

FORTSCHRITTE DER CHEMISCHEN FORSCHUNG

Herausgeber:

A. Davison · M. J. S. Dewar

K. Hafner · E. Heilbronner

U. Hofmann · K. Niedenzu

Kl. Schäfer · G. Wittig

Schriftleitung: F. Boschke

Band 13, Heft 1, Okt. 1966

ANORGANISCHE CHEMIE

Chemie des Neptuniums

Chemie des Plutoniums

Chemie des Phosphins

Chemie des Arsenins

**Isolierte metallorganische
Verbindungen**



Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

<i>C. Keller</i>	Die Chemie des Neptuniums	1
<i>E. Fluck und V. Novobilsky</i>	Die Chemie des Phosphins	125
<i>H. Schmidbaur</i>	Isostere metallorganische Verbindungen	167

In kritischen Übersichten werden in dieser Reihe Stand und Entwicklung aktueller chemischer Forschungsgebiete beschrieben. Sie wendet sich an alle Chemiker in Forschung und Industrie, die am Fortschritt ihrer Wissenschaft teilhaben wollen.

In der Regel werden nur Beiträge veröffentlicht, die ausdrücklich angefordert worden sind. Schriftleitung und Herausgeber sind aber für ergänzende Anregungen und Hinweise jederzeit dankbar. Manuskripte können in den „Fortschritten der chemischen Forschung“ in Deutsch oder Englisch veröffentlicht werden.

Jedes Heft der Reihe ist auch einzeln käuflich.

This series presents critical reviews of the present position and future trends in modern chemical research. It is addressed to all research and industrial chemists who wish to keep abreast of advances in their subject.

As a rule, contributions are specially commissioned. The editors and publishers will, however, always be pleased to receive suggestions and supplementary information. Papers are accepted for „Fortschritte der chemischen Forschung“ in either German or English.

Single issues may be purchased separately.

Herausgeber:

Prof. Dr. *A. Davison*, Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, USA — Prof. Dr. *M. J. S. Dewar*, Department of Chemistry, The University of Texas, Austin, TX 78712, USA — Prof. Dr. *K. Hafner*, Institut für Organische Chemie der TH, 6100 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2 — Prof. Dr. *E. Heilbronner*, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, CH-4000 Basel, Klingelbergstraße 80 — Prof. Dr. *U. Hofmann*, Institut für Anorganische Chemie der Universität, 6900 Heidelberg 1, Tiergartenstraße — Prof. Dr. *K. Niedenzu*, University of Kentucky, College of Arts and Sciences, Department of Chemistry, Lexington, KY 40506, USA — Prof. Dr. *Kl. Schäfer*, Institut für Physikalische Chemie der Universität, 6900 Heidelberg 1, Tiergartenstraße — Prof. Dr. *G. Wittig*, Institut für Organische Chemie der Universität, 6900 Heidelberg 1, Tiergartenstraße.

Schriftleitung:

Dipl.-Chem. *F. Boschke*, Springer-Verlag, 6900 Heidelberg 1, Postfach 1780

SPRINGER-VERLAG

6900 Heidelberg 1 · Postfach 1780
Telefon (06221) 49101 · Telex 04-61723
1000 Berlin 33 · Heidelberger Platz 3
Telefon (0311) 822001 · Telex 01-83319

SPRINGER-VERLAG NEW YORK INC.

New York, N. Y. 10010 · 175, Fifth Avenue
Telefon 673-2660

Die Chemie des Neptuniums

Doz. Dr. C. Keller

Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

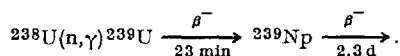
Inhalt

1.	Entdeckung des Neptuniums	2
2.	Natürliches Vorkommen des Neptuniums.....	3
3.	Umgang mit Neptunium, Freigrenzen und maximal zulässige Konzentrationen	4
4.	Physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften des Neptuniums.....	5
4.1.	Isotope und Kerneigenschaften	5
4.2.	Atomgewichte und Elektronenbindungsenergien	12
4.3.	Mößbauerspektroskopie mit ^{237}Np	13
4.3.1.	Eigenschaften des ^{237}Np als Mößbauernuklid	13
4.3.2.	Anwendung der ^{237}Np -Mößbauerspektroskopie	15
4.3.2.1.	Isomerieverschiebung	15
4.3.2.2.	Ladungszustand nach einem α -Zerfall	17
4.3.2.3.	Magnetische und Quadrupolaufspaltung	18
4.3.2.4.	Kernpolarisation	19
5.	Isolierung und Reinigung der wichtigsten Isotope des Neptuniums..	19
5.1.	Gewinnung von ^{239}Np	20
5.2.	Gewinnung von ^{238}Np	21
5.3.	Gewinnung von ^{235}Np	22
5.4.	Gewinnung von ^{237}Np	22
6.	Spektrochemie des Neptuniums	35
6.1.	α - und γ -Spektren	35
6.2.	Absorptions- und Emissionsspektren und ihre Deutung.....	35
6.3.	Absorptionsspektren in wäßriger Lösung	39
6.4.	Farbreaktionen zur Bestimmung des Neptuniums	41
7.	Wertigkeiten, Ionenradien, Elektronenkonfiguration und Ionenspecies des Neptuniums	41
8.	Neptunium-Metall und Legierungen	49
9.	Festkörperchemie des Neptuniums	57
9.1.	Hydride	57
9.2.	Carbide und Silicide	57
9.3.	Nitride und Phosphide	58
9.4.	Oxide.....	59
9.4.1.	Binäre Oxide des Neptuniums	59

9.4.2.	Neptunium(IV)-peroxid	60
9.4.3.	Ternäre und polynäre Oxide des Neptuniums	61
9.5.	Sulfide	67
9.6.	Halogenide	67
9.6.1.	Binäre Fluoride des Neptuniums	67
9.6.2.	Polynäre Fluoride des Neptuniums	75
9.6.3.	Chloride, Bromide und Jodide des Neptuniums.....	77
9.7.	Nitrate und Phosphate.....	79
9.8.	Carbonate und Oxalate	80
10.	Metallorganische Verbindungen und Alkoholate	80
11.	Chemie des Neptuniums in wäßriger Lösung	81
11.1.	Komplexchemie des Neptuniums	81
11.1.1.	Kationenkomplexe	81
11.1.2.	Komplexe mit anorganischen Liganden	83
11.1.3.	Hydrolyse	85
11.1.4.	Komplexe und Chelate mit organischen Liganden	86
11.2.	Oxydations-Reduktions-Potentiale	94
11.3.	Oxydations-Reduktions-Reaktionen	97
11.4.	Disproportionierungsreaktionen	105
12.	Analytische Chemie des Neptuniums	106
12.1.	Ionenaustauschverhalten	106
12.2.	Extraktion	108
12.3.	Extraktionschromatographie und Papierchromatographie.....	110
12.4.	Quantitative Bestimmung	112
13.	Literatur	113

1. Entdeckung des Neptuniums

Im Jahre 1940 beobachteten *McMillan* und *Abelson*, daß beim Beschuß von Uran mit Neutronen die Mehrzahl der Spaltprodukte der ^{235}U -Spaltung durch den Rückstoß aus einer dünnen Uranfolie herausgeschlagen wurden, daß jedoch zwei radioaktive Atomarten mit Halbwertszeiten von 23 min bzw. 2,3 d zurückblieben ¹⁾. Die 23-min-Aktivität wurde als ^{239}U erkannt. *McMillan* und *Abelson* konnten nun zeigen, daß die 2,3-d-Aktivität nicht einem Selten-Erd-Nuklid zukommt — wie man früher annahm —, sondern einem Isotop des *Elements 93*. Das erste Transuranelement wurde nach der Reihenfolge der äußeren Planeten unseres Sonnensystems Neptunium (Abkürzung Np) genannt und für seine Bildung folgende Reaktionen angenommen:



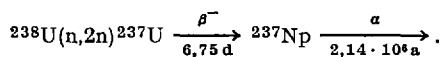
Der Zerfall des ^{239}Np in das Isotop ^{239}Pu des 2. Transuranelements Plutonium konnte von *McMillan* und *Abelson* wegen des ungünstigen Aktivitätsverhältnisses $^{239}\text{Np}:^{239}\text{Pu}$ von ca. $4 \cdot 10^6:1$ allerdings nicht nachgewiesen werden. Bei den ersten chemischen Untersuchungen über das Neptunium fanden *McMillan* und *Abelson*, daß in wäßriger Lösung zumindest zwei Oxydationsstufen existieren, von denen die höhere nicht mit LaF_3 ausfällt und Eigenschaften zeigt, die denen des Urans sehr ähnlich sind.

Unabhängig und ohne die Entdeckung der Amerikaner zu kennen, fand *Starke* am Kaiser Wilhelm-Institut in Berlin kurze Zeit später ebenfalls das ^{239}Np ²⁾. Durch Neutronenbestrahlung von Uranyldibenzoyl-aceton trennte er über eine Szilard-Chalmers-Reaktion ^{239}U in etwa 10^5 facher Anreicherung ab. Beim Zerfall des ^{239}U beobachtete *Starke* eine 2,4-d-Aktivität, die er dem Isotop des Elements 93 mit der Massenzahl 239 zuschrieb.

2. Natürliches Vorkommen des Neptuniums

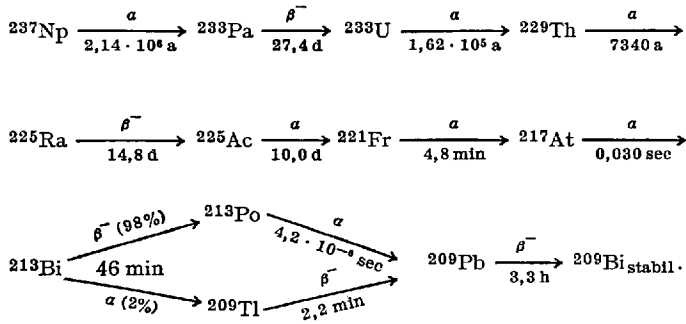
Die Halbwertszeit selbst des längstlebigen Neptuniumisotops ^{237}Np mit $2,14 \cdot 10^6$ a ist im Vergleich zum Alter der Erde mit ca. fünf Milliarden Jahren zu kurz, als daß es noch primordial vorkommen könnte. Es gehört somit zu der Klasse von Radionukliden, für die *Kohmann* ³⁾ den Begriff „*Extinct Natural Radioactivity*“ geprägt hat. Zu dieser Klasse sind z. B. auch noch $^{244}\text{Pu}(t_{1/2} = 8,18 \cdot 10^7\text{a})$ und $^{247}\text{Cm}(t_{1/2} = 1,64 \cdot 10^7\text{a})$ zu zählen.

In den Abfallaugen von Kongo-Pechblende fanden *Peppard* et al. ⁴⁾ neben Spuren $\text{Pu}(^{239}\text{Pu}:^{238}\text{U} \approx 10^{-10}:1)$ auch geringste Mengen ^{237}Np ($^{237}\text{Np}:^{238}\text{U} \approx 1,8 \cdot 10^{-12}:1$) und dessen Zerfallsprodukt ^{233}Pa . Dieses ^{237}Np entsteht mit den schnellen Neutronen der ^{238}U -Spontanspaltung über einen (n,2n)-Prozeß aus ^{238}U :



Da der Anteil der Spontanspaltneutronen mit der für die (n,2n)-Reaktion notwendigen Energie von mindestens ca. 6 MeV gering ist, ist der niedrige ^{237}Np -Gehalt in Uranmineralien nicht überraschend. Das Verhältnis $\sigma_{(\text{n},2\text{n})}:\sigma_{(\text{n},\gamma)}$ wurde für die Kongo-Pechblende zu $1,3 \cdot 10^{-3}$ berechnet. Da auch das in Uranerzen aufgefundene ^{239}Pu aus ^{238}U entsteht, ist zu folgern, daß in diesen Erzen ebenfalls ^{239}Np ($^{239}\text{Np}:\text{U} < 10^{-16}:1$) enthalten sein muß.

^{237}Np ist das Anfangsglied der wegen der im Vergleich zum Erdalter kurzen Halbwertszeit ausgestorbenen, bereits 1923 von A. S. Russel ⁵⁾ vorhergesagten $(4n+1)$ -Zerfallsreihe:



3. Umgang mit Neptunium, Freigrenzen und maximal zulässige Konzentrationen

Obgleich heute schon kg-Mengen des langlebigen ^{237}Np vorhanden sind, ist die Chemie des Neptuniums nur sehr lückenhaft bekannt, was z. B. auch die erst vor kurzer Zeit gefundene Wertigkeitsstufe Np(VII) aufzeigt. Dies dürfte weitgehend dadurch begründet sein, daß — um eine Kontamination des Arbeitsplatzes und eine Inkorporation zu vermeiden — mit wägbaren Mengen Neptunium nur in absolut dichten Handschuhkästen („Glove-Boxen“) gearbeitet werden darf, die gegen die äußere Umgebung einen Unterdruck von etwa 10–30 mm Wassersäule aufweisen müssen. Trotz einer Halbwertszeit von $2,14 \cdot 10^6 \text{ a}$ ist die spezifische Aktivität des ^{237}Np noch etwa 2000 mal höher als diejenige des natürlichen Urans. Durch den damit bedingten größeren Arbeitsaufwand und die notwendige Strahlenschutzüberwachung ist der Umgang mit Neptunium — wie mit allen Transuranelementen — nur an wenigen Instituten bzw. Institutionen möglich. Allein mit Tracermengen (z. B. $< 1 \text{ mCi}$) der kürzerlebigen Neptuniumisotope oder mit ^{237}Np in Lösung mit Mengen bis zu etwa 10–20 mg kann ein Arbeiten in gut belüfteten Abzügen gestattet werden, falls besondere Vorsichtsmaßnahmen (Tragen von Handschuhen, Schutzbrille; Auslegen des Abzugs mit Folie oder Zellstoff etc.) ergriffen werden. Trockene, pulverförmige Np-Präparate dürfen aber auch im $< 10 \text{ mg}$ -Maßstab nur in Handschuhkästen gehandhabt werden.

Die Freigrenzen nach der 1. Strahlenschutzverordnung der Bundesrepublik Deutschland vom 30. Juni 1960 betragen

für ^{237}Np : 0,1 μCi , d.h. etwa 0,15 mg und
für ^{239}Np : 10 μCi .

Die maximal zulässigen Konzentrationen — berechnet für eine Arbeitszeit von 40 h/Woche — sind:

für ^{237}Np : in Wasser: $3 \cdot 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$,
in Luft: $10^{-12} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$,
für ^{239}Np : in Wasser: $1 \cdot 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$,
in Luft: $2 \cdot 10^{-7} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$.

Bei einer Inkorporation von ^{237}Np lagern sich etwa 85% in den Knochen, 5% in der Niere und 7% in der Leber ab; die maximal zulässige Konzentration für die Knochen beträgt 0,06 $\mu\text{Ci} \approx 0,09 \text{ mg } ^{237}\text{Np}$. Das kritische Organ für ^{239}Np ist der Magen-Darm-Trakt; die maximal zulässige Menge für die Knochen ist hier 30 $\mu\text{Ci } ^{239}\text{Np}$. Zur beschleunigten Dekorporation von inkorporiertem ^{237}Np hat sich Diäthylentriaminopentaessigsäure (H_5DTPA) als besonders wirkungsvoll erwiesen ⁶⁾.

4. Physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften des Neptuniums

4.1. Isotope und Kerneigenschaften

Die heute bekannten Isotope des Neptuniums sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Man erhält die leichten Isotope mit den Massenzahlen 229—236 nur über Kernreaktionen mit beschleunigten Projektilen, am bequemsten durch Beschuß von $^{233}\text{—}^{238}\text{U}$ mit Protonen oder Deuteronen über (p, xn)- bzw. (d, xn)-Reaktionen. Tabelle 2 enthält eine Übersicht über die maximalen Wirkungsquerschnitte und die dazugehörigen Projektilenergien für derartige Reaktionen. Von besonderem theoretischen Interesse ist das aus einem angeregten Kernzustand durch Spontanspaltung zerfallende $^{228\text{m}}\text{Np}$ ^{20, 21)}. Es entsteht z.B. durch Beschuß von ^{209}Bi mit ^{22}Ne -Ionen. Außer dem $^{228\text{m}}\text{Np}$ kennt man nur noch sechs Americiumisotope und ein Californiumisotop, die ebenfalls von einem angeregten Zustand direkt durch Spontanspaltung zerfallen. Beschießt man ^{238}U mit Deuteronen, so erhält man über die ($d, 4n$)-Reaktion sowohl $^{236\text{g}}\text{Np}$ und $^{236\text{m}}\text{Np}$ ^{21a)}, das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte $\sigma(^{236\text{g}}\text{Np})/\sigma(^{236\text{m}}\text{Np})$ nimmt im Bereich 21,6 MeV—26,7 MeV mit der Deuteronenenergie von 0,37 auf 1,00 zu, was durch eine Zunahme des vom Deuteron „eingebrachten“ Spinnmoments $\hbar/2\pi$ erklärt wird.

Die Np-Isotope mit den Massenzahlen 237, 239 und 240 entstehen beim β -Zerfall der isobaren Uranisotope, ^{237}Np und ^{239}Np auch beim α -Zerfall der leicht zugänglichen Americiumisotope ^{241}Am und ^{243}Am .

Tabelle 1. *Isotope des Neptuniums*

Massen- zahl	Halbwerts- zeit	Zerfall	Energie emittierter Teilchen [MeV]	Wichtigste Bildungsart
228 ^m	60 sec	sf		$^{209}\text{Bi} + ^{22}\text{Ne}$
229	4,0 min	α ($> 0,5$) ε ($< 0,5$)	$E_\alpha = 6,66$	^{233}U ($p, 5n$)
230	4,6 min	ε (0,97) α (0,03)	$E_\alpha = 6,89$	^{233}U ($p, 4n$)
231	50 min	ε ($\sim 0,99$) α ($\sim 0,01$)	$E_\alpha = 6,28$	^{235}U ($d, 6n$)
232	13 min	ε		^{235}U ($d, 5n$)
233	35 min	ε α ($7 \cdot 10^{-6}$)	$E_\alpha = 5,53$	^{233}U ($d, 2n$) ^{234}U ($d, 3n$)
234	4,40 d	ε α ($< 10^{-3}$) β^+ ($4,6 \cdot 10^{-4}$)	$E_{\beta^+} = 0,8$	^{235}U ($d, 3n$)
235	410 d	ε α ($\sim 10^{-5}$)	$E_\alpha = 5,015$ (83%) 4,925 (12%) 5,095 (4%) 4,864 (1%)	^{235}U ($d, 2n$)
236 ^m	22 h	ε (0,48) β^- (0,52)	$E_{\beta^-} = 0,518$ (60%) 0,36 (40%)	^{235}U (d, n)
236	> 5000 a	β^-		^{238}U ($d, 4n$)
237	$2,14 \cdot 10^6$ a	α sf ($5 \cdot 10^{-11}$)	$E_\alpha = 4,786$ (42%) 4,769 (28%) 4,764 (5%) 4,661 (5,5%) 4,636 (6%)	^{238}U ($n, 2n$) ^{235}U (n, γ) ²
238	2,12 d	β^-	$E_{\beta^-} = 1,25$ (45%) 0,26 (54%) $E_\gamma = 1,027$ (29%) 0,985 (26%)	^{237}Np (n, γ)
239	2,35 d	β^- sf ($< 8 \cdot 10^{-13}$)	$E_{\beta^-} = 0,713$ (7%) 0,437 (48%) 0,393 (13%) 0,332 (28%) $E_\gamma = 0,278$ (13%) 0,228 (12%) 0,106 (21%)	^{238}U (n, γ) $^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta^-}$
240 ^m	7,5 min	β^-	$E_{\beta^-} = 2,18$ (52%) 1,60 (31%)	$^{240}\text{U} \xrightarrow{\beta^-}$
240	67 min	β^-	$E_{\beta^-} = 0,89$ (100%)	^{238}U (α, pn)
241	16 min	β^-	$E_{\beta^-} = 1,36$	^{238}U (α, p)

Tabelle 2. Wirkungsquerschnitte für die Erzeugung von Isotopen des Neptuniums durch Protonen-, Deuteronen- oder α -Teilchen-Beschuß (ergänzt nach ¹⁰⁾)

Erzeugtes Isotop	Kernreaktion	$\sigma_{\max}$ [mb] bei E [MeV]	Lit.
229	$^{233}\text{U} (p, 5n)$	43	7)
230	$^{233}\text{U} (p, 4n)$	33	7)
232	$^{233}\text{U} (d, 3n)$	15; 19–23	8)
233	$^{233}\text{U} (d, 2n)$	16; 11–14	8)
	$^{234}\text{U} (d, 3n)$	19; 17–20	9)
	$^{235}\text{U} (d, 4n)$	4,2 ¹⁾ ; > 24	9)
	$^{233}\text{U} (\alpha, p3n)$	1,5 ¹⁾ ; > 48	10)
234	$^{233}\text{U} (d, n)$	13; 17–24	8)
	$^{234}\text{U} (d, 2n)$	31; 12–18	9)
	$^{235}\text{U} (d, 3n)$	26; 18–22	9)
	$^{236}\text{U} (d, 4n)$	11,8 ¹⁾ ; > 24	9)
	$^{239}\text{Pu} (d, \alpha 3n)$	< 0,5; > 21	8)
	$^{233}\text{U} (\alpha, p2n)$	20 ¹⁾ ; > 48	10)
235	$^{234}\text{U} (d, n)$	13; 17–24	9)
	$^{235}\text{U} (d, 2n)$	19; 11–14	9)
	$^{236}\text{U} (d, 3n)$	56; 16–21	9)
	$^{233}\text{U} (\alpha, pn)$	20 ¹⁾ ; > 48	10)
236 ^m	$^{238}\text{U} (p, 3n)$	1,7; 340	11)
	$^{233}\text{U} (d, \gamma)$	13 ¹⁾ ; 17–24	9)
	$^{235}\text{U} (d, n)$	6,7 ¹⁾ ; > 24	9)
	$^{236}\text{U} (d, 2n)$	44 ¹⁾ ; 10–14	9)
	$^{238}\text{U} (d, 4n)$	0,05; > 14	9)
	$^{237}\text{Np} (d, t)$	40; 16–24	12)
	$^{238}\text{Pu} (d, \alpha)$	5,5; 20	13)
	$^{239}\text{Pu} (d, \alpha n)$	0,35 ¹⁾ ; > 21	8)
	$^{233}\text{U} (\alpha, p)$	0,6; 30–48	10)
	$^{235}\text{U} (\alpha, p2n)$	11 ¹⁾ ; > 48	10)
	$^{237}\text{Np} (\alpha, \alpha n)$	22 ¹⁾ ; 46	8)
238	$^{238}\text{U} (p, n)$	4; 14	14)
	$^{238}\text{U} (p, n)$	1,7; 340	11)
	$^{236}\text{U} (d, \gamma)$	1,4; 17–24	9)
	$^{238}\text{U} (d, 2n)$	48–69; 10–23	9,15,16)
238	$^{237}\text{Np} (d, p)$	150; 16–22	12)
	$^{239}\text{Pu} (d, t)$	0,81 ¹⁾ ; > 21	8)
	$^{236}\text{U} (\alpha, p)$	2; 32–42	10)
	$^{238}\text{U} (\alpha, p3n)$	5 ¹⁾ ; > 48	17)
239	$^{238}\text{U} (d, n) + (d, p)$	178; 13–21	9)
	$^{238}\text{U} (\alpha, p2n)$	35 ¹⁾ ; > 48	10)
	$^{238}\text{U} (\alpha, t)$	2,6 ²⁾ ; > 48	18)
240	$^{238}\text{U} (d, \gamma)$	1,6; 13–23	9)
	$^{238}\text{U} (\alpha, pn)$	6 ³⁾ ; 35–45	10)

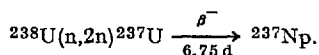
1) Höchster gemessener Wert, nicht maximaler Wirkungsquerschnitt.

2) Für dickes Target integriert in Einheiten von [mb · mm].

3) Nur für 67 min ^{240}Np .

Zur Darstellung von ^{238}Np bestrahlt man vorteilhaft ^{237}Np mit Reaktor-neutronen. Wegen der kurzen Halbwertszeit von ^{239}Np baut sich in Kernreaktoren aus ^{238}U nur eine kleine Gleichgewichtskonzentration dieses Nuklids auf, so daß der Neutroneneinfang in ^{239}Np praktisch zu vernachlässigen ist. Dies gilt jedoch nicht für Hochflußreaktoren, bei denen ein merklicher Anteil des ^{239}Np über die Reaktion $^{239}\text{Np}(n,\gamma)^{240}\text{Np} \xrightarrow{\beta^-} ^{240}\text{Pu}$ weggefangen wird. Bei einem Neutronenfluß von $4 \cdot 10^{14} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ wird etwa 1% des gesamten Plutoniums über diesen Prozeß aufgebaut ²²⁾.

Das schwerste Neptuniumisotop ^{241}Np ist bisher nur über die $^{238}\text{U}(\alpha,p)^{241}\text{Np}$ -Reaktion dargestellt worden ^{23,24)}. Von den leicht zugänglichen Neptuniumisotopen besitzt allein ^{237}Np eine für das Arbeiten mit wägbaren Mengen genügend lange Halbwertszeit. Das langlebige Isomer des ^{236}Np kann nur über Reaktionen mit beschleunigten Projektilen erhalten und daher nicht in makroskopischen Mengen gewonnen werden. ^{237}Np wurde erstmals 1942 von *Wahl* und *Seaborg* ²⁵⁾ durch Neutronenbeschuß von Uran dargestellt:



Die ersten wägbaren Mengen ^{237}Np (ca. 45 μg NpO_2) isolierten *Magnusson* und *LaChapelle* im Oktober 1944 ²⁶⁾.

Die verschiedenen Neptuniumisotope zeigen hinsichtlich der β -Instabilität ein normales Verhalten. Die Isotope mit Massenzahlen oberhalb 237 sind instabil gegen β -Zerfall, während die leichteren Isotope überwiegend Elektroneneinfang erleiden. Alle Neptuniumisotope sollten gegen den α -Zerfall instabil sein, allerdings wurde bei ^{238}Np — ^{241}Np wegen der kurzen Halbwertszeit für den β -Zerfall noch kein α -Zerfall beobachtet. Ähnliches gilt für ^{236}Np und die leichteren Neptuniumisotope, bei denen der Elektroneneinfang dominiert. Nur bei den extrem neutronenarmen Isotopen ist die α -Zerfallsenergie so hoch, daß der α -Zerfall überwiegt. ^{234}Np ist das einzige Nuklid mit $Z > 85$, bei dem ein geringer Anteil Positronenzerfall beobachtet wurde (0,046%). Diese Tatsache rührt daher, daß bei den schweren Elementen die Isobarenparabel sehr flach und damit der Energieunterschied zwischen zwei benachbarten Isobaren niedrig ist.

Von den verschiedenen Isotopen des Neptuniums werden nur diejenigen mit ungeraden Neutronenzahlen ^{234}Np , ^{236}Np und ^{238}Np durch thermische Neutronen mit einem Wirkungsquerschnitt von $\sigma_f > 1\text{b}$ gespalten, die beiden wichtigsten u,g-Isotope ^{237}Np und ^{239}Np besitzen ein $\sigma_f < 1\text{b}$ (Tabelle 3). Der Wirkungsquerschnitt für die Spaltung des ^{237}Np nimmt allerdings mit der Energie der Neutronen stark zu ^{32a)} und beträgt für $E_n \approx 1 \text{ MeV}$ schon $\sigma_f \approx 1,3\text{b}$. Die Isobarenspaltausbeute-

Tabelle 3. Wirkungsquerschnitte σ und Resonanzintegrale I für Kernreaktionen einiger Neptuniumisotope mit Neutronen (σ für thermische Neutronen)

Massen	Spaltung [b]		Neutroneneinfang [b]		(n, 2n)-Reaktion [b]
	σ_f	I_f	σ_c	I_c	
234	900	27)			
236	2800	28)			
237	0,019 1,421)	29) 30)	0 31)	169 31)	850 31) 0,00134) 32)
238	2200 16002)	31) 31)	1 31)		1500 31)
239	1	29)		353) (zu ^{240m}Np) 29) 253) (zu ^{240}Np) 29)	

1) Für 3 MeV-Neutronen.

2) Für das Neutronenspektrum eines D_2O -Reaktors bei 80°C .

3) Für „Reaktorneutronen“.

4) Für Neutronen mit dem „Spaltspektrum“.

Tabelle 4. Ausbeute an einigen Nukliden bei der Spaltung von ^{237}Np mit 14,6 MeV-Neutronen

Element	Massen- zahl	Spaltausbeute [%]
Sr	91	2,71 $\pm$ 0,25
Y	93	4,94 $\pm$ 0,25
Zr	97	5,43 $\pm$ 0,49
Mo	99	4,94
Rh	105	3,50 $\pm$ 0,20
Pd	109	1,48 $\pm$ 0,25
Pd	112	1,23 $\pm$ 0,05
Ag	111	1,23 $\pm$ 0,05
Cd	115	1,23 $\pm$ 0,051)
Sb	127	2,52 $\pm$ 0,15
Te	132	4,29 $\pm$ 0,74
I	131	3,55 $\pm$ 0,59
Ba	139	4,84 $\pm$ 0,35
Ba	140	4,89 $\pm$ 0,35
Ce	143	3,60 $\pm$ 0,74
Nd	147	1,73 $\pm$ 0,25
Sm	153	0,32 $\pm$ 0,025
Eu	157	0,094 $\pm$ 0,030
Gd	159	0,069 $\pm$ 0,030

1) Korrigiert für ^{115m}Cd .

kurve der ($^{237}\text{Np} + n$)-Spaltung zeigt noch für 14,6 MeV-Neutronen (aus der D,T-Reaktion) ($\sigma_f = 2,4 \pm 0,2 \text{ b}$ ³³⁾) die typische Kamelhöckerverteilung mit einem Peak: Tal-Verhältnis von 4,4 ³⁴⁾; für die schnellen Neutronen eines Swimmingpoolreaktors ist dieses Verhältnis mit 180 beträchtlich höher, d.h. das Tal der Ausbeutekurve ist tiefer ³⁵⁾. Dies ist zu erwarten, da die mittlere Energie der Spaltneutronen nur bei $\bar{E}_n \approx 1 \text{ MeV}$ liegt. In Tabelle 4 sind die Spaltausbeuten für einige interessante Nuklide der Spaltung von ^{237}Np mit 14,6 MeV-Neutronen enthalten ³⁴⁾. Die mittlere kinetische Energie der Spaltfragmente für die Spaltung von ^{237}Np mit 0,42–1,3 MeV-Neutronen ist unabhängig von der Energie der Neutronen ^{34a)}.

Auch durch beschleunigte α -Teilchen ^{8,36)} und Protonen ³⁷⁾ wird ^{237}Np gespalten. Die Massenausbeutekurven für die Spaltung von ^{237}Np durch beschleunigte α -Teilchen (Abb. 1) zeigen deutlich, daß mit steigender Projektilenergie die symmetrische Spaltung zunimmt ³⁶⁾. Mit der Energie des α -Teilchens steigt auch der absolute Wirkungsquerschnitt für die ^{237}Np -Spaltung (Tabelle 5). Für eine Anregungsenergie des Compoundkerns [^{241}Am]*

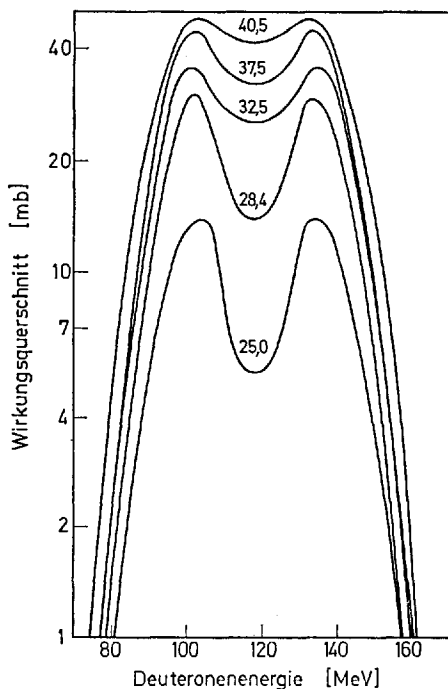
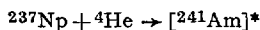


Abb. 1. Massenausbeute für die Spaltung von ^{237}Np durch beschleunigte α -Teilchen (nach ³⁶⁾)

Tabelle 5. Wirkungsquerschnitte für Spaltung σ_f und Spallation σ_{sp} beim Beschuß von ^{237}Np mit beschleunigten α -Teilchen

E_α [MeV]	σ [mb]		
	σ_f	σ_{sp}	σ_t
20,0	10	3	13
25,0	300	15	315
28,4	640	17	657
32,5	890	28	918
37,5	1100	41	1141
40,5	1300	43	1343

von 26,0 MeV beträgt das Verhältnis von Spaltquerschnitt und totalem Absorptionsquerschnitt $\sigma_f/\sigma_t = 0,97$, d.h. von 100 Compoundkernen $[^{241}\text{Am}]^*$ zerfallen 97 durch Spaltung. ^{237}Np erleidet auch durch energiereiche γ -Strahlung Spaltung ^{38). Das Maximum des Wirkungsquerschnitts für die Photospaltung beträgt $\sigma(\gamma, f) = 0,205 \text{ b}$ bei $E_\gamma = 13,0 \text{ MeV}$, das Integral $\int_0^{19 \text{ MeV}} \sigma \cdot dE$ hat den Wert $1,26 \text{ MeV} \cdot \text{barn}$.}

In Abb. 2 sind einige typische Anregungsfunktionen für Deuteronenreaktionen mit ^{237}Np als Targetnuclid aufgeführt ¹²⁾. Die Kurven zeigen die charakteristische Form, die man auch von anderen schweren Ausgangskernen für analoge Reaktionen gewohnt ist.

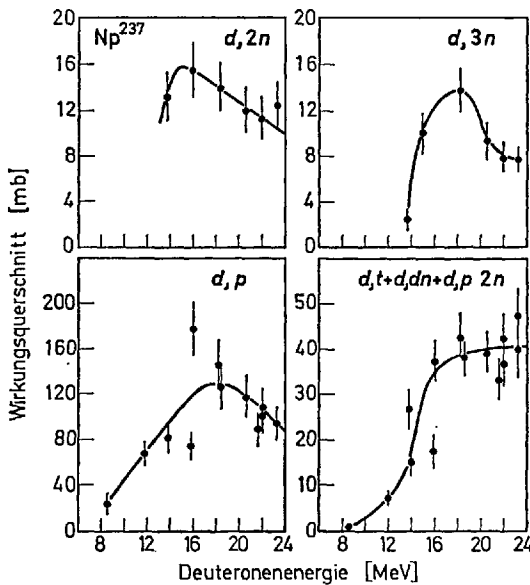


Abb. 2. Anregungsfunktionen für Deuteronenreaktionen mit ^{237}Np (nach ⁸⁾)

Die kohärente Streuamplitude des ^{237}Np , eine für Neutronenbeugungsuntersuchungen an Np-Verbindungen benötigte Größe, beträgt $1,057 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ ³⁹⁾. Die von *Druin* et al. ⁴⁰⁾ neu bestimmte untere Grenze der partiellen Halbwertszeit des ^{237}Np für die Spontanspaltung ist mit $t_{sf} > 10^{18} \text{ a}$ beträchtlich größer als der von *Segré* ⁴¹⁾ früher angenommene Wert von $t_{sf} > 4 \cdot 10^{16} \text{ a}$.

4.2. Atomgewichte und Elektronenbindungsenergien

Die auf ^{12}C bezogenen Atomgewichte der wichtigsten Neptuniumisotope $^{236}\text{--}^{239}\text{Np}$ sind (in atomaren Masseneinheiten AME):

$$^{236}\text{Np}: A = 236,04656 \text{ AME},$$

$$^{237}\text{Np}: A = 237,04803 \text{ AME},$$

$$^{238}\text{Np}: A = 238,05079 \text{ AME},$$

$$^{239}\text{Np}: A = 239,05287 \text{ AME};$$

(1 AME $\triangleq$ 931,478 MeV oder $1,66043 \cdot 10^{-24} \text{ g}$) ⁴²⁾.

Die Bindungsenergien der Hüllelektronen für die *K*-, *L*- und *M*-Schale des Neptuniums betragen ⁴³⁾:

$$E_K = 118,660 \text{ keV};$$

$$E_{L\text{ I}} = 22,414 \text{ keV}; E_{L\text{ II}} = 21,596 \text{ keV}; E_{L\text{ III}} = 17,606 \text{ keV};$$

$$E_{M\text{ I}} = 5,724 \text{ keV}; E_{M\text{ II}} = 5,354 \text{ keV}; E_{M\text{ III}} = 4,422 \text{ keV};$$

$$E_{M\text{ IV}} = 3,847 \text{ keV}; E_{M\text{ V}} = 3,666 \text{ keV}.$$

Daraus ergeben sich für die *K*- und einige *L*-Linien folgende Werte der charakteristischen Röntgenstrahlen:

$$E_{K\alpha_1} = (E_K - E_{L\text{ III}}) = 101,054 \text{ keV}, \quad \lambda = 0,1227 \text{ \AA},$$

$$E_{K\alpha_2} = (E_K - E_{L\text{ II}}) = 97,064 \text{ keV}, \quad \lambda = 0,1277 \text{ \AA},$$

$$E_{L\alpha_1} = (E_{L\text{ III}} - E_{M\text{ V}}) = 13,940 \text{ keV}, \quad \lambda = 0,8894 \text{ \AA},$$

$$E_{L\alpha_2} = (E_{L\text{ III}} - E_{M\text{ IV}}) = 13,759 \text{ keV}, \quad \lambda = 0,9011 \text{ \AA},$$

$$E_{L\beta_1} = (E_{L\text{ II}} - E_{M\text{ IV}}) = 17,749 \text{ keV}, \quad \lambda = 0,6985 \text{ \AA},$$

$$E_{L\beta_2} = (E_{L\text{ III}} - E_{N\text{ V}}) = 16,838 \text{ keV}, \quad \lambda = 0,7363 \text{ \AA},$$

$$E_{L\beta_3} = (E_{L\text{ I}} - E_{M\text{ III}}) = 17,992 \text{ keV}, \quad \lambda = 0,6891 \text{ \AA},$$

$$E_{L\beta_4} = (E_{L\text{ I}} - E_{M\text{ II}}) = 17,060 \text{ keV}, \quad \lambda = 0,7267 \text{ \AA},$$

$$E_{L\beta_5} = (E_{L\text{ III}} - E_{O\text{ IV}}) = 17,498 \text{ keV}, \quad \lambda = 0,7085 \text{ \AA},$$

$$E_{L\beta_6} = (E_{L\text{ III}} - E_{N\text{ I}}) = 16,116 \text{ keV}, \quad \lambda = 0,7693 \text{ \AA},$$

$$E_{L\gamma_1} = (E_{L\text{ II}} - E_{N\text{ IV}}) = 20,784 \text{ keV}, \quad \lambda = 0,5965 \text{ \AA},$$

$$E_{L\gamma_2} = (E_{L\text{ I}} - E_{N\text{ II}}) = 21,096 \text{ keV}, \quad \lambda = 0,5877 \text{ \AA}.$$

4.3. Mößbauerspektroskopie mit ^{237}Np

4.3.1. Eigenschaften des ^{237}Np als Mößbauernuklid

Von den zahlreichen potentiellen Mößbauernukliden der Actinidenelemente wurde bisher nur das ^{237}Np näher untersucht ⁴⁴⁻⁴⁶). Daneben ist nur noch eine Arbeit über ^{231}Pa bekannt ^{46a}). Die Eigenschaften des 59,54 keV- γ -Übergangs sind für die Kernresonanzspektroskopie sehr günstig. Eine Halbwertszeit des angeregten Niveaus von 63 nsec ergibt eine Linienbreite von $2\Gamma = 7 \cdot 10^{-3}$ cm/sec, d.h. ^{237}Np weist eine der schärfsten unter den bisher bekannten Mößbauerlinien auf. Wegen der relativ hohen Rückstoßenergie mit $8 \cdot 10^{-3}$ eV ist aber nur ein geringer Anteil rückstoßfreier γ -Übergänge zu erwarten. Das 59,54 keV-Niveau des ^{237}Np kann über den β -Zerfall von ^{237}U , den α -Zerfall von ^{241}Am und den Elektroneneinfang von ^{237}Pu bevölkert werden (Abb. 3). Dies bedeutet, daß man mit der ^{237}Np -Mößbauerspektroskopie die mit den verschiedenen Zerfallsarten einhergehenden strahlenchemischen und strukturellen Veränderungen untersuchen kann.

Die Aufspaltung des Grundzustands und des 59,54 keV-Niveaus (Spin jeweils $I = 5/2 \hbar$) in einem magnetischen Feld, durch einen axial-symmetrischen elektrischen Feldgradienten und durch ein magnetisches

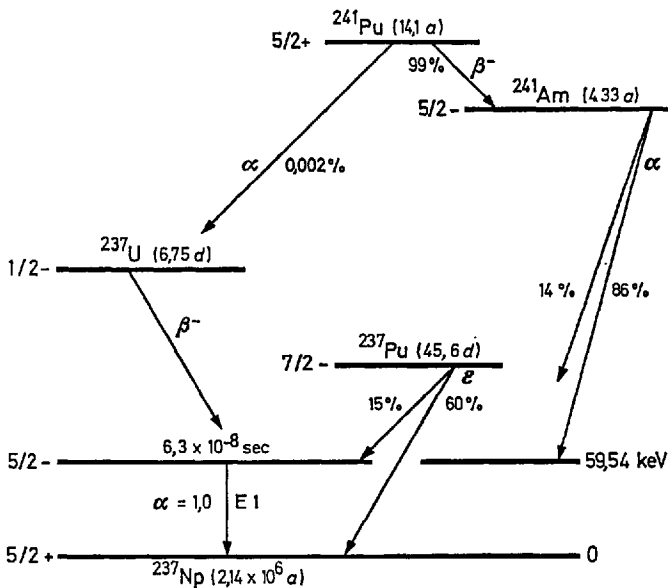


Abb. 3. Radioaktive Zerfälle, die zum 59,54 keV-Niveau des ^{237}Np führen

Feld mit zusätzlichem kleinen elektrischen Feldgradienten ist schematisch in Abb. 4 dargestellt. Die magnetische Aufspaltung führt zu je sechs Unterniveaus mit 16 erlaubten γ -Übergängen. Bei reiner Quadrupolaufspaltung sind insgesamt sieben γ -Übergänge erlaubt.

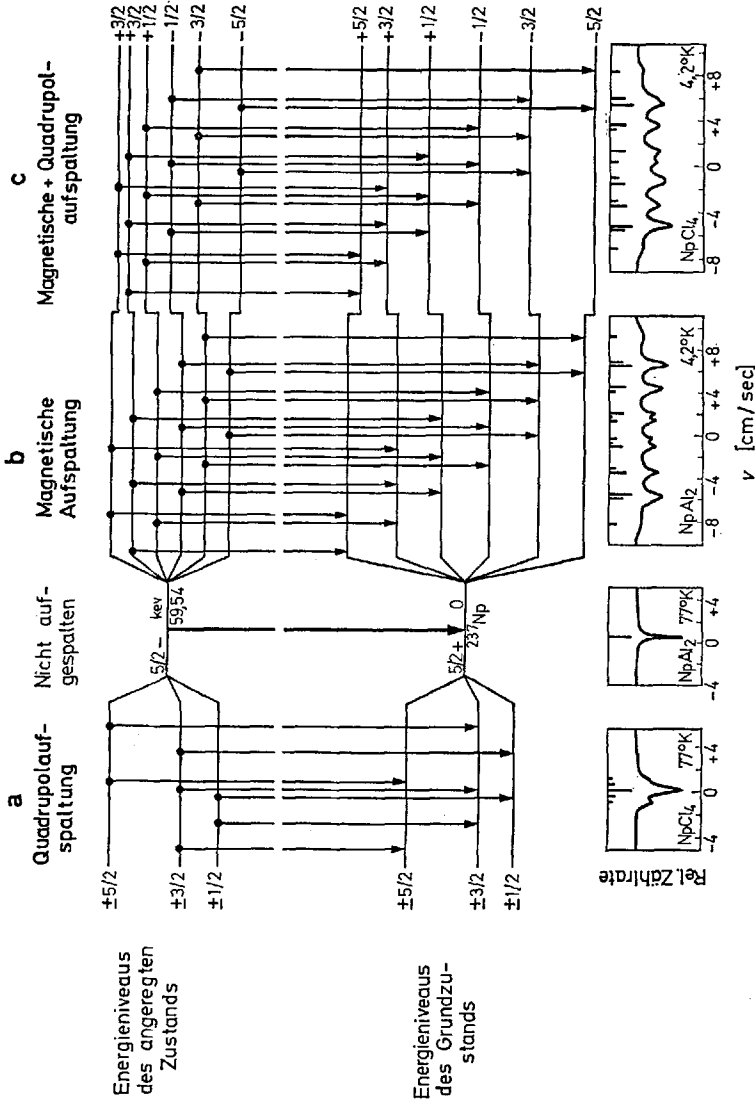


Abb. 4 a—c. Aufspaltung von Grundzustand und 59,54 keV-Niveau des ^{237}Np (nach 50) in einem magnetischen bzw. elektrischen Feld a) bei reiner Quadrupolwechselwirkung; b) bei magnetischer Hyperfeinwechselwirkung ohne und c) mit gleichzeitiger Störung durch elektrische Quadrupolwechselwirkung

Als Mößbauer-Quellen verwendet man entweder verdünnte feste Lösungen von $^{237}\text{UO}_2$ in NpO_2 bzw. 5%ige Legierungen von Americium in Thorium. Nachteilig für die ^{237}U -Quelle, die größere rückstoßfreie γ -Emission liefert, ist die kurze Halbwertszeit des ^{237}U mit 6,7 d. Wegen des beim Zerfall von ^{237}U emittierten komplexen γ -Spektrums benötigt man für die $^{237}\text{U}/\text{NpO}_2$ -Quelle hochauflösende γ -Detektoren. Mit NpO_2 als Absorber erhält man bei 4,2 °K eine Resonanzlinie mit 0,6 cm/sec Halbwertsbreite. Die $^{241}\text{Am}/\text{Th}$ -Quelle besitzt — mit NpAl_2 bei 78 °K als Absorber — die schmalste, bisher beobachtete ^{237}Np -Resonanzlinie mit 0,11 cm/sec Halbwertsbreite, das ist etwa die 15fache natürliche Linienbreite ⁴⁷⁾. Trotz dieser — im Vergleich zu z. B. ^{57}Fe oder ^{119}Sn — ungewöhnlich breiten Resonanzlinien sind die Hyperfeinwechselwirkungen gut zu beobachten, da sie sich über einen Bereich von ca. 150facher Resonanzbreite, d. h. mindestens zwei Größenordnungen mehr als bei ^{57}Fe und ^{119}Sn , erstrecken. Als Absorber werden überwiegend NpO_2 oder die kubische Lavesphase NpAl_2 benutzt. NpAl_2 eignet sich wegen seiner rein magnetischen Aufspaltung bei 4,2 °K besonders als Eichstandard.

4.3.2. Anwendung der ^{237}Np -Mößbauerspektroskopie

4.3.2.1. Isomerieverschiebung

Die bei ^{237}Np gefundenen Isomerieverschiebungen sind die größten, die je in der Mößbauerspektroskopie beobachtet wurden. Sie reichen von etwa -5 cm/sec bis zu $+5$ cm/sec, wobei den einzelnen Wertigkeitsstufen des Neptuniums charakteristische und eindeutig abgegrenzte Werte zukommen (Abb. 5). Die Isomerieverschiebung nimmt kontinuierlich zu mit abnehmender Wertigkeit des Neptuniums von $+6$ bis $+3$ (für Np(VII) liegen noch keine Mößbaueruntersuchungen vor). Der Einbau eines 5f-Elektrons führt im Mittel zu einer Isomerieverschiebung von $+2,7$ cm/sec. Abb. 6 zeigt die experimentell erhaltenen Mößbauerspektren je einer Verbindung des drei- bis sechswertigen Neptuniums ⁴⁷⁾.

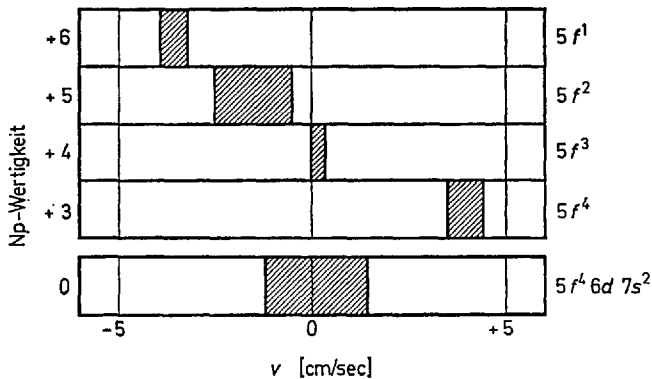


Abb. 5. Isomerieverschiebungen der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Neptuniums, bezogen auf NpO_2 (nach ⁴⁴⁾)

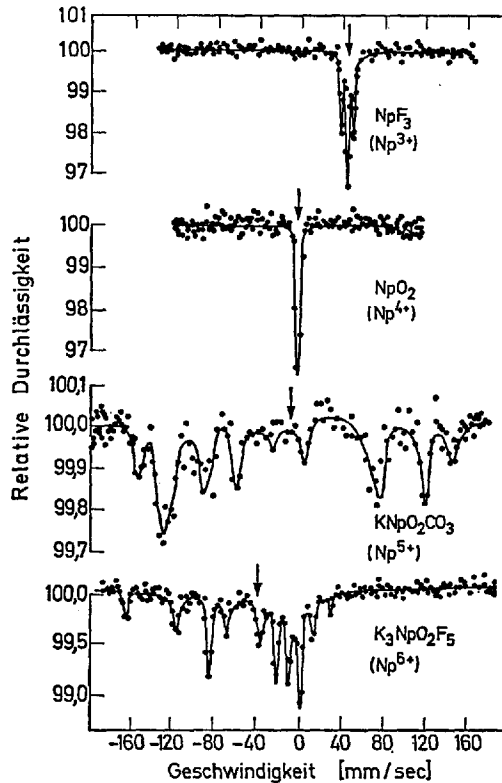


Abb. 6. Mößbauerspektren einiger Verbindungen des drei- bis sechswertigen Neptuniums [Quelle ist Am(Th); Quelle und Absorber besitzen eine Temperatur von 4,2 °K] (nach ⁴⁷⁾)

Die aus diesen Spektren ermittelten Daten sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Aus den Ergebnissen der Mößbauerspektroskopie ist zu schließen, daß mit steigender Zahl der 5f-Elektronen die Dichte der s-Elektronen — hauptsächlich der 6s-Elektronen — am Kern abnimmt. Eine weitere Folgerung ist, daß der ²³⁷Np-Kern im angeregten Zustand weniger deformiert ist als im Grundzustand ⁴⁸⁾.

Aus der für jede Wertigkeitsstufe charakteristischen Isomerieverschiebung ergeben sich einige bemerkenswerte Schlußfolgerungen zur Chemie des Neptuniums:

Np₂S₃ zeigt eine für dreiwertiges Neptunium typische Isomerieverschiebung, d.h. Np₂S₃ ist wie Pu₂S₃ eine ionische und nicht wie U₂S₃ eine halbmimetallische Verbindung;

Np_3O_8 zeigt die Isomerieverschiebungen von fünf- und sechswertigem Neptunium und enthält daher wie U_3O_8 kein vierwertiges Actinid;

die beiden kristallographisch verschiedenen Metallagen im Gitter des α -Np verursachen trotz gleicher Wertigkeit eine unterschiedliche Isomerieverschiebung von 0,26 cm/sec. Die Quadrupolhyperfeinaufspaltung der beiden Np-Lagen unterscheidet sich allerdings bedeutend mehr.

Tabelle 6. *Parameter der Hyperfeinwechselwirkung für verschiedene Np-Verbindungen bei 4,2 °K relativ zu NpO_2 als Absorber*

Verbindung	Wertigkeit	Isomerieverschiebung [mm/sec]	Magn. Kopplungskonstante gH	Elektr. Quadrupolkopplungskonstante $e^2 \cdot q \cdot Q/4I$ (2I-1)	Asymmetriever- schiebung
NpF_3	+3	$41,0 \pm 0,5$	—	$0,55 \pm 0,03$	—
NpO_2	+4	0	$0,7 \pm 0,2$	—	—
$\text{NpO}_2\text{HC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	+5	$-17 \pm 1,0$	$115,2 \pm 0,5$	$2,8 \pm 0,2$	—
KNpO_2CO_3	+5	$-12 \pm 1,0$	$108,8 \pm 1,0$	$-3,1 \pm 0,5$	—
$\text{K}_3\text{NpO}_2\text{F}_5$	+6	$-46 \pm 2,0$	$39,6 \pm 1,0$	$5,0 \pm 1,0$	0,15
$\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot aq$	+6	$-36 \pm 2,0$	$46,0 \pm 2,0$	$1,8 \pm 1,0$	—
NpAl_2		$6,3 \pm 0,5$	$54,0 \pm 0,5$	—	—
NpC		$-12 \pm 1,0$	$84,0 \pm 0,5$	—	—

4.3.2.2. Ladungszustand nach einem α -Zerfall

Einige ^{241}Am -Quellen liefern Mößbauerspektren mit mehreren Linien, wenn gegen NpO_2 als Absorber gemessen wird. Die einzelnen Spektrallinien sind verschiedenen Wertigkeitsstufen des ^{237}Np -Rückstoßatoms etwa $6,3 \cdot 10^{-8}$ sec nach dem α -Zerfall des ^{241}Am zuzuordnen. Die beobachtete Wertigkeit des Neptuniums nach dem α -Zerfall des Mutternuklids ^{241}Am hängt von mehreren Faktoren ab:

- a) der ursprünglichen Wertigkeit des Americiums,
- b) der Wertigkeit des Wirtsgitters und
- c) der Temperatur.

Charakteristische Beispiele dafür sind (Abb. 7):

Für $^{241}\text{AmF}_3$ als Quelle erhält man bei 4,2 °K ein für dreiwertiges Neptunium typisches Mößbauerspektrum. Bei 77 °K erscheint aber noch eine neue schwache Resonanzlinie, die dem vierwertigen Neptunium entspricht, d.h. ein Teil des Neptuniums liegt nach dem α -Zerfall des ^{241}Am in AmF_3 als Np(IV) vor.

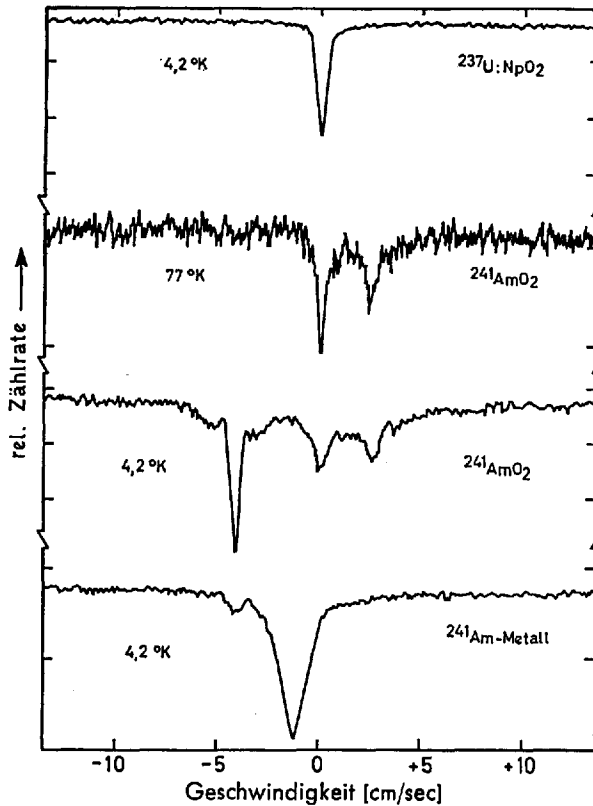


Abb. 7. Mößbauerspektren von ^{237}Np nach α -Zerfall von ^{241}Am -Verbindungen

Wird $^{241}\text{AmO}_2$ als Quelle benutzt, so zeigt das Mößbauerspektrum bei 77°K neben Np(III) überwiegend vierwertiges Neptunium an. Bei $4,2^\circ\text{K}$ wird weiterhin eine neue, stärkere, für fünfwertiges Neptunium typische Resonanz beobachtet. Bei $^{237}\text{U}/\text{NpO}_2$ als Quelle findet man auch bei $4,2^\circ\text{K}$ nur die typische Resonanzlinie des vierwertigen Neptuniums.

Die Wertigkeit des Wirtsgitters übt somit einen stabilisierenden Einfluß auf die des ^{237}Np -Rückstoßatoms aus, wie die verschiedene Wertigkeit des Neptuniums nach dem α -Zerfall von ^{241}Am in AmF_3 bzw. AmO_2 anzeigt.

4.3.2.3. Magnetische und Quadrupolaufspaltung

Bei 77°K zeigt NpAl_2 eine einzige Resonanzlinie, während NpCl_4 ein symmetrisches, schlecht aufgelöstes Spektrum liefert, welches das Er-

gebnis einer reinen Quadrupolaufspaltung in einem axialsymmetrischen Feld ist. Aus diesen Werten läßt sich für das Quadrupolmoment des 59,54 keV-Niveaus und des Grundzustands ein Verhältnis von $\kappa = 1,0 \pm 0,1$ berechnen, was mit den Ergebnissen aus anderen Messungen übereinstimmt ⁴⁹⁾.

Bei 4,2 °K sind die Mößbauerspektren von NpAl_2 und NpCl_4 bedeutend komplizierter. Während das Spektrum von NpAl_2 einer reinen magnetischen Hyperfeinaufspaltung entspricht, wird für NpCl_4 die magnetische Wechselwirkung durch eine elektrische Quadrupolwechselwirkung gestört. Das Verhältnis des magnetischen Moments des 59,54 keV-Niveaus und des Grundzustands von ^{237}Np ergibt sich daraus zu $q = +0,537 \pm 0,005$. Da für das 59,54 keV-Niveau ein magnetisches Moment von $\mu_1 \approx 1,5$ Kernmagnetonen (μ_B) angenommen werden kann, berechnet sich für den Grundzustand $\mu_0 \approx 2,8 \mu_B$; damit ergibt sich aus der Gesamtaufspaltung eine magnetische Feldstärke am ^{237}Np -Kern in NpAl_2 und NpCl_4 von etwa $3 \cdot 10^6$ Oersted ⁵⁰⁾.

4.3.2.4. Kernpolarisation

Verschiedene Verbindungen des Neptuniums zeigen eine so große Hyperfeinaufspaltung, daß die Kernpolarisation schon bei 4,2 °K zu beobachten ist. Diese ist die Folge einer ungleichen Maxwell-Boltzmann-Besetzung der Unterniveaus im Grundzustand und äußert sich in einer Asymmetrie der Hyperfeinaufspaltung.

5. Isolierung und Reinigung der wichtigsten Isotope des Neptuniums

Von den Isotopen des Neptuniums haben — außer ^{237}Np , dem allein technische Bedeutung zukommt — nur ^{235}Np , ^{238}Np und ^{239}Np wissenschaftliches Interesse für Traceruntersuchungen über Neptunium. Neben den kurzlebigen ^{238}Np und ^{239}Np ist dabei das ^{235}Np wegen seiner beträchtlich längeren Halbwertszeit von 410 d von einiger Bedeutung. Nachteilig für ^{235}Np ist jedoch, daß es nicht durch Bestrahlung mit Reaktorneutronen, sondern nur mit Hilfe eines Beschleunigers erzeugt werden kann.

Zur Abtrennung der Neptuniumisotope sind die früher angewandten Fällungsprozesse mit LaF_3 oder BiPO_4 heute nahezu vollständig durch Extraktions- und Ionenaustauschverfahren verdrängt worden. Diese liefern nicht nur ein reineres Produkt, sondern erbringen auch höhere Ausbeuten.

5.1. Gewinnung von ^{239}Np

Zur Gewinnung von ^{239}Np stehen zwei Quellen zur Verfügung:

- a) neutronenbestrahltes Uran und
- b) ^{243}Am , das beim radioaktiven Zerfall ^{239}Np liefert.

Während man im ersten Fall das Neptunium von Uran, Thorium und den Spaltprodukten zu trennen hat, ist im zweiten Fall nur eine Trennung von Americium notwendig.

Zur Abtrennung des ^{239}Np aus bestrahltem Uran — vorzugsweise verwendet man an ^{235}U abgereichertes Uran — existieren zahlreiche Vorschriften.

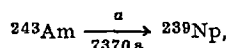
Fällungsreaktionen unter Anwendung des Redoxzyklus $\text{Np(VI)}\text{--}\text{Np(V)}\text{--}\text{Np(IV)}$ liefern zwar ein reines Neptunium, doch sind diese Verfahren langwierig und verlustreich. Besser bewährt haben sich Ionenaustausch- und insbesondere Extraktionsverfahren ^{51–53}. *Zolotov et al.* ^{54,55} verwenden als Extraktionsmittel Diäthyläther. Aus einer schwach sauren (0,2M HNO_3), konzentrierten Calciumnitrat-Lösung (3,5M) extrahieren sie gemeinsam U(VI) und Np(VI) . Die Trennung U/Np erfolgt durch Reduktion des sechswertigen Neptuniums zu vierwertigem Neptunium mit Hydrazin in der Kälte.

Normalerweise wird ein zweiter derartiger Extraktionszyklus angeschlossen. Um extrem reines ^{239}Np zu erhalten, sollte der Extraktion ein Ionenaustauschschritt vorgeschaltet werden ⁵⁶). Dazu wird das bestrahlte Uran in 1M HNO_3 gelöst und die Lösung auf eine Kationenaustauschsäule gegeben. Der Kationenaustauscher^{a)} reduziert Np(VI) zu Np(V) und oxydiert Np(IV) zu Np(V) , so daß sich eine Wertigkeitseinstellung des Neptuniums vor der Trennung erübrigt. Bei der Elution mit 1M HNO_3 erscheint das fünfwertige Neptunium als erster Aktivitätspeak, Uran wird erst viel später eluiert, während Plutonium und die meisten Spaltprodukte auf der Säule fixiert bleiben. Nach der Oxydation des Np(V) zu Np(VI) erfolgt die Feinreinigung über die zuvor erwähnte Ätherextraktion. Durch einen Kunstgriff kann man die Mehrzahl der Spaltprodukte schon vor der eigentlichen Np -Abtrennung entfernen. Dazu nutzt man den Rückstoß der hochenergetischen Spaltfragmente aus, deren Reichweite in U_3O_8 etwa 8 μm beträgt, während ^{239}U und ^{239}Np nur eine vernachlässigbare Reichweite aufweisen. Besitzt das eingesetzte U_3O_8 oder UO_2 einen Durchmesser, der geringer als die Reichweite der Spaltfragmente ist, so werden diese aus dem Oxid herausgeschlagen und können in einer geeigneten Matrix aufgefangen werden. *Zolotov und Alimarin* ⁵⁷) z. B. benutzten ein UO_2 mit $\approx 2 \mu\text{m}$ Teilchendurchmesser, das von einer CaCO_3 -Matrix umgeben war. Dieses Produkt wurde erhalten, indem das UO_2 in einer $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung aufgeschlämmt wurde, aus der man danach CaCO_3 fällte. Nach der Bestrahlung mit Neutronen wurde das CaCO_3 mit Salzsäure aufgelöst, wobei das UO_2 nicht angegriffen wurde. Bei diesem Löseprozeß wurde bereits der größte Teil der Spaltprodukte entfernt.

a) Bei diesen Untersuchungen wurde das russische Fabrikat Cationite CU-2 verwendet. Eine Reduktion des Np(VI) in Tracerkonzentrationen ($< 10^{-8}\text{M}$) ist aber auch durch andere Ionenaustauscher, z. B. Dowex 50, zu beobachten.

Auch die Extraktionschromatographie (reversed phase chromatography) unter Verwendung einer mit Tributylphosphat beladenen Kieselsäure als stationäre und Salpetersäure verschiedener Konzentration als mobile Phase hat sich zur Gewinnung von ^{239}Np in hoher Ausbeute bewährt ⁵⁸⁾. Um reines ^{239}Np zu erhalten, muß man zuvor das radioaktive Jod nach Zusatz von Jodid als Träger durch Abrauchen mit mindestens 4M HNO_3 verflüchtigen.

Bedeutend einfacher ist jedoch die Gewinnung von ^{239}Np aus ^{243}Am :



da man hier nur eine Trennung Np/Am durchzuführen hat. 1 mg ^{243}Am liefert pro Tag etwa 50 μCi ^{239}Np , eine Menge, die für Tracerversuche vollständig ausreicht. Zur Abtrennung des ^{239}Np von Americium benutzt *Sill* die Extraktion des Neptuniums mit 5 Vol.-% Triisooctylamin/Xylol ⁵⁹⁾. Das Trennverfahren kann dabei so durchgeführt werden, daß ^{239}Np durch eine einfache Extraktion laufend aus dem Americium abgemolken werden kann („ ^{239}Np -Kuh“). ^{243}Am wird heute in den USA in kg-Mengen mit einer Isotopenreinheit von 99% durch „Abbrandbestrahlung“ von Plutonium erzeugt. Der größte Teil dieses ^{243}Am wird zwar für den Aufbau von Transcuriumelementen eingesetzt, geringe Mengen (bis 10 mg) sind jedoch von der amerikanischen Atomenergiekommission erhältlich (Preis: 100 US-Dollar/mg + Transport- und Verpackungskosten).

5.2. Gewinnung von ^{238}Np

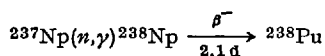
Für Traceruntersuchungen wurde ^{239}Np in den letzten Jahren weitgehend durch ^{238}Np verdrängt. ^{238}Np ist bequem durch Bestrahlung von ^{237}Np zu erhalten, eine zweistündige Bestrahlung von 1 mg ^{237}Np ($\cong 0,71 \mu\text{Ci}$) bei einem Neutronenfluß von $10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ liefert 33 mCi ^{238}Np . Wegen des niedrigen Spaltquerschnittes von ^{237}Np ($\sigma_c/\sigma_f \approx 10^4$) kann es auch schnell und einfach gereinigt werden (wenige Spaltprodukte), wobei das zur Bestrahlung eingesetzte ^{237}Np gleichzeitig als Träger dient. Zur Reinigung wird das bestrahlte $^{237}\text{NpO}_2$ in wenig konzentrierter Perchlorsäure gelöst und aus einer hydrazinhaltigen, etwa 8M salpetersauren Lösung an einem Anionenaustauscher sorbiert. Nach Waschen mit 8M $\text{HNO}_3 + 0,01\text{M HF} + \text{Hydrazin}$ (Entfernung von Thorium und zahlreichen Spaltprodukten) wird das Neptunium mit verdünnter Salpetersäure eluiert ⁶⁰⁾. Eine andere Möglichkeit zur Reinigung des Neptuniums besteht in der Extraktion des vierwertigen Neptuniums mit 0,1M Thenoyltrifluoraceton(HTTA)/Xylol aus schwach saurer Lösung ⁶¹⁾.

5.3. Gewinnung von ^{235}Np

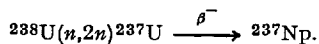
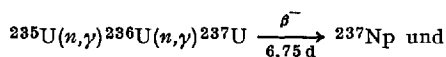
Die Herstellung von ^{235}Np erfolgt vorteilhaft durch Bestrahlung von Uran mit Deuteronen oder Protonen. Unter Benutzung des „Harwell Variable Energy Cyclotron“ erhält man z. B. mit 50 MeV-Protonen über die Reaktion $^{238}\text{U}(p,4n)^{235}\text{Np}$ etwa 110 μCi ^{235}Np pro 100 μAh ⁶²⁾. Zur Reinigung wird das in 12M HNO_3 gelöste U-Target mit 200 mg La^{3+} als Träger versetzt und aus 2M HNO_3 Pu(IV) und Np(IV) mit LaF_3 ausgefällt. Nach Auflösen des Niederschlags in verdünnter Salpetersäure + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ reinigt man das ^{235}Np über eine Anionenaustauschtrennung (Deacidite FF, 50–100 mesh, 4% vernetzt) und eine Trilaurylamin-Extraktion.

5.4. Gewinnung von ^{237}Np

Infolge der immer stärker in den Vordergrund tretenden Verwendung von ^{238}Pu in *Isotopenbatterien* gewinnt die Isolierung von ^{237}Np steigende Bedeutung. ^{237}Np ist nach der Reaktion



das Ausgangsmaterial für ^{238}Pu . Es entsteht in Kernreaktoren nach



In Natururanreaktoren liefert die $(n,2n)$ -Reaktion den größten Teil des ^{237}Np ($\sigma = 13 \text{ mb}$ für die Energieverteilung der Spaltneutronen). Bei sehr hohen integralen Neutronenflüssen ($> 7 \cdot 10^{20} \text{ n/cm}^2$) übertrifft jedoch der Anteil des Neptuniums, der aus ^{235}U entsteht, die aus ^{238}U gebildete Menge (Abb. 8) ⁶³⁾. In Reaktoren mit angereichertem Uran ($> 1\%$ ^{235}U ⁶⁴⁾) dominiert die ^{237}Np -Produktion durch den doppelten Neutroneneinfang in ^{235}U ($\sigma_c(^{235}\text{U}) = 100,5 \text{ b}$; $\sigma_c(^{236}\text{U}) = 6 \text{ b}$; $\sigma_c(^{237}\text{U}) \approx 100 \text{ b}$). Die von verschiedenen Leistungsreaktoren produzierte Menge an Transuranelementen — ohne Plutonium — zeigt Tabelle 7 (ergänzt nach ⁶⁵⁾).

Die immer stärker in den Vordergrund tretende Verwendung von ^{237}Np geht z. B. auch daraus hervor, daß man für 1975 eine Produktion von 300 kg/a und für 1980 eine solche von 1000 kg/a annimmt ⁶⁶⁾. Auch heute (1969) ist ^{237}Np schon in kg-Mengen verfügbar, wobei der größte Teil in den USA gewonnen wird. Für die UdSSR liegen keine Zahlen vor.

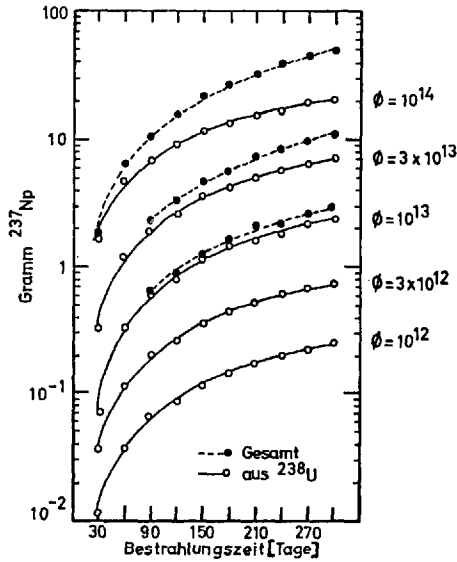


Abb. 8. Aufbau von ^{237}Np in Kernreaktoren
(nach ⁶³⁾)

Tabelle 7. Neptunium-, Americium- und Curium-Gehalte (Gramm pro Tonne Brennstoff) in Leistungsreaktor-Brennstoffen: Yankee-Druckwasserreaktor (USA), Vallecitos-Siedewasserreaktor (USA), Na-1-Schnellbrüter-Projekt (Deutschland) (ref. nach G. Koch, Atompraxis 15, 26 (1969))

	Yankee-Druckwasser- reaktor ²⁾		Vallecitos-Siedewasser- reaktor ³⁾		Na-1-Brut- reaktor ⁴⁾
	Berechnet für 22400 MWd/t	Gemessen für 24300 MWd/t	Berechnet für 16070 MWd/t	Gemessen für 17400 MWd/t	Berechnet für Core, mittlerer Abbrand ca. 85500 MWd/t
Np-237	460	455	123	140	420
Am-241	122	119	43	45	606
Am-243	39	¹⁾	¹⁾	¹⁾	133
Cm-242	1,2	1,0	0,29	0,39	24
Cm-244	7,6	7,9	0,12	0,48	15

¹⁾ Nicht berechnet bzw. gemessen.

²⁾ 691 d nach Abschaltung des Reaktors.

³⁾ 476 d nach Abschaltung des Reaktors.

⁴⁾ Bei Abschaltung des Reaktors.

^{237}Np ist von der amerikanischen Atomenergiebehörde zu einem Preis von 225 US-Dollar/g erhältlich; 1968 betrug der Preis noch 500 Dollar/g.

In Rußland wurde auch schon die direkte Gewinnung von ^{238}Pu aus ^{235}U ohne intermediäre Abtrennung des ^{237}Np diskutiert ⁶⁷⁾. Die optimale Bestrahlungsdosis ist $2 \cdot 10^{22} \text{ n/cm}^2$. Man benötigt hierzu jedoch 100%iges ^{235}U , da sonst — aus ^{238}U — das Pu-Produkt zuviel ^{239}Pu enthalten würde.

Nachdem bis etwa Mitte der fünfziger Jahre nur kleine Mengen ^{237}Np ($< 1 \text{ g}$) isoliert wurden (z.B. ^{68–73)}, stellten *Hindman et al.* ⁷⁴⁾ im Jahre 1955 zum ersten Mal Grammengen des Elements dar. Systematische Studien über die Erzeugung größerer Quantitäten dieses Isotops wurden erstmals von *Nairn* und *Collins* in England ⁷⁵⁾ sowie *Flanary* und *Parker* ⁶³⁾ im Oak Ridge National Laboratory/USA durchgeführt. *Nairn* und *Collins* benutzten als Ausgangsmaterial eine Abfällösung des 2. Uran-Zyklus der Wiederaufbereitungsanlage für bestrahlte Kernbrennstoffe in Windscale, die etwa 1 g Np/15 t Lösung enthielt. Mit zwei hintereinander geschalteten Anionenaustauschkolonnen wurde über eine Sorption des Np(IV) aus $3\text{M HNO}_3 + \text{ca. } 6\text{M NH}_4\text{NO}_3$ und eine Elution mit 0,1M HNO_3 (Fließgeschwindigkeit $0,1 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$) eine $8 \cdot 10^4$ -fache Anreicherung bei einer 95%igen Ausbeute und Dekontaminationsfaktoren von $3,5 \cdot 10^3$ für Uran, 5–100 für Plutonium und $3 \cdot 10^6$ für die β, γ -Aktivität erzielt. Zur weiteren Reinigung wurde Np(IV) mit einer 0,5M Lösung von Thenoyltrifluoracetone(HTTA)/Benzol aus 1M $\text{HNO}_3 + 0,1\text{M Fe(II)-Sulfamat}$ extrahiert und mit 8M HNO_3 reextrahiert. Wegen der begrenzten Löslichkeit des Np(TTA)₄-Chelats in Benzol durfte die organische Phase nicht mehr als 10 mg Np/ml enthalten. Die salpetersaure Rückextraktionslösung wurde direkt auf eine kleine Anionenaustauschsäule gegeben und das fixierte Np(IV) nach Oxydation zu Np(V) eluiert. Zur Abtrennung der restlichen Spuren Plutonium wurde dieses als Pu(IV) mit 0,5M HTTA/Benzol extrahiert. Fünfwertiges Neptunium bleibt in der wäßrigen Phase.

Flanary und *Parker* ⁶³⁾ benutzten zur Gewinnung des Neptuniums als wichtigsten Schritt eine Tributylphosphatextraktion. Zur Verfügung standen drei verschiedene Ausgangsmaterialien:

a) eine hoch radioaktive Abfällösung des Purexprozesses; aus dieser Lösung wurden 40 g Np gewonnen; als erster Schritt wurde Np(VI) mit 30 Vol.-% TBP/Kerosin aus 1,5–2M HNO_3 extrahiert;

b) ein Rückstand des Fluorierungsprozesses mit 0,05–75 g Np/t und

c) eine abgebrannte U–Al-Legierung des Material Testing Reactors, die wegen des hoch angereicherten Urans nur wenig Plutonium enthielt, welches nicht wiedergewonnen werden mußte.

Zur Gewinnung des Neptuniums aus der U–Al-Legierung (Neptex-Prozeß: Neptunium-Extraktion) wurde der Purex-Prozeß so modifiziert, daß Uran und Neptunium (als Np(IV)) aus einer salpetersauren $\text{Al(NO}_3)_3$ -haltigen Lösung mit 2 Vol.-% TBP/Kerosin (Amsco 125–82) extrahiert werden konnten. Vier- und sechswertiges Neptunium werden — ähnlich wie Uran und Plutonium — als $\text{Np(NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ bzw. $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ extrahiert, wie *Dawson* zeigen konnte ⁷⁶⁾. Ein Zusatz von $\text{Fe(NH}_2\text{SO}_3)_2$ verhindert die Extraktion des Plutoniums, da dieses zu Pu(III) reduziert wird. Nach Reextraktion des U + Np erfolgt die Trennung des Neptuniums von Uran im 2. Extraktionszyklus dadurch, daß nach der (U + Np)-Extraktion mit 15 Vol.-% TBP/Kerosin das Neptunium selektiv mit 0,5M HNO_3 reextrahiert und damit vom Uran getrennt wird. Ein genaues Fließschema mit Konzentrationsangaben dieses technisch sehr interessanten Prozesses ist in Abb. 9 aufgeführt.

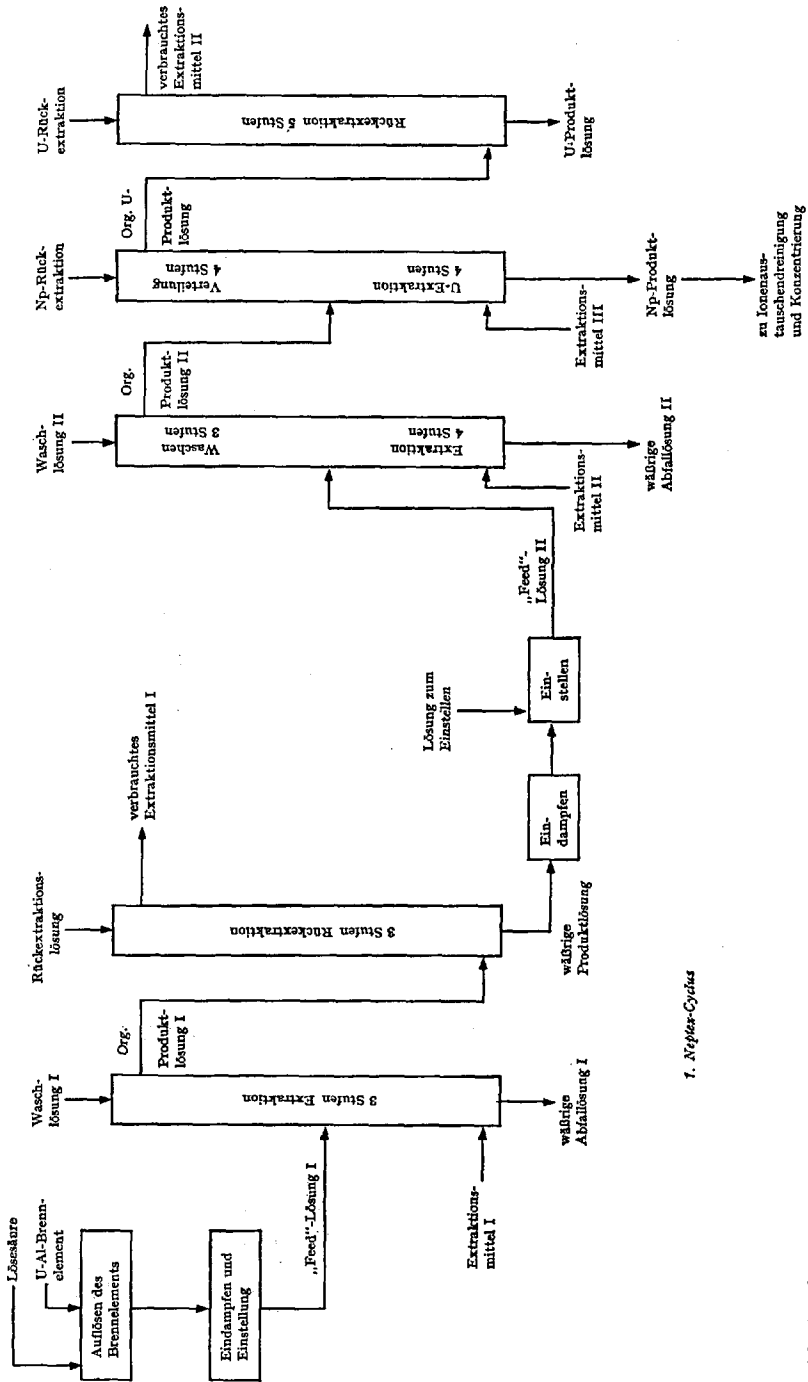


Abb. 9. Fließschema des Neptex-Prozesses (nach 63))

Volumina und Zusammensetzung der Lösungen

1. Neptex-Cyclus

Lösesäure:	8M HNO ₃ ; 0,005M Hg(NO ₃) ₂
„Feed“-Lösung I (1 Vol.):	1,8 M Al ³⁺ ; 0,3–0,4M HNO ₃ ; 0,01M H ₂ C ₂ O ₄ ; 0,01M Fe(NH ₂ SO ₃) ₂ ; 0,6 U/l; 3 mg Np/l; Spaltprodukte
Waschlösung I (0,5 Vol.):	1,5M Al ³⁺ ; 0,3M HNO ₃ ; 0,01M H ₂ C ₂ O ₄ ; 0,01M Fe(NH ₂ SO ₃) ₂
Extraktionsmittel I (2 Vol.):	2% TBP/Amsco 125–82 (Kerosin-ähnliches Verdünnungsmittel)
Wäßrige Abfallösung I (1,5 Vol.):	1,7M Al ³⁺ ; 0,3–0,4M HNO ₃ ; 0,01M H ₂ C ₂ O ₄ ; 0,01M Fe(NH ₂ SO ₃) ₂ ; Spaltprodukte
Org. Produktlösung I (2 Vol.):	2% TBP/Kerosin; 0,05M HNO ₃ ; 0,3 g U/l; 1,5 mg Np/l
Rückextraktionslösung (4 Vol.):	0,01M HNO ₃
Wäßrige Produktlösung (0,4 Vol.):	0,35M HNO ₃ ; 1,5 g U/l; 7,5 mg Np/l

2. Neptex-Cyclus

eingedampfte Produktlösung:	5M HNO ₃ ; 17 g U/l; 85 mg Np/l
Lösung zum Einstellen:	16M HNO ₃ ; 5 · 10 ⁻⁴ M Hg(NO ₃) ₂ ; Fe(NH ₂ SO ₃) ₂ ; Al ³⁺ ; H ₂ O
„Feed“-Lösung II (1 Vol.):	1,0M HNO ₃ ; 1,8M Al ³⁺ ; 0,02M Fe(NH ₂ SO ₃) ₂ ; 15 g U/l; 7,5 mg Np/l; Spaltprodukte
Waschlösung II (0,2 Vol.):	1,0M HNO ₃ ; 0,75M Al ³⁺ ; 0,02M Fe(NH ₂ SO ₃) ₂
Extraktionsmittel II (1 Vol.):	15% TBP/Kerosin
Extraktionsmittel III (0,4 Vol.):	15% TBP/Kerosin
Wäßrige Abfallösung II (1,2 Vol.):	0,93M HNO ₃ ; 1,7M Al ³⁺ ; 0,02M Fe(NH ₂ SO ₃) ₂ ; Spaltprodukte
Org. Produktlösung II (1 Vol.):	15% TBP/Kerosin; 0,2M HNO ₃ ; 15 g U/l; 7,5 mg Np/l
Np-Rückextraktion (0,4 Vol.):	0,5M HNO ₃
Np-Produktlösung (0,4 Vol.):	18,9 mg Np/l; 2 mg U/l; 0,82M HNO ₃
Org. U-Produktlösung (1,4 Vol.):	15% TBP/Kerosin; 0,05M HNO ₃ ; 11 g U/l
U-Rückextraktion (1,9 Vol.):	0,01M HNO ₃
U-Produktlösung (1,9 Vol.):	0,03M HNO ₃ ; 8 g U/l

Eine besondere Beachtung verdient auch der von Ryan ⁶⁰⁾ entwickelte, nur auf Anionenaustausch basierende Prozeß. Dazu wird Np(IV) aus 6M HNO₃ in Gegenwart von Fe(NH₂SO₃)₂ + Hydrazin am Anionenaustauscher Dowex 1X4 bzw. Dowex 21-K fixiert und mit verdünnter Salpetersäure eluiert. Die erzielten Trennfaktoren sind ca. 10³ für Pu, ca. 2 · 10⁴ für Zr und Nb, ca. 5 · 10² für Th und ca. 2 · 10⁴ für Uran. Das Fließschema dieses Verfahrens ist in Abb. 10 zusammengefaßt. Ein ähnlicher Prozeß wird auch von Roberts beschrieben ^{76a)}.

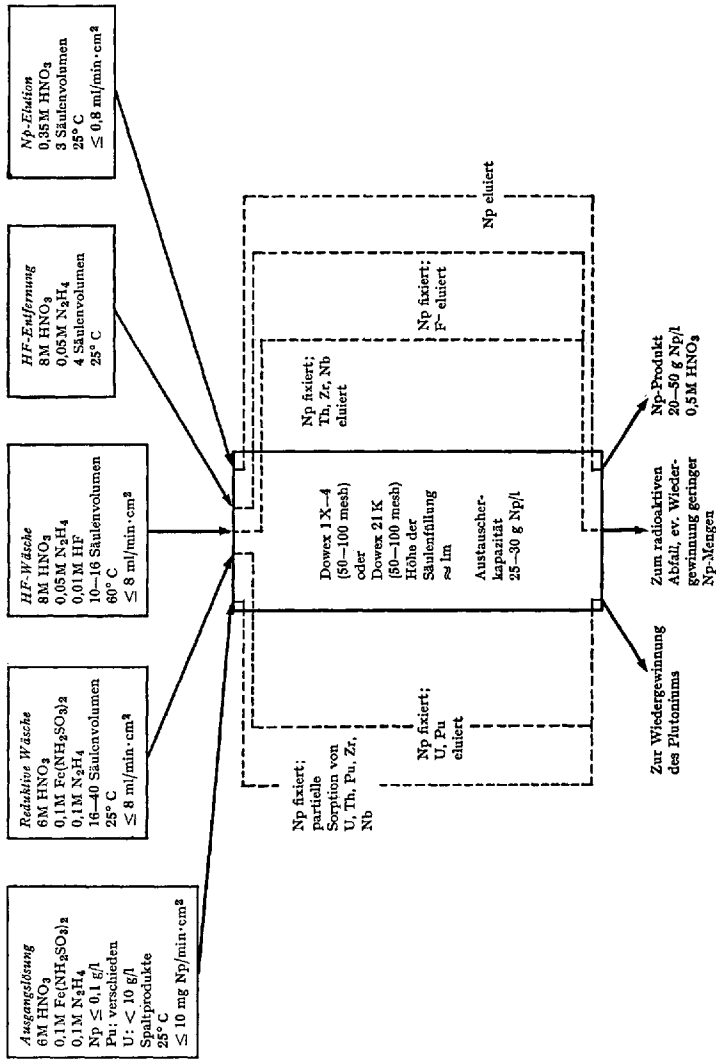


Abb. 10. Anionenaustauschverfahren zur Abtrennung von Neptunium nach Ryan (nach 60)

Zur Abtrennung und Reinigung des ^{238}Pu und zur Wiedergewinnung von nicht umgewandeltem ^{237}Np nach der Bestrahlung von $\text{NpO}_2\text{-Al}$ -Cermets benutzt Burney ⁷⁷) ebenfalls eine Trennung über drei Anionenaustauschzyklen (Dowex 1X3, 30–50 mesh). Wegen der hohen Strahlenbelastung bereitet diese Trennung mit Mengen von ca. 100 g ^{238}Pu Schwierigkeiten. Nach einer Dosis von 1000 g $^{238}\text{Pu} \cdot \text{h/l}$ Austauscher färbt sich unter dynamischen Bedingungen der Austauscher schwarz, gleichzeitig wird die Elution von Np und Pu erschwert. Eine Anionenaustausch-trennung aus salzsaurer Lösung wird wegen der Radiolyseeffekte zumindest bei hochaktiven Lösungen oder im größeren Maßstab selten benutzt. Einzig Flanary

und *Parker* ⁶³⁾ wandten dieses Verfahren zur Feinreinigung des Neptuniums an. Nach Sorption von Np(IV) + Pu(IV) wurde das Plutonium — zusammen mit den Lanthaniden und Americium — durch eine reduktive Elution mit SO₂-gesättigter 12M HCl als Pu(III) eluiert und von Neptunium getrennt, welches dann durch Elution mit 1–3M HCl in reiner Form erhalten wurde. Diese Trennung wurde mit 40 g Np durchgeführt.

Neben dem Anionenaustausch wird — besonders im Labormaßstab zur Feinreinigung des Neptuniums — auch die Trennung unter Verwendung von Kationenaustauschern benutzt. Die Desorption der einzelnen Elemente und die Lage der Elutionspeaks hängen stark von der Wertigkeit und der Konzentration der als Eluierungsmittel verwendeten Mineralsäure ab, wie Abb. 11 für das Beispiel der Salzsäure zeigt. Die zu erwartenden Reihenfolgen $\text{MeO}_2^+ - \text{MeO}_2^{++} - \text{Me}^{3+} - \text{Me}^{4+}$, Pu(VI)–Np(VI)–U(VI) und Pu(IV)–Np(IV)–U(IV) konnten auch experimentell beobachtet werden ⁷⁸⁾.

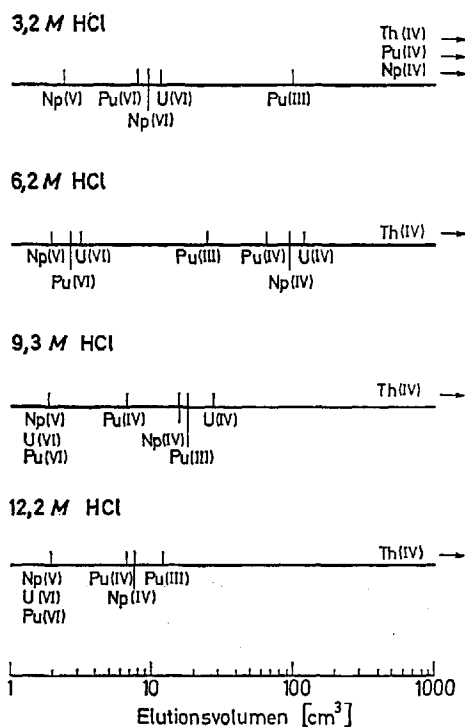


Abb. 11. Kationenaustauschtrennung von Actiniden (nach ⁷⁸⁾)

Nachdem man etwa zu Beginn der sechziger Jahre den Wert von ^{237}Np als Ausgangsmaterial für das in *Radionuklidbatterien* eingesetzte ^{238}Pu erkannt hatte, wurde die Gewinnung des Neptuniums ein integrierter Bestandteil der meisten Wiederaufbereitungsanlagen für bestrahlte Kernbrennstoffe. Vornehmlich in den USA wurden auch die vorhandenen Kapazitäten der Reprocessing-Anlagen auf die Mitgewinnung des Neptuniums wie auch des Americiums umgestellt, was meist nur einfacher Änderungen des Prozeßablaufs bedurfte.

Zur Gewinnung des Neptuniums bei der Aufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe im Rahmen des Purexprozesses ^{b)} existieren zwei Verfahren mit unterschiedlichen Konzeptionen für die Np-Abtrennung. Bei dem ersten Verfahren wird das Neptunium gemeinsam mit Uran und Plutonium extrahiert und anschließend von den beiden Kernbrennstoffen abgetrennt. Im 2. Verfahren wird das Neptunium nicht extrahiert, sondern verbleibt zusammen mit den Spaltprodukten im radioaktiven Abfall („waste“) und wird erst in einem getrennten Verfahrensschritt von den Spaltprodukten getrennt. Diese Variation ist möglich, da sowohl vierwertiges als auch sechswertiges, nicht aber fünfwertiges Neptunium aus salpetersauren Lösungen mit Tributylphosphat (TBP) extrahiert werden. Um eine quantitative Extraktion oder Nichtextraktion des Neptuniums zu erreichen, ist daher eine genaue Einstellung der gewünschten Wertigkeitsstufe des Neptuniums nötig. Führt man diese Wertigkeitseinstellung nicht durch, so enthält die Ausgangslösung sowohl Np(IV) als auch Np(V) und Np(VI), was zur Folge hat, daß das Neptunium sich uneinheitlich verteilt. Bei der Wiederaufbereitungsanlage in Windscale/England enthält die radioaktive Abfalllösung der 1. Extraktionskolonne ca. 30% des Neptuniums. 70% des Neptuniums werden mit dem Uran und Plutonium extrahiert, von denen 10% zum Pu-Produkt und ca. 60% zum U-Produkt wandern. Die Abfalllösung des 2. U-Cyclus enthält somit mehr als die Hälfte des Neptuniums und diente z. B. *Nairn und Collins* ⁷⁵⁾ als Ausgangsmaterial für die zuvor beschriebene Np-Isolierung.

Bei dem in Hanford/USA ^{79,80)} angewandten modifizierten Purexprozeß wird Neptunium als Np(VI) mit Uran und Plutonium durch TBP/Kerosin extrahiert (Abb. 12). Eine Extraktion des Neptuniums als Np(VI) erwies sich als notwendig, da Np(IV) in ca. 2M HNO_3 einen um etwa eine Größenordnung geringeren Verteilungskoeffizienten als Np(VI) besitzt (Tabelle 8). Die quantitative Überführung des Neptuniums in Np(VI) erfolgt dabei durch katalytische Oxydation mit Salpetersäure (5 mM HNO_2 als Katalysator). Obwohl Nitrit in makroskopischen Mengen Np(VI) zu Np(V) reduziert ⁷³⁾, katalysieren andererseits geringe

^{b)} Purex: Abkürzung für Plutonium-Uranium-Refining by Extraction.

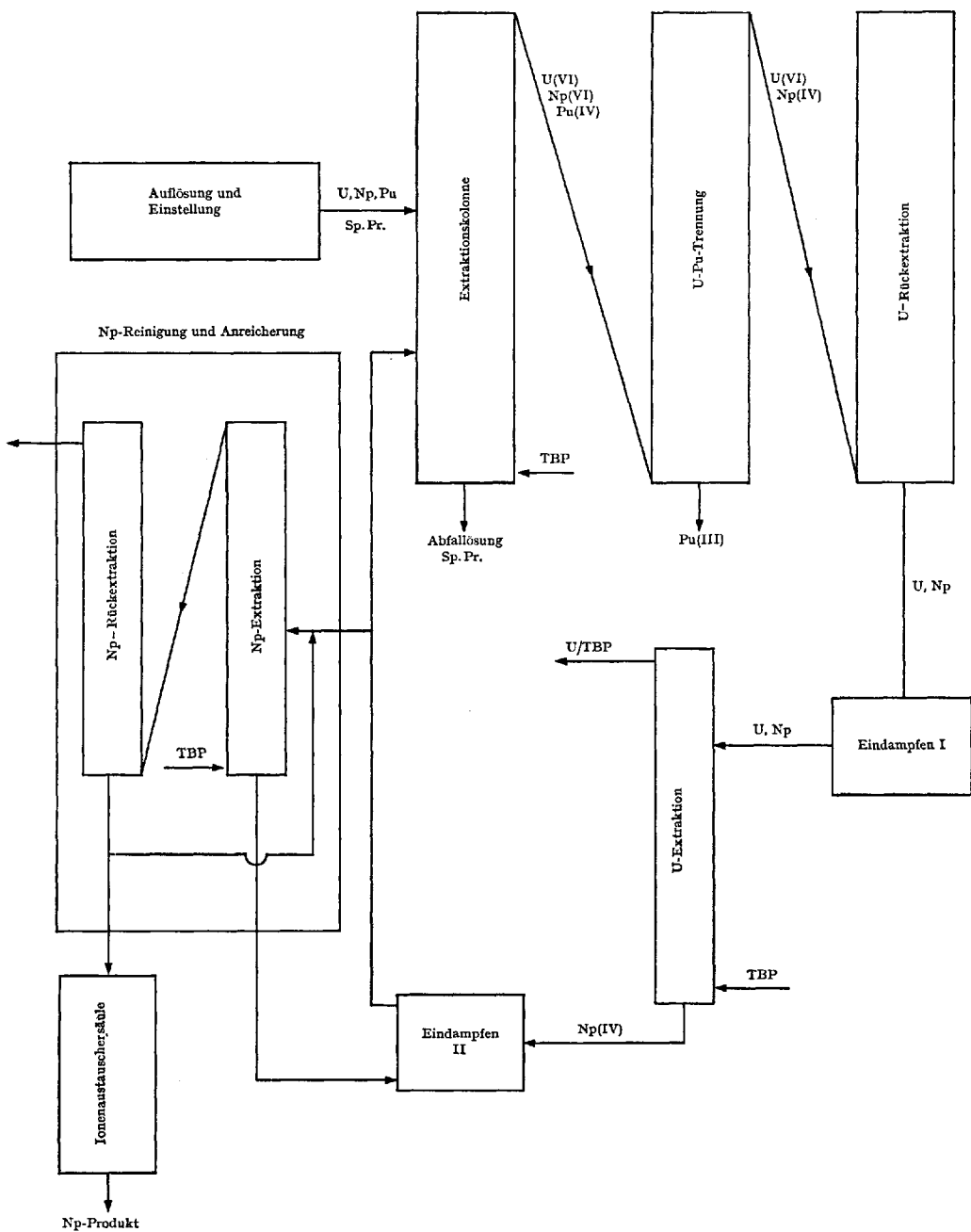
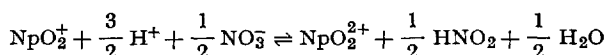


Abb. 12. Hanford-Prozeß zur Gewinnung von ^{237}Np (nach ⁷⁹⁾)

Tabelle 8. Verteilungskoeffizienten für die Extraktion des Neptuniums mit 30 Vol.-% TBP/Kerosin (ergänzt nach ⁸¹⁾ durch Angaben in ⁸²⁾)

HNO ₃ [mol/l]	Verteilungskoeffizient		
	Np(IV)	Np(V)	Np(VI)
1	0,4	< 0,01	5
2	1,4	< 0,01	11
3	2,9	< 0,01	17
4	4,8	< 0,01	20
5	8		20
6	12		15
8	14		10
10	10		~6

Mengen die Oxydation von Np(V) zu Np(VI) durch Salpetersäure (Tabelle 9) ⁸³⁾. Durch laufende Extraktion des Np(VI) verschiebt man das an sich auf der Seite des Np(V) liegende Redox-Gleichgewicht



($K = 5,2 \cdot 10^{-4}$ (24,5 °C)) zugunsten des sechswertigen Neptuniums. Bei der Reduktion des Pu(IV) zu Pu(III) mit Fe(II)-Sulfamat wird das sechswertige Neptunium zu Np(IV) reduziert. Dieses verbleibt in der organischen Phase. Anschließend werden Uran und Neptunium mit verdünnter Salpetersäure rückextrahiert und das Uran aus der eingengten Lösung selektiv durch eine erneute TBP/Kerosin-Extraktion entfernt. Sättigt man die organische Phase weitgehend mit Uran, d.h. bindet man das Tributylphosphat als $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$, so wird das Neptunium(IV) nicht extrahiert. Nach Eindampfen werden etwa $\frac{2}{3}$ dieser wäßrigen Np-Lösung in die 1. Extraktionskolonne zurückgeführt, während $\frac{1}{3}$ in den eigentlichen Neptuniumcyclus gelangt. Hier wird es zuerst aus mindestens 6M Salpetersäure mit TBP/Kerosin extrahiert. Nach Waschen der organischen Phase mit 2,0M HNO₃ + 0,05M N₂H₄ + 0,15M Fe(II)-Sulfamat zur Plutonium-Abtrennung wird das Neptunium durch verdünnte Salpetersäure wieder reextrahiert, wobei durch Einhalten genauer Bedingungen das Uran in der organischen Phase verbleibt. Die wäßrige Phase wird nach Einengen mit frischem Neptunium aus der Hauptlinie des Purex-Prozesses versetzt und erneut in den Neptuniumreinigungscyclus gegeben. Nach einigen derartigen Reinigungs- und Konzentrie-

rungsschritten hat sich eine genügend große Menge Neptunium angesammelt. Die Feinreinigung und weitere Aufkonzentrierung geschieht über ein Anionenaustauschverfahren. Die erreichten Dekontaminationsfaktoren sind: $> 10^6$ für Uran, $> 10^8$ für Ru-Rh-103-106 und $> 10^9$ für Zr-Nb-95.

Tabelle 9. Die Oxydation von $Np(V)$ mit HNO_2 in Perchlorsäure bzw. Salpetersäure ($10^{-4}M$ Np ; 30 min bei $50^\circ C$) ⁸³⁾

% $Np(VI)$			
$NaNO_2$ [mol/l]	4M $HClO_4$	2M HNO_3	4M HNO_3
0	6,2	4,5	6,1
$2,5 \cdot 10^{-5}$	7,6	6,2	31,6
$1,25 \cdot 10^{-4}$	4,5	7,7	41,8
$2,5 \cdot 10^{-4}$	4,5	7,4	35,8
$2,5 \cdot 10^{-3}$	4,6	5,5	28,2
$2,5 \cdot 10^{-2}$	4,3	4,5	6,4
$2,5 \cdot 10^{-1}$	4,4	4,5	2,6

Ein ähnliches Verfahren wird in Hanford ebenfalls zur Np -Gewinnung aus den Redox-Trennanlagen (Hexon-Verfahren) angewandt. Da $Np(V)$ in der „acid-deficient“- $Al(NO_3)_3$ -Lösung des normalen Redoxprozesses durch $Na_2Cr_2O_7$ nicht zu $Np(VI)$ oxydiert werden kann, mußte das Verfahren auf eine saure Ausgangslösung umgestellt werden. Eine genaue Beschreibung der Anlagen und der Verfahren ist in den Arbeiten ^{79,80,84)} zu finden.

Bei der Extraktion des Neptuniums mit dem Uran und Plutonium erzielt man üblicherweise nur eine 80–90%ige Np -Ausbeute. Zur quantitativen Gewinnung führt man das Neptunium durch Zusatz größerer Mengen Nitrit in $Np(V)$ über. Sättigt man die organische Phase dann noch weitgehend an Uran, so verbleibt bei der $(U+Pu)$ -Extraktion das Neptunium in der hochradioaktiven, wäßrigen Abfalllösung.

Diese hat etwa folgende Zusammensetzung:

NO_3^- : 6,9M	Ni^{2+}, PO_4^{3-} : 0,015M
H^+ : 6,3M	F^- : 0,003M
SO_4^{2-} : 0,8M	UO_2^{++} : 0,0003M
Na^+ : 0,68M	Np : 10^{-5} – $10^{-6}M$
Fe^{3+} : 0,35M	Pu : 10^{-5} – $10^{-6}M$
Al^{3+} : 0,13M	Spaltelemente
Cr^{3+} : 0,025M	(aktiv u. inaktiv): 10^{-3} – $10^{-6}M$.

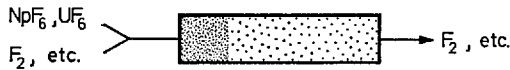
Nach Einstellung der Wertigkeiten auf Pu(IV) und Np(IV) durch Zusatz von Hydrazin werden Neptunium und restliches Plutonium mit gleichem Volumen 0,3M Trilaurylamin(TLA)/Kerosin diskontinuierlich extrahiert und mit einem gleichen Volumen 0,05M Hydroxylamin-Sulfat bei 50° C wieder in die wäßrige Phase übergeführt. Mit einem einzigen Extraktionsschritt erhält man eine >95%ige Ausbeute an Np+Pu bei Dekontaminationsfaktoren von etwa $7 \cdot 10^2$ für Ru-Rh-103-106, $7 \cdot 10^3$ für Ce-Pr-144 und $5 \cdot 10^4$ für Zr-Nb-95. Eine genaue Wertigkeitseinstellung auf Np(IV) und Pu(IV) ist wegen der Reihenfolge der Extraktion Pu(IV) > Pu(VI) > Pu(III) und Np(IV) > Np(VI) > Np(V) nötig ⁸⁵⁾. Diese Lösung wird anschließend in den Neptunium-Reinigungs- und Anreicherungszyklus gegeben ⁸⁶⁾. Die Abtrennung des Neptuniums aus Abfallösungen der Uran-Plutonium-Extraktion wird im Savannah River Laboratory/USA nach folgendem Ionenaustauschverfahren durchgeführt ^{87,88)}: nach Reduktion des Neptuniums zu Np(IV) mit Fe(II)-Sulfamat und Hydrazin wird dieses aus 7,8M HNO₃ an drei hintereinander geschalteten, bewegten Anionenaustauscherbetten mit ca. 90%iger Ausbeute an Neptunium fixiert. Nach Waschen des Austauschers mit 8M HNO₃ wird das Neptunium mit verdünnter Salpetersäure eluiert (Dekontaminationsfaktor ca. $5 \cdot 10^3$). Zur Feinreinigung dienen zwei anschließende Anionenaustauschprozesse und ein Kationenaustauschprozeß. Die Abtrennung des Plutoniums erfolgt hierbei in der ersten Anionenaustauschsäule durch Reduktion des Plutoniums zu Pu(III).

Bei dem in Marcoule/Frankreich angewandten Verfahren wird im ersten Verfahrensschritt Neptunium mit Plutonium und Uran durch eine TBP/Kerosin-Extraktion abgetrennt ⁸¹⁾, danach aber das Neptunium mit dem Plutonium in die wäßrige Phase reextrahiert und dabei vom Uran getrennt. Dies erreicht man durch Einhaltung sehr genauer Reaktionsbedingungen bei der Reduktion des Pu(IV) zu Pu(III), in deren Verlauf das sechswertige Neptunium in das nichtextrahierbare Np(V) übergeführt wird. Die Reduktion Np(VI) → Np(V) läuft als reiner Elektronenübergang sehr schnell ab, dagegen ist die weitere Reduktion Np(V) → Np(IV), die ein Aufbrechen der kovalenten Np-O-Bindung verlangt, ein langsamer Prozeß. Durch eine sorgfältige Wahl der Reaktionsbedingungen läßt sich somit für Np(V) eine optimale Stabilität und damit eine Abtrennung des Neptuniums vom Uran erzielen. Die weitere Trennung des Neptuniums von Plutonium erfolgt über eine TBP-Extraktion, zur Anreicherung und Feinreinigung wird eine Trilaurylaminextraktion und ein Anionenaustauschprozeß herangezogen. Zur Gewinnung des ²³⁷Np aus alten Purex-Abfallösungen wird auch eine Extraktion des Neptuniums mit Di-(2-äthylhexyl)phosphorsäure (HDEHP) diskutiert ^{88a)}. Unter Verwendung von 0,1M HDEHP, in einem C₁₂-C₁₃-Paraffin gelöst, gelingt es, mit zweimaliger stufenweiser Extraktion 95–98% des Np in etwa 9000facher Anreicherung zu erhalten. Das in der organischen Phase befindliche Neptunium wird danach mit 0,1M Oxalsäure wieder rückextrahiert und nach bekannten Verfahren weiter gereinigt.

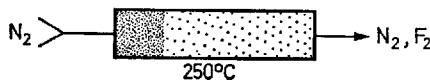
Zu den noch nicht gelösten Problemen der Fluorierungsverfahren im Rahmen der Wiederaufbereitung bestrahlter Kernbrennstoffe gehört

auch die Neptuniumgewinnung. Bei der Fluorierung der abgebrannten Kernbrennstoffe mit BrF_3 ⁸⁹⁾ wird neben dem Uran und einigen Spaltprodukten auch das Neptunium als NpF_6 verflüchtigt. Die Trennung NpF_6 – UF_6 bereitet wegen des ungünstigen U:Np-Verhältnisses von >100 einige Probleme ⁹⁰⁾. NpF_6 wird wie UF_6 an NaF adsorbiert, doch quantitativ nur bei Temperaturen über 200°C , bei denen das UF_6 über dem $2\text{NaF} \cdot \text{UF}_6$ -Komplex schon einen beträchtlichen Dampfdruck aufweist ⁹¹⁾. Daher ist die Anwendung eines Temperaturgradienten sinnvoll (Abb. 13). Der Dampfdruck des NpF_6 über NaF ist $\log p[\text{Torr}] = 7,9 - 5 \cdot 10^3/T[^\circ\text{K}]$. Ein nachträgliches Spülen des NaF-Bettes mit Stickstoff bei 25°C führt das adsorbierte NpF_6 in das Doppelfluorid $3\text{NaF} \cdot \text{NpF}_5$ mit Np(V) über, ohne daß sich das Uran verändert. Letzteres kann durch Temperaturerhöhung auf $250\text{--}275^\circ\text{C}$ desorbiert werden, ohne daß sich

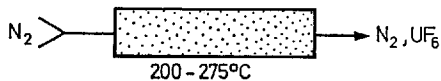
1. Gemeinsame Sorption von Uran und Neptunium an einem NaF-Bett



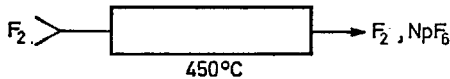
2. Überführung des Np(VI) in Np(V)



3. Desorption des Urans



4. Refluorierung und Desorption des Neptuniums



es bedeuten:  "absorbiertes" Uran
 "absorbiertes" Neptunium

Abb. 13. Schema einer U-Np-Trennung zur Np-Gewinnung beim Fluorierungsverfahren (nach ⁹⁰⁾)

das Neptunium verflüchtigt. Durch Einwirkung von elementarem Fluor bei ca. 450 °C wird das Neptunium in NpF_6 übergeführt und vom NaF getrennt. Nach 1h bei 500 °C und einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 ml F_2 /min lassen sich 97% des Np desorbieren.

6. Spektrochemie des Neptuniums

6.1. α - und γ -Spektren

Obwohl die spezifische Aktivität des ^{237}Np mit $1,58 \cdot 10^3$ Zerfällen/ $\mu\text{g} \cdot \text{min}$ ($\cong 0,71 \mu\text{Ci}/\text{mg}$) sehr niedrig ist, wird sowohl die α -Zählung als auch die α -Spektrometrie häufig zur Neptuniumbestimmung benutzt, da sie die empfindlichste Nachweismethode ist (Nachweisgrenze ca. $10^{-2} \mu\text{g}$ für eine α -Zählrate von 5 ipm und einen Geometriefaktor von 30%). Für eine α -spektrometrische ^{237}Np -Bestimmung werden die α -Linien mit 4,786 MeV (= 42%) und 4,769 (= 28%) MeV herangezogen, die allerdings von den meisten α -Spektrometern, auch den Si-Halbleiterdetektoren, nicht aufgelöst werden. Zur Erzielung einer guten Energieauflösung benötigt man extrem dünne — sog. gewichtslose — Präparate, die durch elektrolytische Abscheidung, z.B. aus einer gesättigten Ammoniumoxalatlösung bei pH 7 ⁹²⁾ oder durch Verdampfung bei hohen Temperaturen ⁹³⁾ erhalten werden können. Zur einfachen α -Zählung genügt jedoch ein Eindampfen der Meßlösung mit nachfolgendem Glühen. Die Lösung darf jedoch wegen der Selbstabsorption der α -Strahlen keine größeren Mengen nichtflüchtiger Salze enthalten. Sehr lange (> 6 Monate) gelagertes ^{237}Np kann auch ohne vorherige chemische Trennung γ -spektrometrisch über sein radioaktives Folgeprodukt ^{233}Pa bestimmt werden, am besten geeignet ist die γ -Linie mit $E_\gamma = 311,8 \text{ keV}$.

Zur Bestimmung von ^{239}Np dienen sowohl die integrale β - und γ -Messung als auch die spezifische spektrometrische Bestimmung über die 228,2 keV- bzw. 277,5 keV- γ -Linien. Zur γ -spektrometrischen Bestimmung des ^{238}Np wird die γ -Linie mit $E_\gamma = 1,027 \text{ MeV}$ herangezogen.

6.2. Absorptions- und Emissionsspektren und ihre Deutung

Das Emissionsspektrum des Neptuniums ist wie das aller Actiniden-elemente sehr linienreich ^{94, 94a)}. Daher wird die Emissionsspektroskopie nur sehr selten zur Bestimmung des Neptuniums herangezogen, eine breitere Anwendung hat sie jedoch zum Nachweis von Verunreinigungen in Np-Verbindungen gefunden. Die zum Nachweis des Neptuniums nach der Kupferfunkenmethode geeigneten, empfindlichen Emissionslinien liegen bei 4164,5 Å, 4098,8 Å, 3999,5 Å und 3829,2 Å (die Empfindlichkeit der Linien Nr. 1, 2 und 4 wird zu $2 \mu\text{g}$ angegeben ⁹⁵⁾).

Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie kann ebenfalls zur quantitativen Bestimmung des Neptuniums neben anderen Transuranelementen benutzt werden, ihr Vorteil liegt in der Einfachheit und Schnelligkeit. Bei Bestrahlung einer je 200 mg Np, Pu und Am enthaltenen Probe mit den charakteristischen Röntgenstrahlen des Wolframs zur Anregung (Bedingungen 50 kV und 200 mA) wurden die α_1 -, α_2 -, β_1 -, β_2 - und γ_1 -Linien der L-Serie des Neptuniums beobachtet ⁹⁶⁾ (die genauen Wellenlängen siehe Abschnitt 4.2.).

Die Actinidenionen besitzen wie die Ionen der Seltenen Erden im nahen Infrarot, im nahen Ultrarot sowie im sichtbaren Gebiet scharfe Absorptionsbanden, welche Elektronenübergängen innerhalb der 4f- bzw. 5f-Schalen zugeschrieben werden. Die Absorptionsbanden der Actiniden sind etwa um eine Größenordnung intensiver als diejenigen der Seltenen Erden. Dies ist zum Teil durch eine im Vergleich zu den 4f-Elektronen geringere Abschirmung der 5f-Elektronen durch die weiter außen liegenden Elektronen bedingt, daher werden die Actinidenspektren stärker als die Lanthanidenspektren durch Kristallfeldeffekte beeinflusst. Im Gegensatz zu den d-Elementen werden jedoch bei den f-Elementen die Absorptionsbanden durch die Umgebung der Ionen bedeutend weniger verändert. Qualitativ gilt nach *Jørgensen* ^{96a)}, daß die 5f-Elektronen bei Uran und den Transuranelementen eine niedrigere Energie besitzen als die 6d-Elektronen und daß der Energieunterschied zwischen den 5fⁿ- und 5fⁿ-16d-Konfigurationen mit der Ordnungszahl und der Oxydationsstufe des Actinidenelements ansteigt. Einige intensive und breite Absorptionsbanden im UV-Bereich werden diesen 5fⁿ → 5fⁿ-16d-Übergängen zugeordnet.

Über Absorptions- und durch Fluoreszenz angeregte Emissionsspektren von Np³⁺ in LaCl₃ bzw. LaBr₃ berichten *Gruber* ⁹⁷⁾ sowie *Krupke* und *Gruber* ⁹⁸⁾. Bei der Temperatur des flüssigen Heliums bzw. des flüssigen Stickstoffs wurden für Mischkristalle mit 0,15 bzw. 0,75% ²³⁷Np³⁺ in LaBr₃ zwischen 5000 und 25000 cm⁻¹ 14 Absorptionsgruppen festgestellt, die der Elektronenkonfiguration 5f⁴ des Np³⁺ zugeschrieben wurden. Stark- und Zeemanaufspaltungen dieser Banden ließen sich ebenfalls deutlich beobachten und auch interpretieren.

Während über die höheren Wertigkeitsstufen des Neptuniums noch keine Kristallspektren vorliegen, sind mehrere Arbeiten über die theoretische Deutung der Spektren des Neptuniums in wäßriger Lösung bekannt ⁹⁷⁻¹⁰⁵⁾. Die Zuordnung der Absorptionsbanden in Lösung zu bestimmten Energieniveaus der Np-Ionen ist schwieriger als bei den Kristallspektren, da die Banden in Lösung stark verbreitet und Aufspaltungen daher nicht immer deutlich zu beobachten sind. Dennoch konnte sowohl für Np³⁺ als auch für Np⁴⁺ eine befriedigende Zuordnung von gemessenen und für „freie Ionen“ berechneten Spektren gefunden wer-

den. Dies geht auch deutlich aus Abb. 14 hervor, in der diese Gegenüberstellung für die dreiwertigen Actiniden Uran bis Curium aufgezeigt ist. Zur Berechnung des Np^{3+} -Spektrums wurden von *Carnall* und *Wybourne* folgende Werte benutzt: Spin-Bahn-Kopplungskonstante $\xi = 2070 \text{ cm}^{-1}$ und Slater-Parameter $F_2 = 225 \text{ cm}^{-1}$ ⁹⁹⁾. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den von *Gruber* bei seinen Berechnungen angenommenen Konstanten: $\xi = 2120 \text{ cm}^{-1}$ und $F_2 = 235 \text{ cm}^{-1}$ ⁹⁷⁾. Bei diesen Berechnungen für Np^{3+} ergab sich — was auch für alle Actiniden(III)-Ionen gilt —, daß diese eine erhebliche Abweichung von der Russell-Saunders-

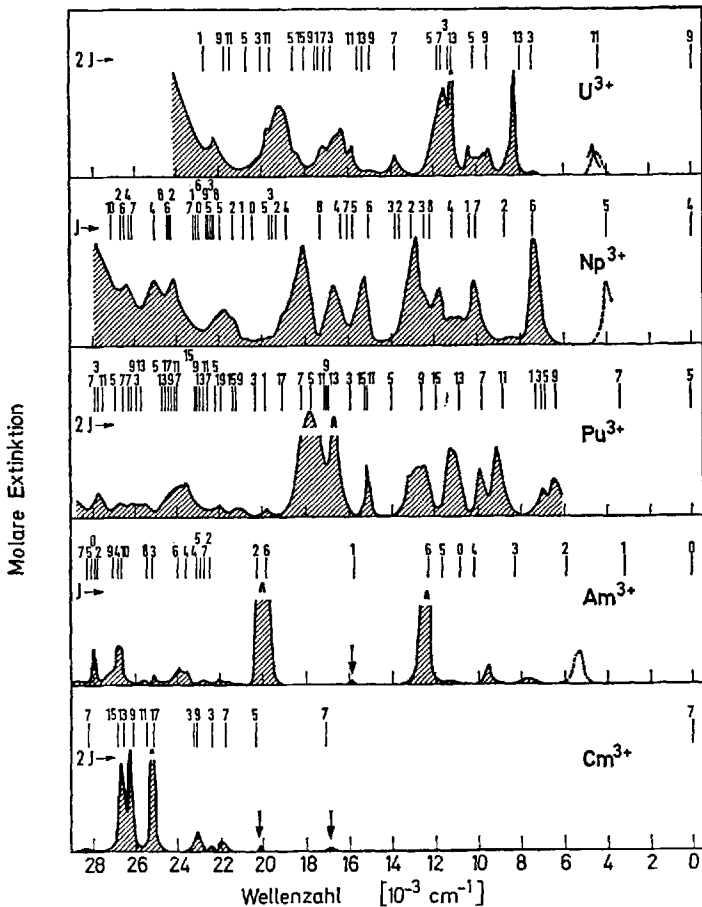


Abb. 14. Absorptionsspektren von U^{3+} , Np^{3+} , Pu^{3+} , Am^{3+} und Cm^{3+} in verdünnter, saurer Lösung und Vergleich mit berechneten Linienlagen (J = Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl) (nach ¹⁰⁴⁾)

Kopplung zeigen. Dies rührt daher, daß die Spin-Bahn-Kopplungskonstanten etwa doppelt und die elektrostatischen Wechselwirkungen nur etwa $\frac{2}{3}$ so groß sind wie bei den Lanthaniden.

Das erste Niveau des Np^{3+} liegt bei ca. 4000 cm^{-1} ($J=5$). Das nächst höhere bei 7350 cm^{-1} ($J=6$) zeigt eine deutliche Struktur, sowohl in DCIO_4 -Lösung als auch in einer LiCl-KCl -Schmelze. Die schwache Bande bei 8410 cm^{-1} gehört zu einem Niveau mit $J=2$. Oberhalb 10000 cm^{-1} ist eine eindeutige Zuordnung von gefundenen und berechneten Absorptionsbanden nicht mehr eindeutig möglich ⁹⁹. Mit den aus Np^{3+} -haltigen LaCl_3 -Einkristallspektren ⁹⁷ erhaltenen Daten ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung.

Eine ähnliche theoretische Erklärung konnte auch für die Spektren von NpO_2^{+} und NpO_2^{++} sowie für die anderen Actinylionen gegeben werden ¹⁰¹⁻¹⁰³, was gleichzeitig die Berechnung des ^{237}Np -Kernmoments und magnetischer Daten erlaubte. Das bei Mößbaueruntersuchungen zu $\mu_0 = 2,8 \mu_B$ bestimmte kernmagnetische Moment des ^{237}Np liegt innerhalb der Fehlergrenze des aus spektralen Daten berechneten Wertes von $\mu_0 = (3,2 \pm 0,9) \mu_B$.

Das NpO_2^{+} -Ion hat eine sehr große Ähnlichkeit mit dem PuO_2^{++} -Ion, die einzelnen Banden zeigen eine geringe Rotverschiebung. Diese wird einer Schwächung des Molekülfeldes, einer geringeren Spin-Bahn-Kopplungskonstanten und einem niedrigeren Coulombintegral des NpO_2^{+} -Ions zugeschrieben. Als Grundzustände werden angenommen: $^3\text{H}_{4(g)}$ für NpO_2^{+} und $2\text{F}_{5/2(u)}$ für NpO_2^{++} . Die Zahl der ungepaarten Elektronen in NpO_2^{+} bzw. NpO_2^{++} berechnen sich zu 2 bzw. 1, dies ergibt eine $5f^2$ -Konfiguration für Np(V) und eine $5f^1$ -Konfiguration für Np(VI) . In Abb. 15 sind die von Bell ^{105a}) angegebenen relativen Actinyl-Molekülorbitale mit den Elektronenübergängen angegeben.

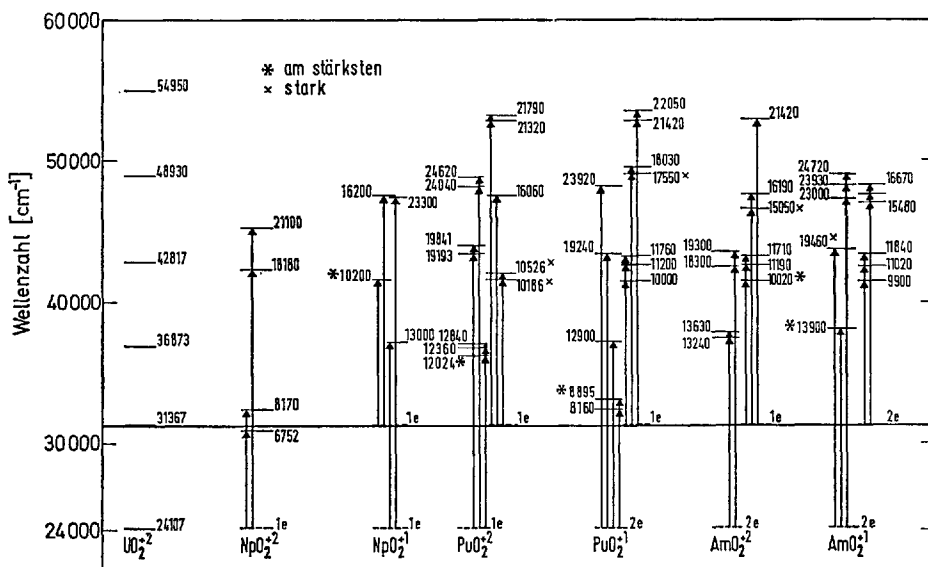


Abb. 15. Relative Energieniveaus der Actinyl-Molekülorbitale mit Elektronenübergängen (nach ^{105a})

6.3. Absorptionsspektren in wäßriger Lösung

Die Absorptionsspektren des drei- bis sechswertigen Neptuniums in wäßriger Lösung wurden schon von mehreren Autoren quantitativ vermessen. Als genaueste Untersuchungen sind diejenigen von *Waggener* ¹⁰⁶⁾ für deuterierte Perchlorsäurelösungen sowie von *Hagan* und *Cleveland* ¹⁰⁷⁾ für $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$ anzusehen. Np(V) und Np(VI) besitzen bedeutend einfachere Absorptionsspektren als Np(III) und Np(IV) (Abb. 16). Die genauen Wellenlängen und Extinktionskoeffizienten der wichtigsten Absorptionsbanden von Np^{3+} , Np^{4+} , NpO_2^+ , NpO_2^{++} und Np(VII) sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Die Extinktionskoeffizienten der sehr intensiven und schmalen Banden hängen stark von der Auflösung des verwendeten Spektrometers ab. Der in Tabelle 11 angegebene Wert von $\epsilon = 395$ für die 980 nm-Bande des NpO_2^+ hat nur für das Cary Model 14 Recording-Spektrophotometer bei Verwendung von Küvetten mit 1 cm Schichtdicke Gültigkeit. Wegen erhöhter Dispersion des Lichts sinkt ϵ_{980} für 5 cm Küvetten von 395 auf 360 ¹⁰⁸⁾. Bei Einhaltung strenger Bedingungen (gleiche Schichtdicke, konstante Temperatur, gleicher pH-Wert der Vergleichslösung etc.) gilt für diese Bande innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa 1% das Lambert-Beersche Gesetz. Die Halbwertsbreite dieser Absorptionsbande, die dem Übergang $^3\text{H}_4-^3\text{P}_2$ zugeschrieben wird ¹⁰³⁾, ist mit 5,5 nm (für das Cary Model 14 Recording Spectrophotometer) bedeutend größer als für die intensive 830,6 nm-Bande des isoelektronischen PuO_2^{++} (HWBr = 2,7 nm).

Tabelle 10. Die wichtigsten Absorptionsbanden der Neptunium-Ionen (Raumtemperatur, 2 M HClO_4 , ausgemessen mit dem Cary Model 14 Recording Spectrophotometer)

Ion	Wellenlänge [nm]	Np-Konzentration [mol/l]	Molarer Extinktions- koeffizient ϵ [l/mol · cm]
Np^{3+}	786	0,02	44 ¹⁾
Np^{4+}	960	0,005	162
	723	0,005	127
NpO_2^+	980,4	0,002	395
	617	0,03	22
		0,02	23
		0,01	22
NpO_2^{++}	1223	0,02	45
Np(VII)	412 (410)		1370 ± 40
	618 (625)		382 ± 10

1) Bei 50–60 °C.

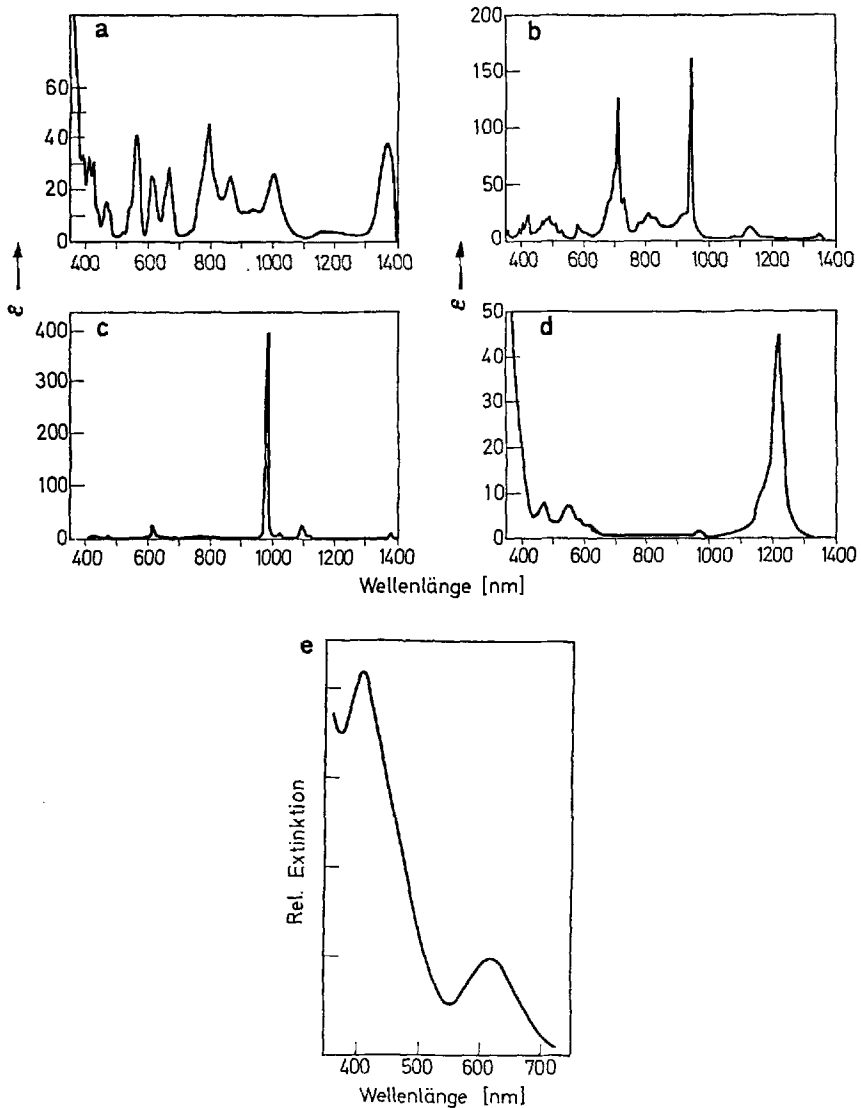


Abb. 16 a—e. Absorptionsspektren des Neptuniums in wässriger Lösung (a = Np^{3+} , b = Np^{4+} , c = NpO_2^+ , d = NpO_2^{2+} , e = Np(VII)) (nach 107, 169)

Der Extinktionskoeffizient und die genaue Lage der 980,4 nm-Absorptionsbande des Np(V) hängen stark von der Temperatur und der Zusammensetzung der Lösung ab. Die Änderung der Absorptionsspektren durch die Temperatur ist zwar gering, doch muß bei quantitativen Untersuchungen auf eine gute Temperaturkonstanz

geachtet werden. Bedeutend stärker werden die Absorptionsspektren durch Änderungen der Zusammensetzung der Lösung beeinflusst, was häufig zur Bestimmung der Zusammensetzung und Stabilität der gebildeten Komplexe benutzt wird. Aus diesen Gründen ist eine direkte photometrische Np-Bestimmung nur in Lösungen bekannter Zusammensetzung möglich. Die Absorptionsspektrometrie wird daher meist nur zur Überprüfung der Wertigkeit von Np-Lösungen herangezogen. Nach Colvin¹⁰⁹⁾ ist es allerdings auch möglich, unter Verwendung der 1,23- μm -Bande des Np(VI) Mengen oberhalb 50 $\mu\text{g/ml}$ recht genau ($\pm 0,5\%$ bei 3 mg/ml) zu bestimmen. Das Absorptionsspektrum von Np(VII) ist noch nicht genau vermessen, die stärksten Absorptionsbanden bei pH 7 liegen bei 412 nm und 618 nm, für welche vorläufige Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 1370$ bzw. $\epsilon = 385$ angegeben wurden¹³²⁾.

6.4. Farbreaktionen zur Bestimmung des Neptuniums

Zur Bestimmung kleiner Mengen Neptunium existieren zahlreiche Farbreaktionen z.B. mit Thorin, Quercetin oder Xylenolorange¹¹⁰⁾. Sie basieren meist auf der Reaktion mit Np(IV) und sind weitgehend unspezifisch. Aus diesem Grund ist eine vorherige Abtrennung des Neptuniums oder der Verunreinigungen nicht zu umgehen. Als empfindlichstes Farbreaenz hat sich Arsenazo(III) [1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure-2,7-bis-(1-azo)benzol-2-arsonsäure] erwiesen. Np(IV) bildet mit Arsenazo(III) in 4–6M HNO_3 einen stabilen, grünen Komplex mit $\epsilon \approx 10^5$ bei 665 nm. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,04 $\mu\text{g/ml}$ ^{111,112)}. Die photometrische Bestimmung von Np(IV) mit Xylenolorange bei pH 2,0–2,2 ($\epsilon = 5,5 \cdot 10^4$) hat den Vorteil, daß Plutonium (bis 200 μg) und sechswertiges Uran (bis 10 mg) nicht stören, allerdings ist dieses Farbreaenz nur halb so empfindlich wie Arsenazo(III)¹¹³⁾.

Np(V) bildet mit Arsenazo(III) einen 1:1-Farbkomplex, der jedoch nur in einem engen pH-Bereich stabil ist und daher nicht zur quantitativen Bestimmung Verwendung findet. Dagegen ist der bei pH 3 gebildete 1:1-Farbkomplex des Np(V) mit Chlorophosphonazo(III) [1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure-2,7-bis-(azo-1)-4-chlorbenzol-2-phosphonsäure] gut zur Np-Bestimmung geeignet ($\epsilon = 62200$ bei 670 nm). Ein sehr empfindliches Farbreaenz für Np(V) ist auch PAR [1-(2-Pyridylazo)resorcinol] mit $\epsilon = 42900$ bei 510 nm (Stabilitätskonstante des 1:1-Chelats $\beta_1 = 3,5 \cdot 10^{10}$), leider liegt der optimale pH-Bereich für die Komplexbildung mit 10,5 zu sehr im alkalischen Gebiet^{114,115)}. Dagegen läßt sich Np(V) mit Quercetin im Bereich 0,4–4 $\mu\text{g/ml}$ bei pH 3,0–7,0 bestimmen ($\epsilon = 23000$ bei 425 nm)^{115a)}.

7. Wertigkeiten, Ionenradien, Elektronenkonfiguration und Ionenspecies des Neptuniums

Vergleicht man die bisher gefundenen Wertigkeitsstufen der Actiniden-elemente mit denen der Lanthanidenelemente (Tabelle 11), so beobachtet

Tabelle 11. Wertigkeitsstufen der Lanthaniden und Actiniden. (Die stabilste Wertigkeitsstufe ist unterstrichen, Werte in Klammern sind noch nicht eindeutig nachgewiesen.)

Lanthaniden

Element	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ordnungszahl	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Wertigkeit	2 ¹⁾ 3 —	2 ¹⁾ 3 —	2 ¹⁾ 3 —	2 3 —	2 ¹⁾ 3 —	2 3 —	2 3 —	2 ¹⁾ 3 —	2 ¹⁾ 3 —	2 3 —	2 ¹⁾ 3 —	2 ¹⁾ 3 —	2 3 —	2 3 —	3 —

Actiniden (+ Transactiniden)

Element	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Ku	—
Ordnungszahl	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105
Wertigkeit	3 —	(2) 3 4 —	(3) 4 5 —	(2) ¹⁾ 3 4 5 6 —	3 4 5 6 7	3 4 5 6 7	3 4 5 6	2 ¹⁾ 3 4 5	3 —	3 4 —	2 3 (5)	2 3 —	2 3 —	2 3 —	2 3 —	—	—

1) Nur als verdünnte feste Lösung (<0,5 Mol-%) in Erdalkalihalogeniden.

man, daß die leichten Actiniden Thorium bis Americium eine größere Vielfalt an Wertigkeiten aufweisen als die Lanthaniden. Dies ist eine Folge der im Vergleich zu den 4f-Elektronen niedrigeren Bindungsenergie der 5f-Elektronen, d.h. die 5f-Elektronen lassen sich leichter ablösen als die 4f-Elektronen. Die Transcuriumelemente zeigen demgegenüber ein typisches lanthanidenähnliches Verhalten, wenngleich die Stabilität der Wertigkeit +2 bei den Actiniden wieder bedeutend größer ist als bei den homologen Lanthaniden. Neben Plutonium ist Neptunium das einzige Actinidenelement, das in fünf Wertigkeitsstufen (Np(III), Np(IV), Np(V), Np(VI) und Np(VII)) aufzutreten vermag.

Die Ionenradien der drei- bis sechswertigen Actiniden sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Vergleicht man die Ionenradien der Actiniden mit denjenigen der Lanthaniden, so stellt man fest, daß die Actiniden etwas größere Ionenradien aufweisen als ihre Homologen in der Lanthanidenreihe. Der Metallradius des Neptuniums beträgt 1,55 Å für eine 12er Koordination, damit berechnet sich eine Metallvalenz von 4,5 unter Annahme einer Metallvalenz des Radiums zu 2¹¹⁶⁾. Eine gleichhohe Wertigkeit des Metalls weist nur noch Uran auf, die anderen Actiniden zeigen niedrigere Werte. Die Ionenradien der siebenwertigen Actiniden sind noch nicht bekannt. Wie bei den Lanthaniden eine „Gadoliniumecke“ zu beobachten ist, so deutet sich bei den dreiwertigen Actiniden auch eine entsprechende „Curiumecke“ an. Da allerdings bisher nur wenige Untersuchungen vorliegen, ist diese Curiumecke noch nicht sehr genau belegt.

Nach lange anhaltenden Diskussionen über die Elektronenkonfiguration dürfte heute als gesichert anzusehen sein, daß Neptunium eine 5f-

Tabelle 12. Ionenradien der Actinidenelemente in Å (für Koordinationszahl 6) (ergänzt nach ¹¹⁷⁾)

Element	Wertigkeit			
	+ 3	+ 4	+ 5	+ 6
Ac	1,11			
Th	1,08	0,99		
Pa	(1,05)	0,96	0,90	
U	1,03	0,93	0,89	0,83
Np	1,01	0,92	0,88	0,82
Pu	1,00	0,90	0,87	0,81
Am	0,99	0,89	0,86	0,80
Cm	0,986	0,88		
Bk	0,981	0,87		
Cf	0,976			
Es	0,97			

Elektronenkonfiguration besitzt. Die Konfiguration der einzelnen Ionen ist dementsprechend (außerhalb der Rn-Schale) ¹¹⁸⁾:

Np : $5f^4 6d 7s^2$ (Termsymbol ${}^6L_{11/2}$) oder $5f^5 7s^2 ({}^6H_{5/2})$,

Np^{3+} : $5f^4$ (5I_4 , gefordertes magn. Moment $\mu = 2,68 \mu_B$),

Np^{4+} : $5f^3$ (${}^4I_{9/2}$; $3,68 \mu_B$),

Np^{5+} : $5f^2$ (3H_4 ; $3,62 \mu_B$) und

Np^{6+} : $5f^1$ (${}^2F_{5/2}$; $2,56 \mu_B$).

Für siebenwertiges Neptunium ist die Elektronenkonfiguration

Np^{7+} : $5f^0$ (1S_0 ; $0 \mu_B$)

zu erwarten.

Die experimentell ermittelten magnetischen Suszeptibilitäten liegen jedoch stets unter den von der Theorie geforderten Werten. Die bisher bekannten magnetischen Daten sind ($\mu = \mu_{\text{eff}}$):

für Verbindungen mit Np(IV): $\text{NpCl}_4 \cdot 2,5 \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$: $\mu = 3,06 \mu_B$ ¹¹⁹⁾,

Cs_2NpCl_6 : $\mu = 3,10 \mu_B$ ¹¹⁹⁾,

KNpF_5 : $\mu = 3,31 \mu_B$ ¹¹⁹⁾,

NpO_2 : $\mu = 2,95 \mu_B$ ¹²⁰⁾,

für Verbindungen mit Np(V): $\text{Cs}_2\text{NpOCl}_5$: $\mu = 2,90 \mu_B$ ¹¹⁹⁾,

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2\text{NpOCl}_5$: $\mu = 2,72 \mu_B$ ¹¹⁹⁾,

$\text{Cs}_3\text{NpO}_2\text{Cl}_4$: $\mu = 3,21 \mu_B$ ¹¹⁹⁾,

$\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $\mu = 3,17 \mu_B$ ¹²¹⁾,

für Verbindungen mit Np(VI): $\text{NaNpO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$: $\mu = 2,19 \mu_B$ ¹²¹⁾ und

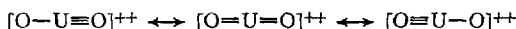
$\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$: $\mu = 2,32 \mu_B$ ¹¹⁹⁾.

Diese Unterschiede von berechneten und gefundenen Werten sind damit zu erklären, daß die Actinidenionen generell eine beträchtliche Abweichung von der Russell-Saunders-Kopplung zeigen. Eine ähnliche Abweichung im magnetischen Verhalten zeigt auch die sauerstofffreie Verbindung NpF_6 (vgl. Abschnitt 9.2.).

Eine $5f^1$ -Konfiguration für Np(VI) wird eindeutig aus Elektronenspinresonanzuntersuchungen an $\text{RbNpO}_2(\text{NO}_3)_3$, das mit $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ verdünnt ist, gefordert. *Bleaney et al.* ¹²²⁾ fanden folgende Werte: $g_{\parallel} = 3,413$ und $g_{\perp} = 0$, während für eine $5f^1$ -Struktur $g_{\parallel} = 4$ und $g_{\perp} = 0$ bzw. für eine $6d$ -Elektronenanordnung $g_{\parallel} = 2$ gefordert wird ¹²³⁾.

Eine der hervorstechendsten Eigenschaften der Chemie der Actiniden ist die Stabilität des „Actinyl“-Ions MeO_2^{n+} ($n = 1$ für Me(V) und $n = 2$ für Me(VI)). Eine Ausnahme davon bildet nur Protactinium, von dem kein „yl“-Ion PaO_2^+ bekannt ist. Bei Kristallstrukturuntersuchungen

zahlreicher Verbindungen des Urans ergab sich, daß die UO_2^{++} -Gruppe linear gebaut ist. Der U—O-Abstand ist allerdings nicht konstant, sondern schwankt je nach Verbindungstyp zwischen 1,70 Å und 1,90 Å. Ionogene U—O-Abstände liegen üblicherweise bei 2,20 Å (Summe der Ionenradien von U^{6+} und O^{2-}). Wegen dieser Abstandsverkürzung muß man auf das Vorliegen einer weitgehend kovalenten Uran-Sauerstoffbindung rückschließen, für die die mesomeren Grenzstrukturen



diskutiert werden ¹²⁴⁾.

Aus der Isomorphie bzw. der Isotypie zahlreicher Verbindungen der sechswertigen Transurane mit solchen des sechswertigen Urans (z. B. UO_2F_2 , $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$, $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$) sowie aus IR-spektroskopischen Untersuchungen von Jones und Pennemann ^{125,126)} bzw. Ohwada ¹²⁷⁾ an den Doppelacetaten $\text{NaMeO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (Me = U—Am) (Tabelle 13) ist abzuleiten, daß auch fünf- und sechswertiges

Tabelle 13. Gitterkonstanten und IR-spektroskopische Daten für $\text{NaMeO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$

Substanz	Gitterkonstanten a [Å] (25 °C)	O—X—O Schwingungen [cm ⁻¹]			Kraftkonstante $k_{\text{Me-O}}$ [dyn/cm]
		ν_1	ν_3	$\nu_1 + \nu_3$	
$\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$	10,6935	856 ¹⁾	931	1781 ¹⁾	$0,715 \cdot 10^6$
$\text{NaNpO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$	10,679	844 ¹⁾	934	1770 ¹⁾	$0,698 \cdot 10^6$
$\text{NaPuO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$	10,670	818 ¹⁾	930	1739 ¹⁾	$0,675 \cdot 10^6$
$\text{NaAmO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$	10,653	749 ¹⁾	914	—	$0,612 \cdot 10^6$

1) Nur bei sehr dicken Proben zu beobachten.

Neptunium, Plutonium und Americium in Form von symmetrischen, linearen MeO_2^+ -Gruppierungen vorliegen. Die Kraftkonstante der Me—O-Bindung in MeO_2^+ hängt etwas von der jeweiligen Verbindung ab. In Ergänzung zu dem Wert von $k = 0,698$ Mdyn/cm für $\text{NaNpO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ wurden folgende Werte gefunden ¹²⁷⁾:

für $\text{NpO}_2(\text{ClO}_4)_2$: $k = 0,744$ Mdyn/cm,

für NpO_2Cl_2 : $k = 0,725$ Mdyn/cm,

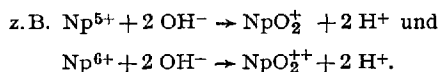
für $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2$: $k = 0,713$ Mdyn/cm und

für NpO_2SO_4 : $k = 0,702$ Mdyn/cm.

Ähnliche Änderungen der Kraftkonstanten sind auch bei den PuO_2^{++} - und AmO_2^{++} -Ionen zu beobachten. Es soll jedoch an dieser Stelle deutlich hervorgehoben werden, daß ein direkter Nachweis für ein dem UO_2^{++} -Ion entsprechendes „Actinyl“-Ion, wie er z.B. durch eine quantitative Auswertung von IR-Spektren oder besser durch Einkristallstrukturuntersuchungen an geeigneten Verbindungen geliefert werden kann, noch nicht erbracht wurde. Die bisherigen Hinweise für das „yl“-Ion MeO_2^+ waren nur von indirekter, wenn auch von sehr beweiskräftiger Natur (Ähnlichkeit von IR-Spektren, Isotypie oder Isomorphie fester Verbindungen, chemisches Verhalten). Die Existenz dieser „yl“-Gruppe bedeutet, daß die Ionen dieser Elemente eine geringere Ladung tragen als ihrer Wertigkeit entspricht, d.h. die fünfwertigen Actiniden verhalten sich in wäßriger Lösung wie formal einwertige, die sechswertigen Elemente wie formal zweiwertige Ionen, was sich natürlich in stärkstem Maße auf die chemische Reaktivität auswirkt.

Ein indirekter Hinweis für die Stabilität des Neptunylions ergibt sich aus der Geschwindigkeit des Austauschs des Sauerstoffs der Neptunylgruppe mit dem des Wassers. Die Geschwindigkeitskonstante der Austauschreaktion zwischen $\text{NpO}_2^{++} + \text{H}_2\text{O}$ (mit ^{18}O markiert) ist $k \leq 6 \cdot 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ (1M HClO_4 , 23°C), sie ist damit größer als die der entsprechenden UO_2^{++} - bzw. PuO_2^{++} -Reaktionen ¹²⁸). Für das NpO_2^+ -Ion wurde eine bedeutend höhere Austauschgeschwindigkeit von $k = 0,31 \text{ sec}^{-1}$ beobachtet. Bei den MeO_2^+ -Ionen ($\text{Me} = \text{U, Np, Pu}$) nimmt k monoton mit der Ordnungszahl des Actinidenelements ab.

Während in wäßriger Lösung die fünf- und sechswertigen Actiniden (Ausnahme Pa) stets als „yl“-Ionen vorliegen, sind in fester Form viele Verbindungen ohne diese Gruppierung bekannt, und zwar nicht nur in sauerstofffreien oder -armen Verbindungen wie CsNpF_6 , NpF_6 oder $\text{Cs}_3\text{NpOCl}_5$. Durch Festkörperreaktionen lassen sich zahlreiche sauerstoffhaltige Verbindungen wie Li_7NpO_6 , $(\text{Np}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{O}_2$, Ba_3NpO_6 , Li_6NpO_6 oder $\text{NpO}_3 \cdot 6 \text{SEO}_{1,5}$ herstellen, die keine „yl“-Gruppe, sondern isolierte Np(V)- bzw. Np(VI)-Ionen enthalten. Nach Auflösen derartiger polynärer Oxide in verdünnten Säuren liegen die Actinidenionen wieder als „yl“-Ionen vor. Diese Umwandlung kann man als irreversible Hydrolyse des Np^{5+} bzw. des Np^{6+} ansehen:



Der irreversible Charakter dieser Reaktion ist dadurch erklärbar, daß in den entstandenen „yl“-Ionen keine ionogene, sondern weitgehend kovalente Bindungen vorliegen, d.h. mit der Hydrolyse geht noch eine Bindungsverfestigung konform. Die von der Festkörperchemie des Nep-

tuniums her bekannten fünf Wertigkeitsstufen Np(III) , Np(IV) , Np(V) , Np(VI) und Np(VII) existieren auch in wäßriger Lösung. Die erstgenannten vier Oxydationsstufen liegen — bei Abwesenheit von Komplexbildnern — als hydratisierte Ionen $\text{Np}^{3+} \cdot \text{aq}$, $\text{Np}^{4+} \cdot \text{aq}$, $\text{NpO}_2^+ \cdot \text{aq}$ und $\text{NpO}_2^{2+} \cdot \text{aq}$ vor, dagegen sind die Ionenspecies des siebenwertigen Neptuniums noch nicht bekannt.

Np(VII) wurde bisher nur in alkalischen Lösungen nachgewiesen ^{129–132)}. Es ist nicht stabil, sondern geht in sechswertiges Neptunium über. Dieser Übergang, dessen Mechanismus noch nicht aufgeklärt wurde, verläuft um so langsamer, je höher die OH^- -Konzentration der Np(VII) -Lösung ist. Dementsprechend ist die Geschwindigkeit der Oxydation von Np(VI) zu Np(VII) unter sonst gleichen Bedingungen um so größer, je höher die OH^- -Konzentration ist (vgl. Tabelle 29). Beim Ansäuern dieser alkalischen Lösungen geht das siebenwertige Neptunium extrem schnell in Np(VI) über, so daß Np(VII) in saurer Lösung noch nicht beobachtet werden konnte.

Die Bildungsenthalpie und die Entropie der einzelnen Ionenspecies sowie einfache Darstellungsmöglichkeiten für die verschiedenen Wertigkeitsstufen des Neptuniums sind in Tabelle 14 zusammengestellt (ergänzt nach ¹³³⁾). Die stabilste Wertigkeitsstufe in Lösung ist die fünfwertige, in der das Neptunium als einfach geladenes, hydratisiertes „yl“-Ion $\text{NpO}_2^+ \cdot \text{aq}$ mit symmetrischer, linearer $[\text{O}-\text{Np}-\text{O}]$ -Bindung vorliegt. Die Chemie des fünfwertigen Neptuniums in wäßriger Lösung ist klar zu übersehen — im Gegensatz zu der Mehrzahl der übrigen fünfwertigen Metalle. Dies hat seinen Grund darin, daß das NpO_2^+ -Ion als formal einwertiges Ion erst bei pH-Werten oberhalb 7 hydrolysiert, nur bei hohen Säurekonzentrationen disproportioniert und keine mehrkernigen Komplexe bildet. Eine Ausnahme von dieser Stabilität bilden lediglich gesättigte KF-Lösungen, in den Np(IV) beständiger als Np(V) ist ¹³⁴⁾.

Etwas im Gegensatz zu der allgemeinen Tendenz, daß die Stabilität der höheren Wertigkeitsstufen der Transuranelemente mit der Ordnungszahl abnimmt, steht jedoch, daß sechswertiges Neptunium deutlich instabiler als sechswertiges Plutonium ist. Das Oxydationspotential des sechswertigen Neptuniums ($\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^+$: $E = +1,14 \text{ V}$; $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$: $E = +0,92 \text{ V}$) ist vergleichbar mit denjenigen von Brom (Br_2/Br^- : $E = +1,07 \text{ V}$) und Mangandioxid ($\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$: $E = +1,23 \text{ V}$), so daß sechswertiges Neptunium als ein mäßig starkes Oxydationsmittel angesehen werden muß. In Gegenwart oxydierbarer Substanzen, d.h. auch bei Extraktionen und Ionenaustauschuntersuchungen, ist daher eine mögliche Reduktion des sechswertigen Neptuniums zu berücksichtigen. Dreiwertiges Neptunium ist ein mittleres Reduktionsmittel und nur unter Sauerstoffausschluß stabil; in Gegenwart von Luftsauerstoff wird

Tabelle 14. Neptunium-Ionen in wäßriger Lösung

Wertigkeit	Ionenform	Farbe	Bildungsenthalpie $\Delta H_f^{\circ} 298^{\circ} \text{K}$ [kcal/mol]	Entropie [cal/g-Atom·grad]	Einfache Darstellungsmethoden
+ 3	Np^{3+}	blau-violett	-127	-31	1) $\text{Np}(> \text{III}) + \text{H}_2/\text{Pt}$ 2) elektrolyt. Reduktion
+ 4	Np^{4+}	gelb-grün	-132,5	-78	1) $\text{Np}^{3+} + \text{O}_2$ 2) $\text{Np}(\text{V}) + \text{SO}_2$ 3) $\text{Np}(\text{V}) + \text{J}^-$ (5M HCl)
+ 5	NpO_2^+	grün	-231	12	1) $\text{Np}^{4+} + \text{HNO}_3$ (Wärme) 2) $\text{Np}^{6+} + \text{stöchiometr. J}^-$ 3) $\text{Np}^{6+} + \text{NH}_2\text{OH}$
+ 6	NpO_2^{++}	rosa	-208	-17	1) $\text{Np}(< \text{VI}) + \text{HClO}_4$ (abrauchen) 2) $\text{Np}(< \text{VI}) + \text{Ag}(\text{II})\text{O}$ (oder BrO_3^- , Ce^{4+})
+ 7		grün			1) Auflösen von thermisch dargestelltem Li_5NpO_8 in verdünnten Alkalien 2) $\text{Np}(\text{VI}) + \text{Ozon}$ (oder XeO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Perjodat) in 0,5–3,5M MeOH

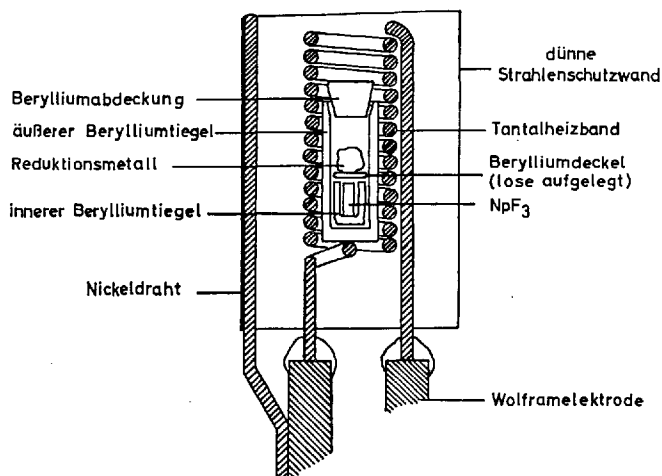
es zu Np(IV) oxydiert. Eine Zusammenstellung über die Stabilität der einzelnen Wertigkeitsstufen des Neptuniums in verschiedenen wäßrigen Lösungen ist in Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15. *Stabilität der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Neptuniums in wäßriger Lösung*

Wertigkeitsstufe	Lösung	Stabilität
Np(III)	1M HCl	Sehr instabil, wird durch Sauerstoff rasch oxydiert
	H ₂ SO ₄	Oxydation durch H ⁺ -Ionen (Normalpotential Np(III)/Np(IV) $\approx +0,1$ V in 0,1M H ₂ SO ₄)
	HNO ₃	rasche Oxydation
Np(IV)	HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃	stabil, langsame Oxydation zu Np(V) durch Luftsauerstoff möglich
Np(V)	HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃	stabil, Disproportionierung nur in konzentrierten Säuren
Np(VI)	1M HCl	in der Kälte sehr langsame, in der Wärme rasche Reduktion zu Np(V)
Np(VII)	LiOH	instabil; Übergang in Np(VI) erfolgt um so schneller, je niedriger LiOH-Konzentration ist

8. Neptunium-Metall und Legierungen

Fried und *Davidson* erhielten 1948 zum ersten Mal metallisches Neptunium durch Reduktion von etwa 50 µg NpF₃ mit Bariumdampf bei 1200 °C in der in Abb. 17 aufgeführten Apparatur ¹³⁵⁾. In größeren Mengen stellt man heute metallisches Neptunium durch Reduktion von NpF₄ mit Calciummetall dar. Bei Ansätzen von 100–400 g NpF₄ lassen sich — falls 30% Ca als Überschuß und 0,25–0,35 Mol J₂/g-atom Np als „booster“ angewandt werden — Ausbeuten um 99% erzielen ¹³⁶⁾. Das zugesetzte Jod hat den Zweck, die bei der Reduktion freiwerdende Wärmemenge zu erhöhen, um damit ein Schmelzen von Metall (Regulusbildung!) und Schlacke zu bewirken. Gleichzeitig setzt das entstehende CaJ₂ den Schmelzpunkt der CaF₂-Schlacke herab. Wegen der höheren Reaktionswärme wird NpF₄ dem NpF₃ vorgezogen.

Abb. 17. Apparatur der Erstdarstellung von metallischem Neptunium (nach ¹³⁵)

Neptunium ist in reiner Form ein silberglänzendes, duktiles Metall mit einem Schmelzpunkt von 637 °C, der beträchtlich niedriger liegt, als man erwarten sollte ¹³⁷). Aus Messungen des Dampfdrucks von flüssigem Neptunium, der im Bereich von 1700–1950 °K der Beziehung

$$\log p [\text{atm}] = -20600/T [^\circ\text{K}] + 5,10$$

folgt, läßt sich der Siedepunkt zu 4175 °K extrapolieren ¹³⁸). Die Verdampfungswärme des Neptuniums beträgt $\Delta H_{1800\text{ }^\circ\text{K}} = 94,3 \text{ kcal/mol}$ (Verdampfungsentropie $\Delta S_{1800\text{ }^\circ\text{K}} = 23,3 \text{ cal/g-atom} \cdot \text{grad}$).

Von metallischem Neptunium sind drei Modifikationen bekannt (Tabelle 16): α -Np, β -Np und γ -Np, deren Umwandlungspunkte nach neueren Messungen bei 280 °C ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) und bei 570 °C ($\beta \rightleftharpoons \gamma$) liegen ¹³⁹) und damit von den früher angenommenen Werten 278 °C bzw. 550–570 °C ¹⁴⁰) nur wenig abweichen.

Neptuniummetall gleicht in etwa dem Uran, das ebenfalls drei Modifikationen besitzt, während das nächste Element, Plutonium, sechs Metallmodifikation aufweist, ein in der Metallurgie übrigens einmaliger Fall. In Abb. 18 sind die verschiedenen Modifikationen der Actinidenmetalle, soweit sie bekannt sind, einander gegenübergestellt. Die Struktur von α -Np ist hierbei ebenso einmalig unter den Metallen wie die des Pa, α -U und β -U; eine entfernte Verwandtschaft besteht zwischen den Gittertypen von α -Np und α -U.

Tabelle 16. *Strukturdaten für Neptuniummetall 139,140*

Modifikation	Stabilitätsbereich	Gittersymmetrie	Raumgruppe	Gitterkonstanten [Å]			Röntg. Dichte [g/cm ³]
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
α -Np	280 °C	orthorhombisch	Pmcn	4,721	4,888	6,661	20,48
β -Np	280–577 °C	tetragonal	P4 ₂	4,895 ¹⁾		3,386 ¹⁾	19,40
γ -Np	577–637 °C	kubisch	Im3m	3,518 ²⁾			18,04

1) Bei 312 °C

2) Bei 600 °C

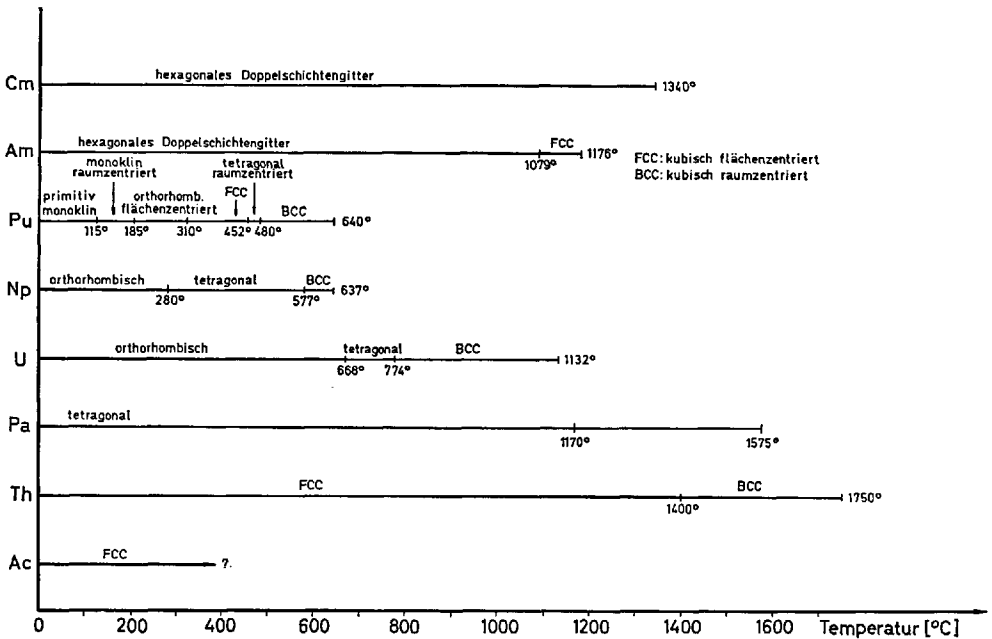


Abb. 18. Allotrope Modifikationen der Actinidenmetalle und ihre Umwandlungs- bzw. Schmelzpunkte

α -Np enthält in seiner orthorhombischen Elementarzelle 8 Atome auf zwei unterschiedlichen Punktlagen:

$$4 \text{ Np}_I \text{ in } \pm \left(\frac{1}{4}, y, z \right), \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2} \right) \text{ mit } y = 0,208 \text{ und } z = 0,036$$

sowie

$$4 \text{ Np}_{II} \text{ in } \pm \left(\frac{1}{4}, y, z \right), \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2} \right) \text{ mit } y = 0,842 \text{ und } z = 0,319.$$

Die Struktur kann als stark deformiertes kubisch-raumzentriertes Gitter angesehen werden, wobei die Koordinationszahl der Subzelle von acht auf vier herabgesetzt wird mit Np-Np-Abständen von 2,60 Å (1 ×), 2,63 Å (1 ×) und 2,64 Å (2 ×). Diese vier Bindungen sind kovalenter Natur und entsprechen den Abständen zwischen einer einfachen und einer

Doppelbindung. Die Ausdehnungskoeffizienten betragen zwischen 20 °C–275 °C:

$$\begin{aligned}\alpha_a &= 24 \cdot 10^{-6}/\text{grd}, \\ \alpha_b &= 25 \cdot 10^{-6}/\text{grd} \text{ und} \\ \alpha_c &= 34 \cdot 10^{-6}/\text{grd}.\end{aligned}$$

Die Umwandlungswärme $\alpha\text{-Np} \rightleftharpoons \beta\text{-Np}$ beträgt bei 283 °C 2,0 kcal/mol ¹⁴¹⁾. Die spezifische Wärme für $\alpha\text{-Np}$ beträgt $c_p = 0,0314 \text{ cal/g} \cdot \text{grd}$ bei 60 °C und $0,0402 \text{ cal/g} \cdot \text{grd}$ bei 207 °C.

$\beta\text{-Np}$ besitzt eine tetragonale Elementarzelle mit vier Atomen pro Zelle und den Atomlagen

$$\begin{aligned}2 \text{ Np}_I &\text{ in } (0,0,0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \text{ und} \\ 2 \text{ Np}_{II} &\text{ in } \left(\frac{1}{2}, 0, z\right) \text{ mit } z = 0,375.\end{aligned}$$

Gleich $\alpha\text{-Np}$ treten hier auch vier kürzeste Bindungsabstände mit 2,76 Å (für 313 °C) auf, daneben sechs weitere Np–Np-Bindungen mit Abständen bis 3,56 Å. Die vier kurzen Abstände sind für kovalente Bindungen mit einer „Bindungsstärke“ von 1,35 charakteristisch. Die Ausdehnungskoeffizienten von $\beta\text{-Np}$ für den Bereich 282 °C–425 °C sind:

$$\begin{aligned}\alpha_a &= 64 \cdot 10^{-6}/\text{grd} \text{ und} \\ \alpha_c &\approx 0.\end{aligned}$$

$\gamma\text{-Np}$ weist das kubisch-raumzentrierte Gitter des $\alpha\text{-Fe}$ auf. Aus den auf Raumtemperatur extrapolierten Gitterkonstanten läßt sich ein kürzester Np–Np-Abstand in $\gamma\text{-Np}$ von 2,97 Å abschätzen.

Aus dem Druck-Temperatur-Diagramm (Abb. 19) ergibt sich, daß der Existenzbereich des $\gamma\text{-Np}$ mit steigendem Druck abnimmt, während der Schmelzpunkt des Neptuniums erwartungsgemäß mit dem Druck ansteigt. Der Tripelpunkt $\beta\text{-Np}/\gamma\text{-Np}/\text{Schmelze}$ liegt bei 725 °C und 32 kbar ¹⁴²⁾. Die verschiedenen Modifikationen des Neptuniums besitzen einen elektrischen Widerstand von $105\text{--}120 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ¹⁴³⁾. Bedingt durch strahlenchemische Effekte nimmt der Widerstand des Neptuniums mit der Lagerzeit zu, bei 5 °K beträgt diese Zunahme $2,15 \cdot 10^{-4} \mu\Omega \cdot \text{cm/h}$ ^{144,145)}.

An trockener Luft ist Neptuniummetall bei Zimmertemperatur ziemlich beständig, es überzieht sich nur langsam mit einer dünnen Oxidschicht. Bei höherer Temperatur erfolgt eine rasche Oxydation zu NpO_2 . Neptunium löst sich leicht in Salzsäure oder Schwefelsäure. Die Lösungs-

wärmen von Np-Metall in 1M HCl sind $\Delta H_{298}^{\circ} = -126,2$ kcal/mol zu Np^{3+} und $\Delta H_{298}^{\circ} = -132,3$ kcal/mol zu Np^{4+} . Die Differenz ist als Enthalpie für den Übergang $\text{Np}^{3+} \rightarrow \text{Np}^{4+} + e^-$ anzusehen ^{145a}.

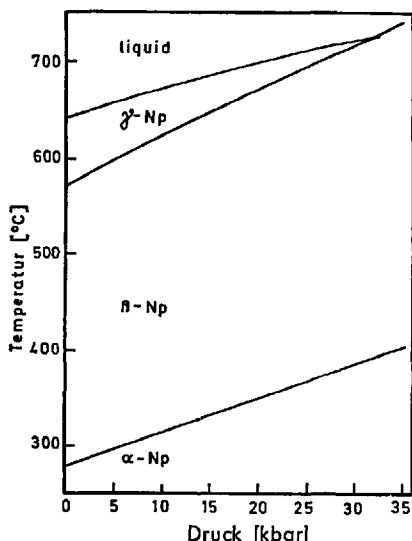


Abb. 19. Druck-Temperatur-Diagramm des Neptuniums (nach ¹⁴²)

Im Gegensatz zu seinen Nachbarelementen Uran und Plutonium liegen über Legierungssysteme des Neptuniums nur wenige Untersuchungen vor, vollständige Phasendiagramme sind nur von den Systemen U—Np (Abb. 20) und Np—Pu (Abb. 21) bekannt ^{146,147}. Zwischen γ -U und γ -Np sowie zwischen γ -Np und ϵ -Pu besteht eine lückenlose Mischbarkeit. Im System Np—Pu existiert zwischen 3–50 Gew.-% Np eine orthorhombische η -Phase mit den Gitterkonstanten $a = 10,86$ Å, $b = 10,67$ Å und $c = 10,43$ Å (375 °C; 19 Gew.-% Np), deren Struktur nahe mit der des β -Plutoniums verwandt ist, aber keine Ähnlichkeit mit den η - bzw. ξ -Uran-Plutonium-Phasen zeigt ¹⁴⁶. Im System Uran-Neptunium erstreckt sich von 25–52 Gew.-% Uran (bei Raumtemperatur) eine kubisch kristallisierende δ -Phase, die mit der ξ -Phase des Systems U—Pu isostrukturell ist. Sie zersetzt sich bei 668 °C peritektisch in γ -Np + β -U. Die Gitterkonstante steigt von 10,55 Å für 25 Gew.-% U auf 10,63 Å für 50 Gew.-% U. Bei höheren Temperaturen spalten sich — wie auch in der ξ -U—Pu-Phase — die Beugungsreflexe auf, so daß eine tetragonale Verzerrung mit $c/a \approx 1,02$ bei 500 °C anzunehmen ist.

Neptunium zeigt eine — von anderen Elementen in diesem Ausmaße nicht bekannte — extrem hohe Löslichkeit sowohl in α -U und β -U als auch in α -Pu und β -Pu (Tabelle 17). Dies ist auf den kovalenten Anteil der Bindungen in den Niedertemperaturmodifikationen der drei Metalle zurückzuführen, da z. B. die Löslichkeit von Neptunium in γ - und δ -Plutonium mit ihrem metallischeren Charakter bedeutend geringer ist. Eine Löslichkeit von Np in α -U und β -U und von U in α -Np sowie

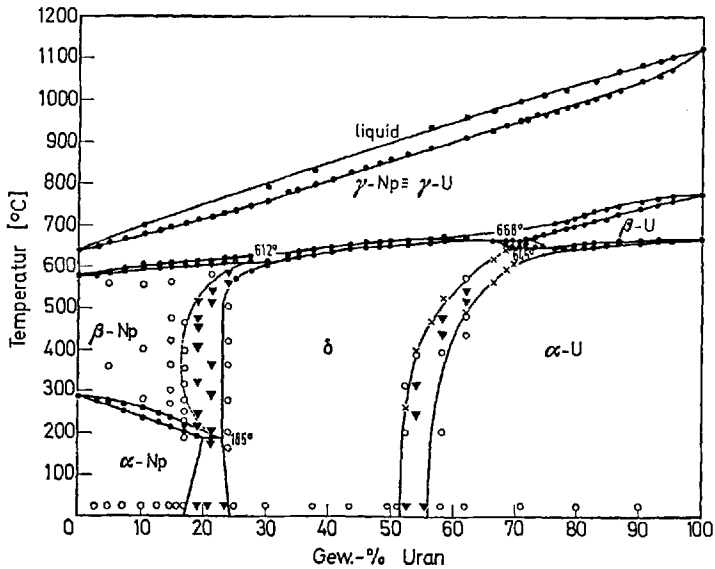


Abb. 20. Das Phasendiagramm des Systems Uran-Neptunium (nach 147)

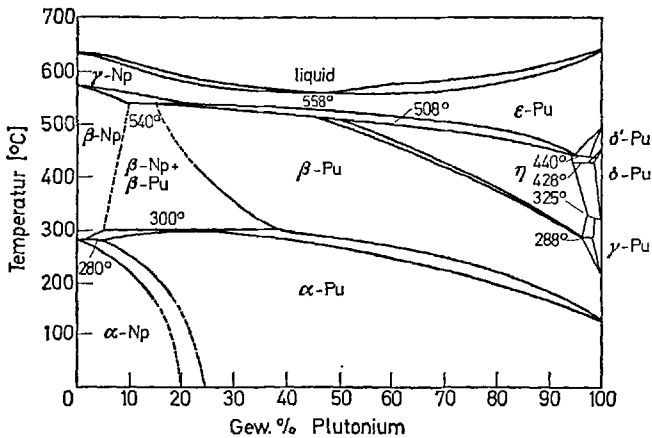


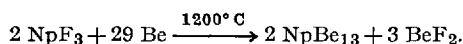
Abb. 21. Das Phasendiagramm des Systems Neptunium-Plutonium (nach 146)

von Pu in α -Np und β -Np setzt die entsprechenden Umwandlungstemperaturen herab, während eine solche von U in β -Np und Np in α -Pu bzw. β -Pu zu einer Erhöhung der jeweiligen Umwandlungstemperatur führt.

Tabelle 17. Die maximale Löslichkeit von Uran, Neptunium und Plutonium untereinander

Lösungsmittel	Gelöster Stoff [Gew.-%]		
	U	Np	Pu
α -U	—	43	15
α -Np	20	—	19
α -Pu	1	96	—
β -U	—	26	20
β -Np	26	—	10
β -Pu	2	86	—

Die bisher bekannten intermetallischen Verbindungen des Neptuniums mit Aluminium (NpAl_2 , kubisch, Raumgruppe $\text{Fd}3\text{m}$, $a = 7,785 \text{ \AA}$; NpAl_3 , kubisch, AuCu_3 -Typ, $a = 4,262 \text{ \AA}$; NpAl_3 : orthorhombisch, Raumgruppe Imma , $a = 4,42 \text{ \AA}$, $b = 6,26 \text{ \AA}$, $c = 13,71 \text{ \AA}$) bzw. mit Beryllium (NpBe_{13} , kubisch, Raumgruppe $\text{Fm}3\text{c}$, $a = 10,266 \text{ \AA}$) lassen sich direkt durch Reduktion von NpF_3 mit überschüssigem Al- bzw. Be-Metall herstellen, z. B.



Sie sind isotyp mit den formelgleichen Verbindungen des Thoriums, Urans und Plutoniums.

Im System Neptunium-Bor konnten vier Boride nachgewiesen werden (^{147a}), die mit den entsprechenden Verbindungen des Urans und Plutoniums isostrukturell sind:

- NpB_2 : hexagonal mit $a = 3,165 \text{ \AA}$; $c = 3,975 \text{ \AA}$;
 NpB_4 : tetragonal mit $a = 7,0901 \text{ \AA}$; $c = 3,9938 \text{ \AA}$;
 NpB_6 : kubisch-primitiv mit $a = 4,1129 \text{ \AA}$ und
 NpB_{12} : kubisch-flächenzentriert mit $a = 7,478 \text{ \AA}$.

Ihre Darstellung gelingt am einfachsten durch Umsetzung oder Lichtbogenschmelzen von Neptunium und Bor. Erhitzt man diese Boride in einem ZrB_2 -Tiegel auf hohe Temperaturen, so beobachtet man, daß NpB_6 und NpB_{12} unter B-Abspaltung, NpB_2 unter Np-Abspaltung in NpB_4 als kongruent verdampfendes Spezies übergehen.

9. Festkörperchemie des Neptuniums

9.1. Hydride

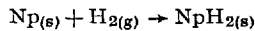
Durch Erhitzen von Neptuniummetall in einer Wasserstoffatmosphäre erhält man die beiden Hydride NpH_2 und NpH_3 ¹⁴⁹⁾. Das im Fluoritgitter kristallisierende NpH_2 ($a = 5,343 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{ber.}} = 10,41 \text{ g/cm}^3$, Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) besitzt eine Phasenbreite von NpH_2 bis $\text{NpH}_{2,7}$. Im Gegensatz zu PuH_{2+x} und den Dihydridphasen der Seltenen Erden nimmt die Gitterkonstante von NpH_{2+x} mit steigendem H:Np-Verhältnis zu. Das hexagonale NpH_3 ($a = 6,51 \text{ \AA}$, $c = 6,71 \text{ \AA}$, $\rho_{\text{ber.}} = 9,71$, Raumgruppe $\text{P}\bar{3}\text{c}1$) ist isostrukturell mit PuH_3 ¹⁵⁰⁾, GdH_3 ¹⁵¹⁾ und HoD_3 (Tysonit (LaF_3)-Struktur). Nach neueren Untersuchungen von *Mansmann* bzw. *Zalkin* et al. an HoD_3 (Neutronenbeugung) und LaF_3 (Einkristalluntersuchungen) besitzt die Tysonitstruktur die Raumgruppe $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ mit 6 Molekülen pro Elementarzelle ^{152–155)}.

Erhitzt man die Neptuniumhydride im inerten Gasstrom oder im Vakuum auf etwa 300°C , so bildet sich fein verteiltes, pyrophores Neptuniummetall, das für zahlreiche Reaktionen eingesetzt wird, bei denen kompaktes Metall Schwierigkeiten bereitet. Der Zersetzungsdruck von NpH_2 läßt sich zwischen 623°K und 898°K über die Beziehung

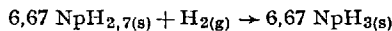
$$\log p [\text{atm}] = 6,257 - 6\,126/T [^\circ\text{K}]$$

berechnen.

Die Bildungswärme von NpH_2 nach der Reaktion



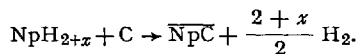
ist $\Delta H = -28 \text{ kcal/mol}$ ($623\text{--}898^\circ\text{K}$), diejenige für NpH_3 nach



beträgt $\Delta H = -17,1 \text{ kcal/mol H}_2$.

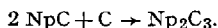
9.2. Carbide und Silicide

Reines Neptuniummonocarbid NpC entsteht nach *Lorenzelli* ¹⁵⁶⁾ durch Umsetzung eines Gemisches von Neptuniumhydrid und Kohlenstoff bei 1400°C im Hochvakuum:



Neptuniumcarbid ist ähnlich $\overline{\text{PuC}}$ nur bei Kohlenstoffunterschuß einphasig und daher als NpC_{1-x} oder $\overline{\text{NpC}}$ zu formulieren. Die Phasenbreite des einphasigen Gebiets liegt nach *Nevitt* zwischen $\text{NpC}_{0,72}$ und $\text{NpC}_{0,96}$ ¹⁵⁷⁾. $\overline{\text{NpC}}$ ist unterhalb 200 °K ferromagnetisch, bei 310 °K erfolgt vermutlich eine weitere Strukturumwandlung von der paramagnetischen in eine geordnete magnetische Struktur ¹²⁰⁾. Es besitzt Kochsalzstruktur mit $a = 5,0026 \text{ \AA}$ für $\text{NpC}_{0,94}$ ($\rho_{\text{ber.}} = 13,17 \text{ g/cm}^3$).

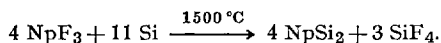
Neptuniumsescuicarbid Np_2C_3 bildet sich durch Reaktion von $\overline{\text{NpC}}$ mit überschüssigem Kohlenstoff bei 1400 °C und $5 \cdot 10^{-6}$ Torr ⁷²⁾:



Es ist isotyp mit den analogen Verbindungen des Urans und Plutoniums und kristallisiert in der Raumgruppe $\overline{\text{I43d}}$ mit $a = 8,1023 \text{ \AA}$ bei $\rho_{\text{ber.}} = 12,74 \text{ g/cm}^3$.

Ein pseudotetragonales Neptuniumdicarbid ($a = 3,580 \text{ \AA}$, $c = 6,030 \text{ \AA}$, $\rho_{\text{ber.}} = 11,73 \text{ g/cm}^3$, Raumgruppe I4/mmm (?) soll bei der Reaktion von NpO_2 mit einem Graphittiegel bei 2660–2800 °C entstehen. Nähere Untersuchungen sowie eine Bestätigung stehen noch aus.

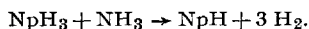
Das mit ThSi_2 isostrukturelle tetragonale NpSi_2 ($a = 3,97 \text{ \AA}$, $c = 13,70 \text{ \AA}$, $\rho_{\text{ber.}} = 9,02 \text{ g/cm}^3$, Raumgruppe I4/amd) läßt sich durch Reaktion von NpF_3 mit Siliciumpulver darstellen:



Mit 6M HCl reagiert es unter Freisetzung von Siliciumwasserstoffen.

9.3. Nitride und Phosphide

Schwarzes kubisches Neptuniumnitrid ($a = 4,8987 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{ber.}} = 14,18 \text{ g/cm}^3$; Raumgruppe $\text{Fm}\overline{3}\text{m}$) erhält man durch Reaktion von Neptuniumhydrid mit Ammoniak bei 800 °C:



Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Mineralsäuren. NpN schmilzt unter einem Stickstoffdruck von 10 atm kongruent bei 2830 °C ¹⁵⁸⁾. Der N_2 -Partialdruck über NpN folgt der Beziehung

$$\log p [\text{atm}] = 8,193 - 29,54 \cdot 10^3/T + 7,87 \cdot 10^{-18} \cdot T^5 \quad (T \text{ in } ^\circ\text{K}).$$

Durch Umsetzung von metallischem Neptunium mit einem Überschuß an rotem Phosphor bei 750 °C wurde das im Th_3P_4 -Gitter kristallisierende Neptuniumphosphid Np_3P_4 erhalten. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in 6M HCl unter Freisetzung von Phosphinen.

9.4. Oxide

9.4.1. Binäre Oxide des Neptuniums

Im System Neptunium-Sauerstoff (-Wasser) sind folgende binäre Oxide bzw. Oxidhydrate bekannt: $\text{NpO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Np_3O_8 , Np_2O_5 , $\text{NpO}_2(\text{OH})$ und NpO_2 ^{159–163}), ein mit La_2O_3 isostrukturelles Np_2O_3 wird vermutet ¹⁵⁹). Bei dem häufig zitierten Neptunium(IV)-hydroxid dürfte es sich wohl um ein schlecht kristallisiertes Oxidhydrat $\text{NpO}_2 \cdot \text{aq}$ handeln, da auf Röntgendiagrammen derartiger Präparate häufig die Beugungsreflexe des Fluoritgitters angedeutet sind.

Zur Darstellung der Neptuniumtrioxidhydrate $\text{NpO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oxydiert man eine wäßrige Aufschlämmung des grüngelben Neptunium(V)-hydroxids (aus einer NpO_2^+ -Lösung mit Ammoniak zugänglich) bei 18° C bzw. 90° C durch Einleiten von Ozon. $\text{NpO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erhält man als braunen Niederschlag ebenfalls bei der Auflösung einer bei 150 °C ozonisierten neptuniumhaltigen LiNO_3 – KNO_3 -Salzschmelze. $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($a = 5,607 \text{ \AA}$, $b = 6,270 \text{ \AA}$, $c = 9,956 \text{ \AA}$, Raumgruppe Pbca) ist isostrukturell mit dem orthorhombischen $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und nach dem Infrarotspektrum korrekter als $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ zu formulieren. Durch thermischen Abbau von $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 300 °C entsteht das dunkelbraune Neptuniumpentoxid Np_2O_5 (monoklin, $a = 4,183 \text{ \AA}$, $b = 6,584 \text{ \AA}$, $c = 4,086 \text{ \AA}$, $\beta = 90,32^\circ$), das strukturell dem Np_3O_8 sehr nahe steht. Versuche zur Darstellung von wasserfreiem NpO_3 durch Oxydation von NpO_2 mit Sauerstoff bei 28 atm oder durch Einwirkung von atomarem Sauerstoff auf verschiedene Verbindungen des fünf- und sechswertigen Neptuniums blieben ohne Erfolg.

Das mit U_3O_8 isostrukturelle orthorhombische Np_3O_8 ($a = 6,584 \text{ \AA}$, $b = 4,086 \text{ \AA}$, $c = 4,183 \text{ \AA}$) läßt sich sowohl durch Oxydation von Neptunium(IV)- oder Neptunium(V)-hydroxid mit Luft oder NO_2 bei 300–400 °C als auch durch thermischen Abbau eines als „Ammoniumdineptunat(VI)-Hydrat“ bezeichneten Niederschlags bei 275 °C in Luft darstellen. Es ist thermisch sehr instabil, oberhalb 500 °C gibt es Sauerstoff ab und geht in NpO_2 über. Beim Auflösen in verdünnten Mineralsäuren entsteht eine Lösung mit NpO_2^+ und NpO_2^{++} im Verhältnis 2:1. Das grüne Neptuniumdioxid NpO_2 als das stabilste Oxid des Neptuniums bildet sich bei der thermischen Zersetzung zahlreicher Neptuniumverbindungen bei 600–1000 °C. Es besitzt wie alle Actinidendioxide Fluoritstruktur mit $a = 5,434 \text{ \AA}$ und $\rho_{\text{ver.}} = 11,14 \text{ g/cm}^3$. Seine Gitterkonstante ordnet sich ausgezeichnet in die Reihe der übrigen Actinidendioxide ein. NpO_2 besitzt einen sehr niedrigen Dampfdruck (bei 2000 °C ist er etwa $5 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$), der im Bereich von 2000–2500° K durch die Beziehung

$$\log p [\text{atm}] = 8,39 - 31100/T [^\circ\text{K}]$$

wiedergegeben wird ¹⁵⁹⁾. Die massenspektrometrisch nachgewiesenen Species in der Gasphase sind NpO_2 und in geringer Menge NpO . Die Dissoziationsenergien von $\text{NpO}_{2(g)}$ und $\text{NpO}_{(g)}$ betragen 14,3 eV bzw. 7,4 eV; die Sublimationswärme von NpO_2 ist 142,3 kcal/mol. Beim Abschrecken von Np -Oxid-Dampf von 2400 °K ergaben sich Anzeichen für ein mit dem hexagonalen La_2O_3 isostrukturelles Oxid, bei dem es sich wohl um $\text{A-Np}_2\text{O}_3$ handeln dürfte ¹⁵⁹⁾. Die freie Bildungsenergie des NpO_2 läßt sich über die Beziehungen

$$\Delta G [\text{kcal/mol}] = -254,10 + 40,5 \cdot 10^{-3} \cdot T [^\circ\text{K}] \text{ für festes } \text{NpO}_2 \text{ und}$$

$$\Delta G [\text{kcal/mol}] = -113,00 + 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot T [^\circ\text{K}] \text{ für gasförmiges } \text{NpO}_2$$

berechnen. Die durch Verbrennen von reinem Np -Metall in Sauerstoff bestimmte Bildungsenthalpie des NpO_2 liegt mit $\Delta H_{298,15^\circ\text{K}} = -256,7$ kcal/mol ¹⁶⁴⁾ zwischen den Werten des Urans und Plutoniums.

Die spezifische Wärme von NpO_2 weist bei 25,3 °K — ähnlich dem UO_2 bei 28,7 °K — einen anomalen Verlauf auf, was einem antiferromagnetischen Anteil an der spezifischen Wärme unterhalb dieser Temperatur zugeschrieben wird ¹⁶⁵⁾. Auch magnetische Messungen deuten auf eine antiferromagnetische Umwandlung mit einem Néel-Punkt von 25 °K ¹²⁰⁾, während Neutronenbeugungsuntersuchungen dafür keine Hinweise geben ^{39,166)}. Selbst bei 4,5 °K zeigt die Neutronenbeugungsaufnahme das reine Fluoritgitter ohne zusätzliche, auf magnetische Ordnung deutende Überstrukturreflexe.

NpO_2 ist in konzentrierten Säuren löslich, Zusätze von oxydierenden Reagenzien wie KMnO_4 , KBrO_3 beschleunigen die Auflösung beträchtlich.

9.4.2. Neptunium(IV)-peroxid

Nach Zugabe von Wasserstoffperoxid zu einer salpetersauren Np(IV) -Lösung fällt Np(IV) -Peroxid als purpurgrauer Niederschlag aus. Bei niedriger Säurekonzentration (1M HNO_3) entsteht die kubisch-flächenzentrierte Modifikation ($a = \text{ca. } 17 \text{ \AA}$) mit einem Peroxid:Np-Verhältnis von 2,9; bei höherem Säuregehalt (ca. 3M HNO_3) bildet sich ein Np(IV) -Peroxid, dessen Röntgendiagramm weitgehende Ähnlichkeit mit dem des hexagonalen Plutoniumperoxids aufweist und mit 3,3 ein höheres Peroxid:Np-Verhältnis besitzt als die kubische Form. Durch Behandlung mit 3M Salpetersäure läßt sich das kubische Neptuniumperoxid in die hexagonale Form überführen. Neptuniumperoxid besitzt bei einer H_2O_2 -Konzentration von 4,6M und 23 °C in 1,5M HNO_3 ein Minimum der Löslichkeit mit etwa 22 mg/l ¹⁶⁷⁾. Unter sonst gleichen Bedingungen nimmt die Löslichkeit mit der H_2O_2 -Konzentration von 100 mg/l in 2M H_2O_2 auf ca. 11 mg/l in 6,7M H_2O_2 ab, jeweils bei 23 °C und 2,5M

HNO_3 . Für den Bereich 3–5M H^+ folgt die Löslichkeit S recht genau der Beziehung

$$S = 9,93 [\text{H}^+]^4 / [\text{H}_2\text{O}_2]^2.$$

Die häufig benutzte Schreibweise $\text{NpO}_4 \cdot \text{aq}$ ($= \text{Np}(\text{O}_2)_2$) für Neptuniumperoxid stellt nur eine Näherungsformel für die tatsächliche Zusammensetzung dar. Entsprechendes gilt auch für das Plutonium(IV)-peroxid, während das formelgleiche Peroxid des sechswertigen Urans $\text{UO}_4 \cdot \text{aq}$ ($= \text{UO}_2(\text{O}_2)$) mit dieser stöchiometrischen Zusammensetzung durchaus darstellbar ist.

9.4.3. Ternäre und polynäre Oxide des Neptuniums

Vollständige Phasendiagramme von Neptuniumoxidsystemen sind noch nicht bekannt. Durch Festkörperreaktion von NpO_2 mit den Oxiden anderer Elemente oder durch Ausfällen aus einer LiNO_3 – NaNO_3 -Schmelze lassen sich allerdings je nach den Reaktionsbedingungen und zugegebenem Metalloxid zahlreiche ternäre Oxide oder Oxidphasen des vier-, fünf-, sechs- und siebenwertigen Neptuniums isolieren, von denen in Tabelle 18 die bisher bekannten Vertreter mit ihren Gittertypen angegeben sind. Die Mehrzahl der bisher bekannten ternären und polynären Oxide enthält das Neptunium dabei in der vierten und sechsten Oxydationsstufe.

Erhitzt man ein Gemisch $\text{Li}_2\text{O} + \text{NpO}_2$ (2,5:1) im Sauerstoffstrom auf 400–420 °C, so erhält man das hexagonale Li_5NpO_6 mit siebenwertigem Neptunium ¹²⁹⁾. Es ist die erste kristalline Verbindung mit bekannter Struktur dieser erst 1967 entdeckten Wertigkeitsstufe ¹³⁰⁾. Isostrukturelle Verbindungen sind von J(VII), Re(VII), Tc(VII), Os(VII) und Pu(VII) bekannt; ein ähnliches Kristallgitter weisen auch die nicht-formelgleichen Verbindungen Li_6NpO_6 mit Np(VI) und Li_7NpO_6 mit Np(V) auf. Diese strukturelle Verwandtschaft der Li_xMeO_6 -Verbindungen wurde erstmals von Scholder festgestellt. Eine Strukturaufklärung erfolgte von Hauck am Beispiel des Li_5ReO_6 ^{176a)}. Oberhalb 420 °C gibt Li_5NpO_6 Sauerstoff ab und geht in Lithiumneptunat(VI) über. Die Zuordnung der Wertigkeitsstufe +7 ergibt sich sowohl durch die Gewichtszunahme bei der Oxydation des NpO_2 als auch dadurch, daß die in verdünnter LiOH gelöste Substanz das reine Absorptionsspektrum von Np(VII) zeigt. Die gleiche Reaktion führt bei Plutonium zu Li_5PuO_6 mit siebenwertigem Plutonium ¹⁷⁷⁾, dagegen läßt sich Americium nicht über Am(VI) hinaus oxydieren. Die schwarz gefärbte Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NpO}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ erhielten Krot et al. ¹³²⁾ durch Fällung aus einer Np(VII)-Lösung mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Weitere durch Fällungsreaktionen erhaltene Verbindungen des siebenwertigen Neptuniums sind $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot \text{aq}$, $\text{Sr}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot \text{aq}$ und $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}](\text{NpO}_5)_3 \cdot \text{aq}$ ^{132a)}.

Tabelle 18. Ternäre Oxide des Neptunioms

Wertigkeits- stufe	Verbindung	Gitter- symmetrie	Raum- gruppe	Gitterkonstanten			Isostrukturelle Verbindungen	Lit.
				a [Å]	b [Å]	c [Å]		
Np(VII)	Li_5NpO_6	hexagonal	$P3_112$	5,21		14,61	Tc, Re, Pu	129)
Np(VI)	$\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$	rhomboedr.	$R\bar{3}m(?)$	6,312			36,13	168,169)
	$\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$	orthorhomb.		3,91	7,27	17,11	U	170)
	$(\text{Li}, \text{Na})_2\text{Np}_2\text{O}_7$	orthorhomb.		3,92	6,77	17,65	U	170)
	$\alpha\text{-Na}_2\text{NpO}_4$	orthorhomb.	Cmmm	9,685	5,705	3,455	U	168,169)
	$\beta\text{-Na}_2\text{NpO}_4$	orthorhomb.	Fmmm	5,936	5,785	11,652	U	168,169)
	$\alpha\text{-Na}_4\text{NpO}_5$	kubisch	$Fm\bar{3}m$	4,739			U, Pu, Am	168,169)
	$\beta\text{-Na}_4\text{NpO}_5$	tetragonal	$I4/m$	7,515		4,597	U, Pu, Am	168,169)
	Na_6NpO_6	hexagonal	$R\bar{3} (?)$	5,78		16,0	U, Pu, Am	169)
	Li_4NpO_5	tetragonal	$I4/m$	6,698		4,432	Pu, Am, Tc	168,169)
	Li_6NpO_6	hexagonal	$R\bar{3} (?)$	5,217		14,70	U, Pu, Am	169)
	$\text{NpO}_3 \cdot 6 \text{YO}_{1,5}$	hexagonal	$R\bar{3}$	9,914		9,354	Pu, Am, Re, Tc	171)
	BaNpO_4	orthorhomb.	$Pbcm$	5,730	8,089	8,167	S.E.	178,174)
	SrNpO_4	rhomboedr.	$R\bar{3}m$	6,522			U, Pu	173,174)
	CaNpO_4	rhomboedr.	$R\bar{3}m$	6,245			U	173,174)
	Ba_3NpO_6	kubisch		8,860			U, Pu, Am, W	173,174)

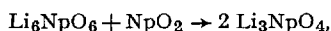
Tabelle 18 (Fortsetzung)

Wertigkeits- stufe	Verbindung	Gitter- symmetrie	Raum- gruppe	Gitterkonstanten			Isostrukturelle Verbindungen	Lit.
				a [Å]	b [Å]	c [Å]		
Np(V)	Li ₃ NpO ₄	tetragonal		4,485		8,390	Pa, U, Pu, Am	168,169)
	Li ₇ NpO ₆	hexagonal	R3 (?)	5,54		15,74	Pa, U, Am	168,169)
	(Np _{0,5} , Y _{0,5})O ₂	kubisch	Fm3m	5,355			Me ³⁺ = S.E.	171)
	BaNp ₂ O _{6,1}	kubisch	Fm3m	5,437			Me ⁵⁺ = Pa, U	173)
Np(IV)	NpTi ₂ O ₆	monoklin	C2/m	9,59	3,78	6,94	Th, U, Ce	172)
	BaNpO ₃	kubisch		4,384			Th, Pa, U, Pu, Am	178,174)
	α-NpGeO ₄	tetragonal	I4 ₁ /a	5,061		11,16	Th, Pa, U, Pu, Am	175)
	β-NpGeO ₄	tetragonal	I4 ₁ /amd	7,034		6,493	Th, Pa, U	175)
	NpSiO ₄	tetragonal	I4 ₁ /amd	6,947		6,244	Th, Pa, U, Pu, Am	175)
	NpNb ₃ O _{9,5}	hexagonal		7,415		15,804	Pa, U	176)
	Np _{0,25} NbO ₃	tetragonal		7,69		7,76	Th, U, Pu	176)
	Np _{0,25} TaO ₃	tetragonal		7,70		7,75	Th, U, Pu	176)

Als Charakteristikum für die bisher eindeutig definierten Neptunate(V) und Neptunate(VI) mit Erdalkalien und den Alkalielementen Lithium und Natrium ist anzusehen, daß nur Verbindungen existieren, die — wie bei den übrigen Transuranen — ein Me:Np-Verhältnis von mindestens 1 besitzen. Den sog. Polyuranaten wie $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{UO}_3$ und $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3 \text{UO}_3$ entsprechende ternäre Oxide konnten nicht nachgewiesen werden. Im System Li_2O – NpO_3 sind nur die Formeltypen Li_4NpO_5 und Li_6NpO_6 bekannt. Allerdings ist es möglich, im hexagonalen $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ einen Teil des Na^+ durch Li^+ zu ersetzen ¹⁷⁰⁾. Die thermische Stabilität der Neptunate(VI) ist bedeutend geringer als die der entsprechenden Uranate(VI), aber merklich größer als die der analogen Plutonate(VI) und Americate(VI).

Die Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{Np}_2\text{O}_7$, Me_2NpO_4 und MeIINpO_4 besitzen Kristallgitter, in welchen die Neptunylgruppe NpO_2^{2+} mit zwei kürzesten Np–O-Abständen (z. B. 1,89 Å in $\alpha\text{-Na}_2\text{NpO}_4$) als Gitterbaustein enthalten ist und welche Schichtenstruktur aufweisen. Demgegenüber besitzen die Kristallgitter von $\text{Me}_6^{\text{I}}\text{NpO}_6$ und $\text{Me}^{\text{II}}(\text{Me}_{0,5}^{\text{I}}, \text{Np}_{0,5}^{\text{VI}})\text{O}_9$ keine NpO_2^{2+} -Gruppierung mehr.

Die Alkalineptunate(V) erhält man — im Gegensatz zu den Uranaten(V) — weder durch milde Wasserstoffreduktion noch — wie bei den Plutonaten(V) — durch thermischen Abbau von Neptunaten(VI). Als praktisch einzige Darstellungsweise für reine Substanzen ist die Symproportionierung aus Neptunaten(VI) und NpO_2 , wie



anzusehen. Ternäre Oxide des vierwertigen Neptuniums mit Alkalien und Erdalkalien sind nur unter strengstem Sauerstoffausschluß zugänglich.

Die ternären Oxide und Oxidphasen des vierwertigen Neptuniums entsprechen weitgehend den analogen Verbindungen der anderen vierwertigen Actiniden. Mit Nb_2O_5 reagiert NpO_2 zu dem strukturell sehr interessanten $\text{Np}_{0,25}\text{NbO}_3$ ¹⁷⁶⁾. Dieses ist ein Zwischenglied des Übergangs von der kubisch-primitiven ReO_3 -Struktur zum kubisch-raumzentrierten Perowskitgitter. Während man das im Scheelitgitter kristallisierende $\alpha\text{-NpGeO}_4$ durch Festkörperreaktion von NpO_2 mit GeO_2 bei 1100 °C erhält, lassen sich NpSiO_4 sowie $\beta\text{-NpGeO}_4$ mit Zirkonstruktur jeweils nur durch Hydrothermalsynthese gewinnen ¹⁷⁵⁾.

NpO_2 bildet mit den Oxiden der Seltenen Erden und des Yttriums ausgedehnte Mischkristallreihen. Zwischen NpO_2 und ca. 55–60 Mol-% $\text{SEO}_{1,5}$ liegt in diesen Systemen eine Fluoritphase vor, deren Phasengrenze auf der $\text{SEO}_{1,5}$ -reichen Seite nur wenig von der Temperatur abhängt, was in deutlichem Gegensatz zu den entsprechenden Systemen des Urans und Plutoniums steht. Die Phasenbreite der gebildeten Oxidphasen hängt stark von der Temperatur, dem Sauerstoffpartialdruck und

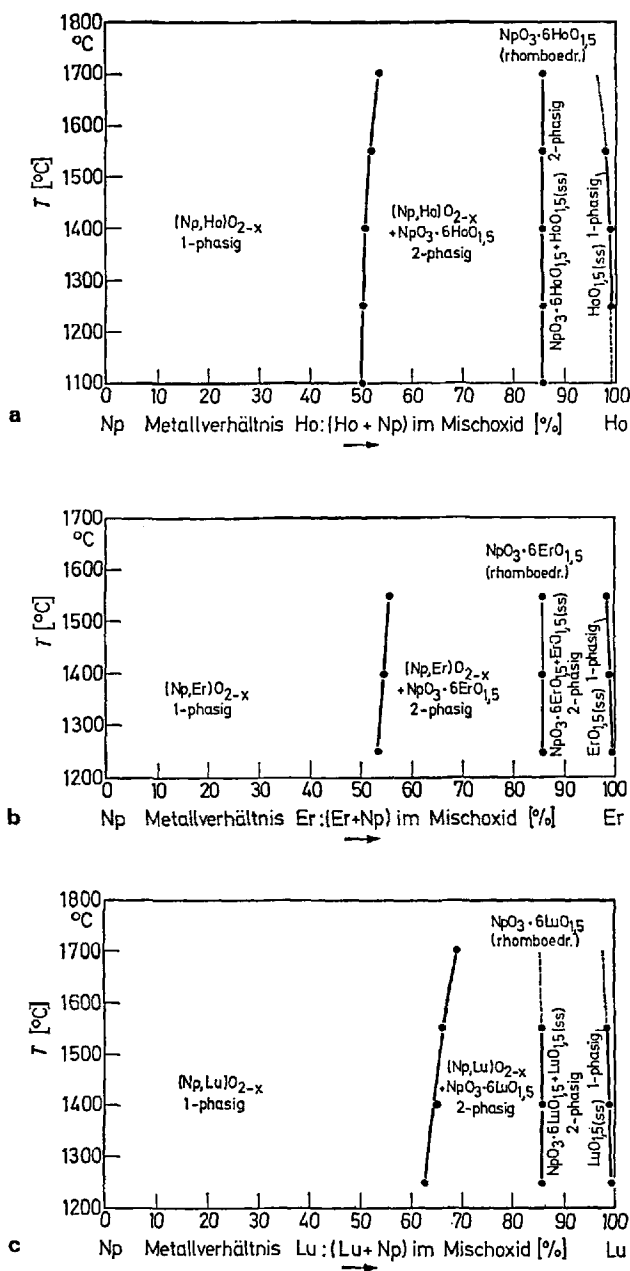


Abb. 22a—c. Quasibinäre Phasenbeziehungen in den Systemen $\text{NpO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$, $\text{NpO}_{2+x}\text{-ErO}_{1,5}$ und $\text{NpO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$ bei $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$

der Art des Seltenen-Erd-Oxids ab (Abb. 22) ¹⁷⁸⁻¹⁸¹). Die unter oxydierenden Bedingungen entstehenden Oxidphasen enthalten das Neptunium in höheren Oxydationsstufen. So bildet sich z. B. bei der Reaktion von NpO_2 mit $\text{YO}_{1,5}$ oberhalb 1100 °C im O_2 -Strom $(\text{Np}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{O}_{2,x}$, das wie die analogen ternären Oxide des Urans und Protactiniums fünfwertiges Actinid enthält und Fluoritstruktur mit statistischer Verteilung der Metallatome aufweist. Bei einem Verhältnis $\text{NpO}_2:\text{YO}_{1,5}=1:6$ entsteht das mit der entsprechenden Uranverbindung isostrukturelle hexagonale $\text{NpO}_3 \cdot 6 \text{YO}_{1,5}$ mit sechswertigem Neptunium, das im Gegensatz zu den 1:6-Uranverbindungen jedoch streng stöchiometrisch ist. Die zuvor erwähnten 1:1-Verbindungen mit fünfwertigem und 1:6-Verbindungen mit sechswertigem Neptunium werden von allen Lanthaniden-elementen, aber nicht von Cer, Scandium und Indium gebildet ¹⁷¹). In den $(\text{Np}_y\text{SE}_{1-y})\text{O}_{2-x}$ -Fluoritphasen nimmt der Sauerstoffpartialdruck mit dem O:Np-Verhältnis, d. h. fallendem x und der Temperatur zu, wie aus den Werten der Abb. 23 für $(\text{Np}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{O}_{2-x}$ hervorgeht ¹⁸²).

Mit CeO_2 , ThO_2 , UO_2 und PuO_2 bildet NpO_2 lückenlose Mischkristallreihen, die die Vegardsche Regel befolgen ¹⁷⁴), d. h. bei diesen Reaktionen ist keine Oxydation des NpO_2 anzunehmen. Allerdings steht etwas im Widerspruch dazu die aus Diffusionsmessungen von Np in UO_2 (Diff.-Koeffizient $D_0=2,9 \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, Aktivierungsenergie $Q=110 \text{ kcal/mol}$) gezogene Folgerung, daß Neptunium in UO_2 bei 1250–1400 °C als Np(V) diffundiert ¹⁸³).

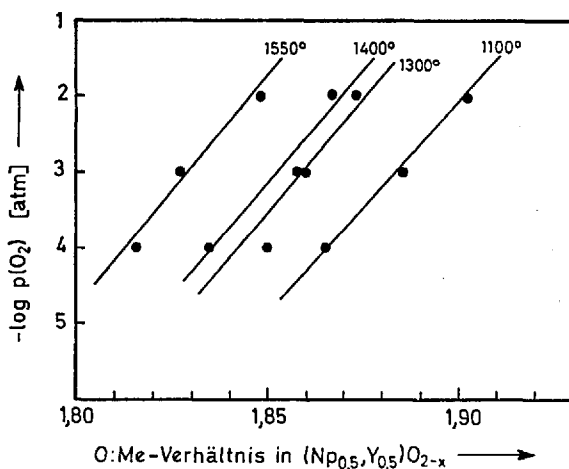


Abb. 23. Sauerstoffpartialdruck von $(\text{Np}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{O}_{2-x}$ als Funktion der Temperatur

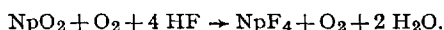
9.5. Sulfide

Es sind fünf Sulfide des Neptuniums NpS , α -, β - und γ - Np_2S_3 , Np_3S_5 , Np_2S_5 und NpS_3 sowie die beiden Oxidsulfide NpOS und $\text{Np}_2\text{O}_2\text{S}$ bekannt, deren Strukturdaten in Tabelle 19 aufgeführt sind ¹⁸⁴⁾. Zur Darstellung der binären Sulfide setzt man metallisches Neptunium oder ein niedereres Sulfid mit Schwefel im Vakuum um. In ihren Eigenschaften nehmen die Np-Sulfide eine Mittelstellung zwischen den Sulfiden des Urans und Plutoniums ein. In Analogie zum US_3 dürfte NpS_3 ein Polysulfid mit Np(IV) sein, Np_3S_5 ist ein Doppelsulfid ($\text{NpS}_2 \cdot \text{Np}_2\text{S}_3$), d. h. bei Neptunium existiert auch ein Sulfid des vierwertigen Elements, während im Falle des Plutoniums nur Sulfide mit Pu(III) bekannt sind (PuS_2 ist ein Polysulfid). Np_2S_3 besitzt nach Mößbaueruntersuchungen eine ionogene und keine halbmimetallische Struktur.

9.6. Halogenide

9.6.1. Binäre Fluoride des Neptuniums

Hexagonales, violette NpF_3 und monoklines, grünes NpF_4 (Tabelle 20) entstehen durch Hydrofluorierung von Neptuniumdioxid im H_2 - bzw. O_2 -Strom bei 500 °C ¹⁹³⁾:



Der Sauerstoff bei der NpF_4 -Darstellung hat nur den Zweck, eine Reduktion des NpF_4 durch die meist im HF-Gas befindlichen geringen Mengen Wasserstoff zu vermeiden. Bei diesen Hydrofluorierungen ist NpO_2 auch durch andere Verbindungen, wie Np-Oxalat oder Np-Hydroxid ersetzbar. Durch Erhitzen im H_2 -Strom läßt sich NpF_4 zu NpF_3 reduzieren. Beide Fluoride sind in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich und können daher auch durch Fällungsreaktionen aus wäßriger Lösung erhalten werden (Tabelle 21).

Bestrahlt man einen Mischkristall von NpF_3 in CaF_2 (0,1–0,2 Gew.-% ^{237}Np) mit γ -Strahlen (15 h mit einer 7800 Ci ^{60}Co -Quelle), so färbt sich der ursprünglich hellgrüne Kristall tiefblau. Dies ist auf eine Oxydation des Np^{3+} zu Np^{4+} zurückzuführen. Eine ähnliche Oxydation ist auch bei Pu^{3+} und Cm^{3+} zu beobachten, während Am^{3+} zu Am^{2+} reduziert wird. Nach Erhitzen auf 400 °C werden die Farbzentren ausgebleicht und die Np^{4+} -Struktur zerstört ¹⁹⁴⁾.

Die höheren Fluoride der Übergangsmetalle stellen eine besonders interessante Verbindungsklasse dar, die durch hohe Flüchtigkeit (Abb. 24) sowie niedrige Schmelz- und Siedepunkte ausgezeichnet ist. Sämtliche heute bekannten 18 Metall- und Nichtmetallhexafluoride sind sehr

Tabelle 19. Sulfide und Oxidsulfide des Neptuniums

Verbindung	Gittersymmetrie	Raumgruppe oder Strukturtyp	Gitterkonstanten			Bemerkungen
			a [Å]	b [Å]	c [Å]	
NpS	kubisch	Fm3m	5,532			
α -Np ₂ S ₃	orthorhombisch	α -Pu ₂ S ₃	10,3	10,6	3,86	
β -Np ₂ S ₃		β -Pu ₂ S ₃				
γ -Np ₂ S ₃	kubisch	I43d	8,440 ¹⁾			$\alpha \xrightarrow{\sim 1200^\circ\text{C}} \beta$ $\beta \xrightarrow{\sim 1500^\circ\text{C}} \gamma$
Np ₃ S ₅	orthorhombisch	U ₃ S ₅	7,42	8,07	11,71	(Np ^{IV} , Np ^{III})S ₅
Np ₂ S ₅	tetragonal	Th ₂ S ₅	7,40		9,84	
NpS ₃	monoklin	US ₃	5,36	3,87	18,10	Polysulfid
NpOS	tetragonal	P4/nmm	3,82		6,63	
Np ₂ O ₂ S	hexagonal	C3m	3,95		6,80	

¹⁾ In Gegenwart von NpS, wahrscheinliche Zusammensetzung Np₃S₄.

Tabelle 20. Halogenide, Halogenidhydrate und Oxidhalogenide des Neptuniums

Verbindung	Gittersymmetrie	Raumgruppe	Gitterkonstanten			$\alpha(\beta)$ [°]	Isostrukturelle Verbindungen	Lit.
			a [Å]	b [Å]	c [Å]			
NpF ₃	hexagonal	P $\bar{3}$ cl	7,129		7,288		Ac→Bk	185)
NpF ₄	monoklin	C2/c	12,64	10,70	8,36	126,4	Th→Bk	186)
NpF ₆	orthorhomb.	Pnma	9,910	8,970	5,210		U, Pu	187)
NpOF ₃	hexagonal-rhomboedr.	R $\bar{3}$ m	4,185		15,799			187)
NpO _{1,96} F _{1,08}	tetragonal		8,341		7,193			187)
NpO ₂ F ₂	hexagonal-rhomboedr.	R $\bar{3}$ m	4,185		15,790		U, Pu, Am	187)
NpCl ₃	hexagonal	P6 ₃ /m	7,405		4,273		Ac→Cf	188)
NpCl ₄	tetragonal	I4/amd	8,250		7,460		Th→U	
NpOCl ₂	orthorhomb.	Pbam	15,209	17,670	3,948		Th→U	189)
NpBr ₄	monoklin	2/c	10,89	8,74	7,05	94,19	U	190)
α -NpBr ₃	hexagonal	P6 ₃ /m	7,917		4,382		U	191)
β -NpBr ₃	orthorhomb.	Cmcm	12,65	4,11	9,15		Pu→Cf	191)
NpBr ₃ · 6 H ₂ O	monoklin	P2 ₁ /n	10,041	6,821	8,260	92,99	U→Am	192)
NpI ₃	orthorhomb.	Cmcm	14,03	4,30	9,95		U→Pu	

Tabelle 21. Darstellung und Löslichkeit einiger Verbindungen des Neptuniums

Wertigkeit	Verbindung	Farbe	Darstellung	Löslichkeit mg Np/1 in überstehender Lösung
Np ⁴⁺	NH ₄ NpF ₅ (?)	grün	NH ₄ ⁺ + F ⁻	13 für 0,01M NH ₄ F + 1M HF
	= (NH ₄) ₇ Np ₆ F ₃₁			
	KNp ₂ F ₉	grün	K ⁺ + F ⁻	11 für 1M KF + 4M HF
	Np(JO ₃) ₄	hellbraun	JO ₃ ⁻	0,8 für 1M HCl + 0,1M HJO ₃
	NpO ₄ · aq	farblos	H ₂ O ₂ + H ⁺	100 für 0,8M HNO ₃ + 3,1M H ₂ O ₂
	Np(OH) ₄	grün-braun	OH ⁻	2,9 für 0,5M (NH ₄) ₂ SO ₄ - NH ₄ OH
	Np(SO ₄) ₂	hellgrün	eindampfen	16 · 10 ³ für 1,0M H ₂ SO ₄
NpO ₂ ⁺	Np(HPO ₄) ₂	hellgrün	H ₃ PO ₄	3 · 10 ³ für 18M H ₂ SO ₄
	Np(C ₂ O ₄) ₂ · 6 H ₂ O	grün	C ₂ O ₄ ²⁻	56 für 1M HNO ₃ + 1M H ₃ PO ₄
	NpO ₂ (OH)	grün-violett	OH ⁻	200 für 0,8M HNO ₃ + 0,1M H ₂ C ₂ O ₄
	(NH ₄) ₂ Np ₂ O ₇ · aq (?)	dunkelbraun	NH ₄ ⁺ + OH ⁻	0,02 für 1M NaOH
	NaNpO ₂ (CH ₃ COO) ₃	rosa	Na ⁺ + CH ₃ COO ⁻	270 für 0,5M (NH ₄) ₂ SO ₄ + 6M NH ₄ OH
				100 für 0,5M H ₂ SO ₄ + 0,07M NaNO ₃
				+ 2M CH ₃ COONa

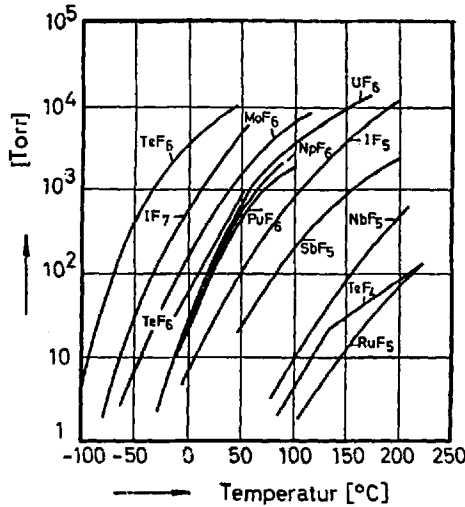


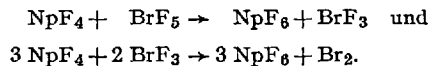
Abb. 24. Dampfdrucke leichtflüchtiger Fluoride

leichtflüchtige Substanzen, von denen kurioserweise XeF_6 die schwerstflüchtige ist. Der Dampfdruck einiger dieser Verbindungen bei 15 °C beträgt ¹⁹⁵⁾:

UF_6 : 56 Torr	vergl. dazu	WF_6 : 698 Torr
NpF_6 : 64 Torr		ReF_6 : 358 Torr
PuF_6 : 53 Torr		OsF_6 : 304 Torr
		PtF_6 : 66 Torr und
		XeF_6 : 12 Torr.

Die Streckfrequenz ν_1 der Metallhexafluoride nimmt in jeder der drei Übergangsreihen (4d, 5d, 5f) mit fallender Stabilität und mit zunehmender Zahl der nichtbindenden Elektronen ab (Abb. 25).

Das im festen Zustand orange gefärbte und im gasförmigen Zustand farblose NpF_6 läßt sich — wie UF_6 — aus NpO_2 oder vorteilhafter aus NpF_4 durch Fluorierung mit F_2 , BrF_3 oder BrF_5 darstellen ¹⁹⁶⁾. Die Umsetzung von NpF_4 verläuft erwartungsgemäß mit F_2 am schnellsten. Ähnlich wie bei Uran ist BrF_3 ein besseres Fluorierungsmittel für NpF_4 als BrF_5 , da die Reaktion mit BrF_5 ein Zweistufenprozeß ist:



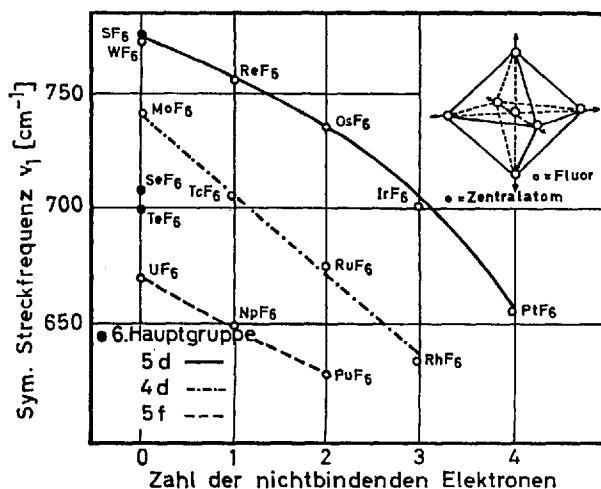


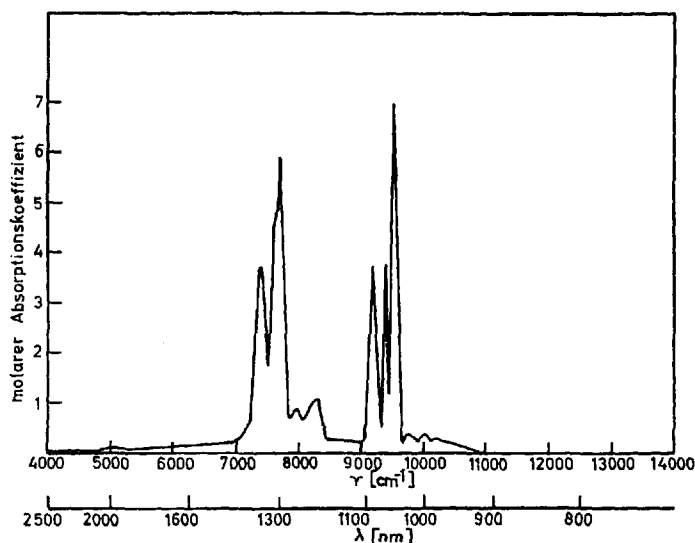
Abb. 25. Abhängigkeit der Frequenz der symmetrischen Metall-Fluor-Streckschwingung verschiedener Hexafluoride von der Zahl der nichtbindenden Elektronen (nach 195)

Von beiden Reaktionen muß die erste geschwindigkeitsbestimmend sein. Setzt man NpO_2 mit elementarem Fluor um, so ist NpF_4 das erste Reaktionsprodukt (bei $\text{UO}_2 + \text{F}_2$ ist es UO_2F_2).

Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der Elektronenspinresonanz deuten auf die Anwesenheit eines nichtbindenden 5f-Elektrons in NpF_6 . Daher besitzt NpF_6 — wie auch PuF_6 (2 5f-Elektronen) — Absorptionsbanden im sichtbaren und infraroten Gebiet, die bei UF_6 (kein 5f-Elektron) fehlen ¹⁹⁷⁾. Ein Ausschnitt aus dem Spektrum des NpF_6 für den Bereich 900–2500 nm (ca. 4000–11000 cm^{-1}) ist in Abb. 26 aufgeführt ¹⁹⁸⁾. Charakteristisch sind die beiden Bandengruppen um 1050 nm (ca. 9500 cm^{-1}) und 1350 nm (ca. 7700 cm^{-1}), die Übergängen gleicher Parität, wahrscheinlich 5f-5f-Übergängen zuzuordnen sind ¹⁹⁹⁾. Zur quantitativen Bestimmung von NpF_6 können die Absorptionsbanden bei 1297 nm ($\epsilon = 5,877$) und bei 221 nm ($\epsilon = 2360$) benutzt werden, die das Lambert-Beersche Gesetz befolgen ¹⁹⁸⁾.

Im gasförmigen Zustand bildet das NpF_6 -Molekül ein reguläres Oktaeder mit 6 gleichen Np–F-Abständen (O_h -Symmetrie). Im Kristall ist dieses Oktaeder jedoch leicht verzerrt, wie aus Einkristalluntersuchungen an UF_6 hervorgeht. Das einzelne UF_6 -Molekül besitzt D_{4h} -Symmetrie mit vier identischen U–F-Abständen in der Ebene, die 2 U–F-Abstände zur Spitze des Oktaeders sind um etwa 0,1 Å größer.

Die magnetische Suszeptibilität von NpF_6 wurde erstmals von *Weinstock* und *Malm* ²⁰⁰⁾ bestimmt, genauere Werte stammen von *Hutchinson*,

Abb. 26. Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von NpF_6 (nach ¹⁹⁸⁾)

Tsang und Weinstock ²⁰¹⁾. Die gemessenen Daten, die bis -269°C nur geringe Abweichungen von Curie-Gesetz zeigen, sind beträchtlich niedriger als die berechneten „spin-only“-Werte ($1240 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ bei 300°K bzw. $5810 \text{ cm}^3/\text{mol}$ bei 64°K). Bedingt durch die starke Wechselwirkung zwischen dem oktaedrischen Ligandenfeld und den nichtbindenden Elektronen verursacht schon eine kleine Änderung des Ligandenfeldes interessante magnetische Effekte, wie sich z.B. am System $\text{UF}_6\text{--NpF}_6$ eindrucksvoll bestätigen läßt ²⁰¹⁾. Die magnetische Molsuszeptibilität — oder wie in Abb. 27 angegebenen, der daraus abgeleitete Landé-g-Faktor — nimmt zuerst mit steigendem NpF_6 -Gehalt zu und nach Durchschreiten eines Maximums wieder ab. Die Erklärung ist folgende: Der Einbau des etwas größeren UF_6 -Moleküls in das NpF_6 -Gitter bewirkt eine stärkere Verzerrung des Oktaeders und ruft daher eine erhöhte Suszeptibilität hervor. Mit weiter zunehmenden UF_6 -Gehalt nimmt die Verzerrung des NpF_6 wieder ab und das Gitter nähert sich dem reinen UF_6 . In einer sehr verdünnten festen Lösung von NpF_6 in UF_6 ist schließlich das NpF_6 -Molekül weniger verzerrt als im reinen Neptuniumhexafluorid und die magnetische Suszeptibilität des Mischkristalls ist geringer als die von reinem NpF_6 . Im flüssigen Zustand ist das NpF_6 -Oktaeder regulärer als in der festen Verbindung, d.h. die magnetische Suszeptibilität von $\text{NpF}_{6(1)}$ ist geringer als die von $\text{NpF}_{6(s)}$.

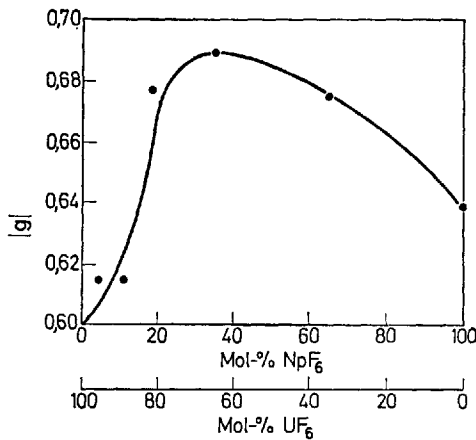
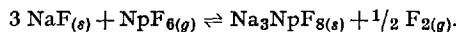


Abb. 27. Änderung des g -Wertes mit der Zusammensetzung für das System $\text{NpF}_6\text{-UF}_6$ (nach ¹⁹⁵)

Eine Zusammenfassung interessanter physikalisch-chemischer Daten für NpF_6 ist in Tabelle 22 enthalten.

NaF adsorbiert NpF_6 im Temperaturbereich $250^\circ\text{--}400^\circ\text{C}$ unter Bildung von tetragonalem Natriumoctafluoroneptunat(V) ²⁰⁴:



Diese Reaktion ist reversibel, die Gleichgewichtskonstante $K = p(\text{NpF}_6)/p(\text{F}_2)^{1/2}$ beträgt

$$\log K [\text{atm}]^{1/2} = 2784 - 3147/T [^\circ\text{K}].$$

NpF_6 unterscheidet sich in seinem reaktiven Verhalten gegenüber NaF stark von UF_6 , das als Doppelfluorid $2 \text{NaF} \cdot \text{UF}_6$ von NaF gebunden wird, was eine Desorption des UF_6 ohne Anwendung von elementarem Fluor ermöglicht.

NpF_6 wird durch Spuren von Feuchtigkeit rasch zu hexagonal-rhomboedrischen Neptunylfluorid NpO_2F_2 hydrolysiert. Zur Darstellung von NpO_2F_2 können folgende Reaktionen herangezogen werden: die Behandlung von $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit BrF_3 bei Raumtemperatur, mit F_2 bei 230°C oder mit HF bei 300°C ^{187,208}. NpO_2F_2 entsteht auch beim Eindampfen einer flußsauren Np(VI) -Lösung im Vakuum. Die Reaktion von Np_2O_5 mit gasförmigem Fluorwasserstoff führt zu dem mit NpO_2F_2 isostrukturellen NpOF_3 . Die Reduktion von NpO_2F_2 ergibt eine tetragonale Np(V) -Oxidfluoridphase $\text{NpO}_{1,96}\text{F}_{1,08}\text{--NpO}_{1,8}\text{F}_{1,4}$.

Tabelle 22. *Physikalisch-chemische Eigenschaften von NpF_6 186,196,199–207)*

Schmelzpunkt:	54,4 °C
Siedepunkt:	55,18 °C
Tripelpunkt:	55,10 °C und 758 Torr
Dampfdruck:	für den Bereich 0–55,10 °C (T in [°C]) $\log p[\text{Torr}] = 18,48130 - 2892,0/T - 2,6990 \cdot \log T$ für den Bereich 55,10–76,82 °C $\log p[\text{Torr}] = 0,01023 - 1191,1/T + 2,5825 \cdot \log T$
Bildungsenthalpie:	$\Delta H_{(g)} = -463$ kcal/mol
Schmelzwärme:	$\Delta H_{\text{Schm.}} = 4,198$ kcal/mol
Schmelzentropie:	$\Delta S_{\text{Schm.}} = 12,79$ cal/mol · grd
Np–F-Abstand in $\text{NpF}_{6(g)}$:	$a = 1,981$ Å
Kraftkonstante:	$f_D = 3,055$ mdyn/Å
magn. Suszeptibilität:	$\chi = 324 \cdot 10^{-6}$ cm ³ /mol bei 294,5 °K $\chi = 2156 \cdot 10^{-6}$ cm ³ /mol bei 20,3 °K $\chi = 10598 \cdot 10^{-6}$ cm ³ /mol bei 4,17 °K
Aktivierungsenergie für $\text{NpF}_4 \rightarrow \text{NpF}_6$:	
mit BrF_5 :	26 kcal/mol (bei U: 16,9 kcal/mol),
mit F_2 :	20 kcal/mol (bei U: 18,1–18,7 kcal/mol)
Fluorierungsgeschwindigkeit:	
für NpF_4 :	F_2 (100 Mol-%) > BrF_3 (6–13 Mol-%) > BrF_5 (33–35 Mol-%)
für die Actinidentetrafluoride:	mit F_2 : $\text{UF}_4 > \text{NpF}_4 > \text{PuF}_4$ mit BrF_5 : $\text{UF}_4 > \text{NpF}_4$

9.6.2. Polynäre Fluoride des Neptuniums

Es sind eine Vielzahl polynärer Fluoride des Neptuniums bekannt, die in Tabelle 23 zusammengefaßt sind. Diese lassen sich sowohl durch Reaktionen in festem Zustand als auch durch Fällungsreaktionen aus wäßriger Lösung darstellen, in einigen Fällen sind auch beide Präparationsverfahren möglich. Durch Festkörperreaktion von NpO_2 mit Alkalicarbonat, -Hydrogencarbonat oder -Oxalat in HF/O_2 -Strom bei etwa 500 °C bilden sich die Doppelfluoride LiNpF_5 bzw. $7 \text{ MeF} \cdot 6 \text{ NpF}_6$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) ^{212,214,217,221}). Sie sind isostrukturell mit den entsprechenden Verbindungen der anderen vierwertigen Actiniden. LiNpF_5 besitzt eine tetragonale, die 7:6-Doppelfluoride eine hexagonal-rhomboedrische Struktur. Bei den ternären Actinidenfluoriden mit Rubidium als Alkalikomponente existieren die 7:6-Verbindungen $\text{Rb}_7\text{Me}_6\text{F}_{31}$ nur von den Elementen Thorium bis Plutonium, werden aber nicht von Americium und Curium gebildet. Die 2:1-Verbindungen Rb_2MeF_6 sind zwar von Americium und

Tabelle 23. Kristallographische Daten von Doppelfluoriden des vier- bis sechswertigen Neptuniums

Wertigkeits- stufe	Verbindung	Gittersymmetrie	Raum- gruppe	Gitterkonstanten			Isostrukturelle Verbindungen	Lit.
				a [Å]	b [Å]	c [Å]		
Np(VI)	K ₃ NpO ₂ F ₅	tetragonal	I ₄ /a	9,12		18,12	U	134)
	CsNpO ₂ F ₃						U	209)
	Cs ₃ NpO ₂ F ₅						U	209)
Np(V)	CsNpF ₆	hexagonal-rhomboedr.	R $\bar{3}$	5,407		96,43	U, Pu	210)
	Rb ₂ NpF ₇	monoklin	P2 ₁ /c	6,26	13,42	8,90	Pu	210)
	Na ₃ NpF ₈	tetragonal	I ₄ /mmm	5,449		10,853	Pa, U	204)
				5,410		10,89		209)
Np(IV)	Rb ₃ NpF ₈							209)
	Cs ₃ NpF ₈							209)
	KNpO ₂ F ₃	hexagonal-rhomboedr.	R $\bar{3}$ m	6,80		36,32	Pu, Am	134)
	RbNpO ₂ F ₃	hexagonal-rhomboedr.	R $\bar{3}$ m	6,814		36,18	Pu, Am	211)
	LiNpF ₅	tetragonal	I ₄ /a	14,80		6,516	Th—Cm	212, 213)
	Na ₇ Np ₆ F ₃₁	hexagonal-rhomboedr.	R $\bar{3}$	14,64		9,785	Th—Cm	213, 214)
	K ₇ Np ₆ F ₃₁	hexagonal-rhomboedr.	R $\bar{3}$	14,99		10,31		213)
	Rb ₇ Np ₆ F ₃₁	hexagonal-rhomboedr.	R $\bar{3}$	15,24		10,62		213)
	Na ₂ NpF ₆	hexagonal		6,074		7,167	Th, U, Pu	215)
	KNp ₂ F ₉	orthorhomb.	Pnam	8,63	7,01	11,43		216)
	α -K ₂ NpF ₆	kubisch	Fm $\bar{3}$ m	5,905				134)
	β -K ₂ NpF ₆	hexagonal	C6 $\bar{2}$ m	6,56		3,73		134)
	Rb ₂ NpF ₆	orthorhomb.	Cmcm	6,986	12,068	7,628	U—Cm	217)
	(NH ₄) ₇ Np ₆ F ₃₁ ¹⁾	hexagonal-rhomboedr.	R $\bar{3}$					218)
	CaNpF ₆	hexagonal	P $\bar{3}$ c1	6,918		7,100	Th, U, Pu	219, 220)
	SrNpF ₆	hexagonal	P $\bar{3}$ c1	7,109		7,260	Ce, Th, U, Pu	219, 220)
	BaNpF ₆	hexagonal	P $\bar{3}$ c1	7,374		7,450	Th, U	219, 220)
	PbNpF ₆	hexagonal	P $\bar{3}$ c1	7,212		7,360	Ce, Th, U	219, 220)

¹⁾ Als NH₄NpF₆ beschrieben; da mit Rb₇Np₆F₃₁ isostrukturell, ist jedoch 7:6-Zusammensetzung anzunehmen.

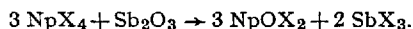
Curium, aber nicht von Thorium und Protactinium bekannt. Nach der von *Burns* et al. am Beispiel der Zr-Verbindung durchgeführten Strukturbestimmung des Typs $\text{Me}_7^{\text{I}}\text{Me}_6^{\text{IV}}\text{F}_{31}$ wird diese Struktur am besten durch die Schreibweise $6 \text{ NaZrF}_5 \cdot \text{NaF}$ wiedergegeben ²²²⁾.

Bei der Umsetzung von MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$) mit NpF_4 im Temperaturbereich von $800\text{--}1100^\circ\text{C}$ entstehen Verbindungen des Typs $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6$ mit hexagonaler Tysonit(LaF_3)-Struktur und statistischer Verteilung der Me^{II} - und Me^{IV} -Ionen auf die Gitterplätze des La^{3+} ^{219, 220)}. Interessant ist, daß auch Ba^{2+} und Np^{4+} noch ein derartiges Doppelfluorid bilden, obwohl hier der Unterschied der Ionenradien $\Delta r = 0,43 \text{ \AA}$ beträgt. Die $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6$ -Doppelfluoride des LaF_3 -Typs weisen eine erhebliche Phasenbreite auf; so lösen sich z. B. bei 950°C 27 Mol-% SrF_2 in SrNpF_6 zu einem anomalen Mischkristall, wobei die Tysonit-Phase ein vollständig besetztes Kationengitter mit Anionenfehlstellen aufweist. Das durch Fällung aus wäßriger Lösung dargestellte SrNpF_6 enthält die beiden Metalle im stöchiometrischen 1:1-Verhältnis, d. h. ein Überschuß an SrF_2 oder NpF_4 wird nicht in das Kristallgitter eingebaut.

Nach Zugabe einer schwach salpetersauren Np(V) -Lösung zu einer auf 0°C gekühlten, ca. 12M RbF -Lösung bildet sich schwerlösliches, im hexagonalen Gitter kristallisierendes RbNpO_2F_2 ²¹¹⁾ mit fünfwertigem Neptunium. Durch Reaktion von NpO_2 und CsF (1:1) bzw. RbF (1:2) im Fluorstrom bei $250\text{--}300^\circ\text{C}$ entstehen die beiden rosa-violett gefärbten Doppelfluoride CsNpF_6 bzw. Rb_2NpF_7 . Dies waren die ersten Halogenverbindungen des fünfwertigen Neptuniums ohne NpO_2^+ -Gruppe. CsNpF_6 ist isostrukturell mit der formelgleichen Uranverbindung, Rb_2NpF_7 besitzt die Struktur des Rb_2PuF_7 bzw. K_2TaF_7 ²¹⁰⁾. In einer CsF-HF -Schmelze wird NpF_4 bei ca. 50°C durch Fluor nur bis zur Wertigkeitsstufe Np(V) fluoriert; es entsteht eine Lösung von CsNpF_6 in dieser Schmelze. In Gegenwart von flüssigem HF disproportioniert CsNpF_6 sofort in NpF_4 und NpF_6 ²²³⁾, während CsUF_6 in wasserfreier Flußsäure stabil ist.

9.6.3. Chloride, Bromide und Jodide des Neptuniums

Leichtflüchtiges Neptuniumtetrachlorid NpCl_4 (Schmelzpunkt 517°C ²²⁴⁾) ist in hoher Reinheit durch Reaktion von NpO_2 oder Neptuniumoxalat mit einem CCl_4 -Dampf beladenen Chlorstrom bei 450°C darstellbar ¹⁹³⁾. Es ist sehr hygroskopisch, die Hydrolyse führt über das gelbe NpOCl_2 letztlich zu NpO_2 . In reiner Form erhält man das hellbraune NpOCl_2 und das orange NpOBr_2 analog den Oxidchloriden des Thoriums, Protactiniums und Urans durch Reaktion von MeX_4 mit Sb_2O_3 ¹⁸⁹⁾.



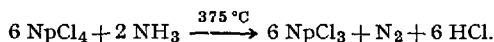
Der Dampfdruck von NpCl_4 läßt sich für den Bereich von 279–423 °C über die Beziehung

$$\log p [\text{Torr}] = -9547/T [^\circ\text{C}] + 12,904$$

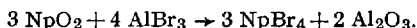
berechnen. Die Sublimationswärme ergibt sich zu $\Delta H_{\text{subl}} = 43,7$ kcal/mol, die Änderung der freien Enthalpie bei der Verdampfung [T in °C]

$$\Delta G = 53156 + 36,85 T \cdot \log T - 164,1 \cdot T [\text{cal/mol}].$$

Durch Reduktion von NpCl_4 mit Wasserstoff oder Ammoniak bei 350–400 °C entsteht grünliches NpCl_3 (Fp 800 °C), das bei 450 °C an feuchter Luft zu tetragonalem NpOCl hydrolysiert ²⁰⁸). Ammoniak ist dabei das bessere Reduktionsmittel, es gestattet die Reduktion bei niedrigeren Temperaturen, wobei geringere Verluste am NpCl_4 durch Verflüchtigung auftreten:

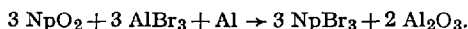


Braunrotes Neptuniumtetrabromid NpBr_4 bildet sich bei der Bromierung von NpO_2 mit überschüssigem AlBr_3 bei 350 °C:



Zur Reindarstellung von NpBr_4 wird zuerst überschüssiges AlBr_3 im Vakuum bei 250 °C entfernt und danach das NpBr_4 bei 500 °C durch Sublimation gereinigt. Allerdings zersetzt sich bei dieser Temperatur bereits ein Teil des NpBr_4 in $\text{NpBr}_3 + \text{Br}_2$.

Führt man die Bromierung von NpO_2 mit AlBr_3 in Gegenwart von Aluminiummetall durch, so bildet sich grünes, dimorphes NpBr_3 :



Die Abtrennung des NpBr_3 aus den Reaktionsgemisch ist sehr schwierig und verlustreich, da NpBr_3 erst oberhalb 800 °C sublimiert. Neptuniumtrijodid entsteht ähnlich NpBr_3 bei der Umsetzung von NpO_2 mit AlJ_3 . Alle Versuche zur Darstellung von NpJ_4 schlugen fehl, in Übereinstimmung mit Berechnungen, die ergaben, daß NpJ_4 thermodynamisch nicht stabil ist ²²⁵).

Leitet man in eine salzsaure, Cs^+ -haltige Np(IV) -Lösung Chlorwasserstoff ein, so fällt hexagonales Cs_2NpCl_6 ($a = 7,460$ Å, $c = 6,030$ Å, Raumgruppe $\text{C}\bar{3}\text{m}$) aus ¹¹⁹). Mit einer Lösung von Acetamid oder $\text{N,N}'$ -Dimethylacetamid in Aceton reagiert

NpCl_4 zu den Komplexen $\text{NpCl}_4 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CONH}_2$ bzw. dem dimeren $\text{NpCl}_4 \cdot 2,5 \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ ²²⁶). Ähnliche Adduktkomplexe des NpCl_4 mit Dimethylsulfoxid $\text{NpCl}_4 \cdot 7 (\text{CH}_3)_2\text{SO}$, $\text{NpCl}_4 \cdot 5 (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ und $\text{NpCl}_4 \cdot 3 (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ erhält man direkt aus den Komponenten ²²⁷). Die Doppelchloride $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{NpCl}_6$ (kubisch, Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, $a = 13,02 \text{ \AA}$) und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{NpCl}_6$ (orthorhombisch, Raumgruppe Fmm , $a = 14,20 \text{ \AA}$, $b = 14,69 \text{ \AA}$, $c = 13,30 \text{ \AA}$) lassen sich durch Kristallisation aus wäßriger Lösung isolieren ²²⁸).

Türkisfarbenes $\text{Cs}_3\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ bildet sich nach Zusatz von Aceton oder Alkohol zu einer Cs^+ -haltigen, neutralen Np(V) -Lösung. Dagegen fällt bei Zugabe von CsCl zu einer Np(V) -Lösung in 8M HCl hellgelbes $\text{Cs}_2\text{NpOCl}_5$ aus; diese Darstellung besagt, daß das NpO_2^+ -Ion leichter chlorierbar ist, als man allgemein annimmt. Die weitere Chlorierung führt allerdings zur Disproportionierung von Np(V) . Oxydiert man eine Lösung von $\text{Cs}_3\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ in konzentrierter Salzsäure, so scheidet sich dunkelgelbes $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ mit sechswertigem Neptunium in reiner Form ab. Entsprechende Tetraphenylarsonium- bzw. Tetraalkylammoniumsalze lassen sich auf analogem Wege darstellen ^{119,229}). Diese Verbindungen sind in der Mehrzahl isostrukturell mit den formelgleichen Doppelhalogeniden des vierwertigen Thoriums, Urans und Plutoniums. Zur Charakterisierung dieser Doppelhalogenide wird neben röntgenographischen Methoden bevorzugt die IR-Spektroskopie herangezogen ²³⁰). Beim Eindampfen einer wäßrigen, Cl^- -haltigen Lösung von Np(V) entstehen die Oxidchloride NpOCl_3 bzw. NpO_2Cl . NpOCl_3 bildet sich dann, wenn in der Lösung überschüssige Chlorionen vorhanden sind; aus einer Lösung, die Neptunium und Chlorid in stöchiometrischen Mengen enthält, entsteht NpO_2Cl ²³¹).

9.7. Nitrate und Phosphate

Durch Einengen entsprechender wäßriger Lösungen im Vakuum wurden die folgenden Neptunium(IV)-, (V)- bzw. (VI)-nitrathydrate dargestellt: graues hygroskopisches $\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, grünes $\text{NpO}_2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus neutraler sowie rosa $\text{NpO}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ aus 1M HNO_3 -haltiger Lösung und rosa $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1-2 \text{H}_2\text{O}$, das beim Liegen an Luft Wasser aufnimmt und in das Hexahydrat $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ übergeht ²³²). Nur $\text{NpO}_2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ läßt sich — bei $140-220^\circ\text{C}$ — in das wasserfreie Produkt überführen, die übrigen Neptuniumnitrate zersetzen sich direkt in Neptuniumdioxid. Beim Eindampfen einer Lösung von $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in N_2O_4 bildet sich hellrosa gefärbtes $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus dem Infrarotspektrum dieser Verbindung ist eine Formulierung als $\text{NO}_2^+[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$ zu folgern. $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ besitzt orthorhombische Kristallstruktur mit $a = 13,25 \text{ \AA}$, $b = 8,00 \text{ \AA}$ und $c = 11,40 \text{ \AA}$ (Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$). Die Lösungswärme beträgt $5,060 \text{ kcal/mol}$, die gesättigte Lösung ist 2,95-molar. Die Entropie des $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurde zu $S = 11 \text{ cal/mol} \cdot \text{grad}$ bestimmt ²³³).

Nach Zugabe einer gesättigten Lösung von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{NO}_3$ zu einer Lösung von Np(IV) in 7,8M HNO_3 bzw. Np(VI) in konz. HNO_3 bei 90°C fallen die Doppelnitrate $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6$ und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3$ in feinkristalliner Form aus ^{234,235}).

Durch Behandlung von $\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit einer Mischung von Aceton und $\text{N,N}'$ -Dimethylacetamid(DMA) bildet sich das graugrüne, oberhalb 65 °C zersetzliche und mit der Uranverbindung isostrukturelle $\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2,5 \text{DMA}$.

Gibt man zu einer $\text{Np}(\text{IV})$ -Salzlösung verdünnte Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat, so fällt grasgrünes $\text{Np}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{aq}$ aus, das beim Glühen an der Luft in Neptuniumpyrophosphat NpP_2O_7 mit kubischer α - ThP_2O_7 -Struktur übergeht.

9.8. Carbonate und Oxalate

Binäre Carbonate des Neptuniums sind noch nicht bekannt, dagegen liegen einige Arbeiten über Doppelcarbonate des fünf- und sechswertigen Neptuniums mit Alkalien vor. Nach Zugabe von $\text{Np}(\text{V})$ -Perchlorat zu einer K_2CO_3 -Lösung erhielten *Nigon* et al. ein nicht näher beschriebenes Kaliumneptunylcarbonat ²³⁰. *Keenan* und *Kruse* fanden, daß die auf analogem Wege erhaltene Verbindung KNpO_2CO_3 hexagonale Struktur (Raumgruppe C6/mmc ; $a = 5,120 \text{ \AA}$, $c = 9,971 \text{ \AA}$) besitzt und mit der entsprechenden $\text{Am}(\text{V})$ -Verbindung isostrukturell ist ²³⁷. Der von *Moskvin* et al. ²³⁸ in wäßriger Lösung beschriebene Komplex NpO_2HCO_3 ($\log \beta_1 = 2,18$ für $\mu = 0,5$) kann als freie Säure des zuvor zitierten Doppelcarbonats KNpO_2CO_3 betrachtet werden.

Behandelt man $\text{Np}(\text{V})$ -Hydroxid mit 50%iger K_2CO_3 - bzw. Cs_2CO_3 -Lösung, so wandelt sich dieses in die Doppelcarbonate $\text{K}_5[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3]$ bzw. $\text{Cs}_5[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3]$ um ²³⁹. In diesen Verbindungen ist — wie im $\text{K}_4[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3]$ mit sechswertigem Neptunium — die Symmetrie der CO_3^{2-} -Gruppe von D_{3h} auf C_{2v} erniedrigt ²⁴⁰. Entsprechende Doppelcarbonate sind auch von $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Pu}(\text{VI})$ und $\text{Am}(\text{V})$ bekannt.

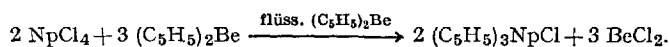
An Oxalaten des Neptuniums wurden bisher die drei Verbindungen $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{aq}$ und $(\text{NH}_4)_4\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot \text{aq}$ mit $\text{Np}(\text{IV})$ sowie $\text{NpO}_2\text{HC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Np}(\text{V})$ dargestellt, ohne daß nähere Untersuchungen vorliegen. $\text{Np}(\text{IV})$ -Oxalat zeigt eine minimale Löslichkeit in ca. $3\text{M HNO}_3 + 0,3\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ^{240a}.

10. Metallorganische Verbindungen und Alkoholate

Triscyclopentadienylneptunium(IV)-chlorid $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{NpCl}$ und -fluorid $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{NpF}$ wurden zum ersten Male nach der β -Umwandlung der entsprechenden Uranverbindungen (²³⁹U) nachgewiesen. Bei der Neutronenbestrahlung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$) bildete sich $(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ ²³⁹UX. Nach dem Zerfall des ²³⁹U wurde ein Sublimat erhalten, in welchem das

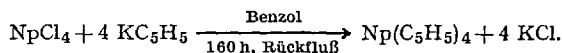
Vorliegen einer flüchtigen Cyclopentadienyl-Verbindung des Neptuniums nachgewiesen werden konnte ²⁴¹⁾.

In reiner Form erhält man $(C_5H_5)_3NpCl$ durch Umsetzung von $NpCl_4$ mit einer $(C_5H_5)_2Be$ -Schmelze bei 65–70 °C ²⁴²⁾:



Die Reindarstellung gelingt durch fraktionierte Vakuumsublimation.

Tetrakis(cyclopentadienyl)neptunium(IV) $(C_5H_5)_4Np$, der erste reine Aromatenkomplex des Neptuniums, wurde durch Umsetzung von $NpCl_4$ mit einer benzolischen Suspension von KC_5H_5 als rotbraunes Produkt dargestellt ²⁴³⁾:



Aus IR-Spektren polykristalliner Proben ist auf einen dem $U(C_5H_5)_4$ entsprechenden symmetrischen Molekülbau zu schließen.

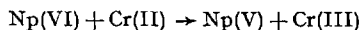
Durch Reaktion von $NpCl_4$ mit Li-Alkoholat $LiOR$ ($R = CH_3, C_2H_5$) bilden sich die $Np(IV)$ -Alkoholate $Np(OCH_3)_4$ bzw. $Np(OC_2H_5)_4$, die bei Behandlung mit Brom in die gemischten Alkoholate $NpBr(OC_2H_5)_3$ und $NpBr_2(OC_2H_5)_2$ übergeführt werden. Nur in Gegenwart von freiem Na-Äthylat erfolgt eine Oxydation des Neptuniums zu einem gemischten Alkoholat des fünfwertigen Neptuniums $NpBr(OC_2H_5)_4$ ²⁴⁴⁾.

11. Chemie des Neptuniums in wäßriger Lösung

11.1. Komplexchemie des Neptuniums

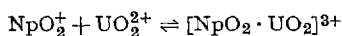
11.1.1. Kationenkomplexe

Bei Untersuchungen über die Reduktion des sechswertigen Neptuniums mit $Cr(II)$ in perchlorsaurer Lösung (kein $Cr(II)$ -Überschuß, da die Reduktion sonst weiter zu $Np(IV)$ verläuft):



zeigte sich, daß die Endprodukte $Np(V)$ und $Cr(III)$ einen 1:1-Kationenkomplex der Zusammensetzung $[O-Np-O-Cr(H_2O)_5]^{4+}$ bilden ^{245,246)}. Unter Verwendung eines Zirkonphosphat-Ionenaustauschers konnten *Murman* und *Sullivan* ²⁴⁷⁾ den $Np(V)$ - $Cr(III)$ -Komplex aus wäßriger Lösung in reiner Form abtrennen.

Aus der Änderung des Absorptionsspektrums von fünfwertigem Neptunium in 2M HClO₄ ist auch auf eine Komplexbildung des NpO₂⁺ mit den dreiwertigen Ionen Rh³⁺, Fe³⁺, In³⁺, Sc³⁺, Ga³⁺ und Al³⁺ zu schließen, wobei nach qualitativen spektrometrischen Ergebnissen die Stabilität der Kationenkomplexe in der angegebenen Reihenfolge abnimmt. Np(V) bildet keine Kationenkomplexe mit Y³⁺ und Ce³⁺, d. h. mit relativ großen dreiwertigen Ionen, dagegen aber solche mit Kationen anderer Wertigkeitsstufen wie Th(IV), Hg(II), UO₂²⁺ und BiO⁺ ²⁴⁸). Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



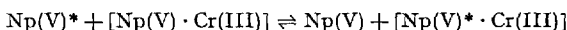
zeigt mit $K = 0,690$ (25 °C, $\mu = 3$) an, daß dieses Gleichgewicht — im Gegensatz zu den Systemen Np(V)–Rh(III) und Np(V)–Cr(III) — weitgehend auf der Seite der Einzelionen liegt.

In Tabelle 24 sind die Bildungskonstanten (Stabilitätskonstanten) K der Np(V)–Rh(III)- und Np(V)–Cr(III)-Komplexe zusammengestellt. Wie aus den ähnlichen Zahlenwerten hervorgeht, kann die Komplexbildung nur wenig von der Elektronenstruktur des dreiwertigen Metallions abhängen (die Grundzustände sind 3d³ für Cr³⁺ und 4d⁶ für Rh³⁺). Dies erfordert eine überwiegend elektrostatische Wechselwirkung. Bei den Kationenkomplexen bleibt die oktaedrische Struktur um das Me³⁺-Zentralatom erhalten, anstelle eines der sechs Hydratwasser des [Me(H₂O)₆]-Oktaeders tritt ein Sauerstoffatom der Neptunylgruppe. Dabei ändern sich die Np–O-Bindungsabstände nur unbedeutend, wie am Beispiel des Np(V)–Rh(III)-Komplexes gefunden wurde.

Tabelle 24. *Physik.-chemische Daten zur Bildung der Np(V)–Me(III)-Komplexe* ^{246,248})

Komplex	$K = \frac{[\text{Np(V)} \cdot \text{Me(III)}]}{[\text{Np(V)}] [\text{Me(III)}]}$	$\Delta H_{298^\circ\text{K}}$ [kcal/mol]	$\Delta S_{298^\circ\text{K}}$ [cal/mol · grd]
Np(V) · Rh(III)	3,31 (25 °C; $\mu = 8,00\text{M Mg}(\text{ClO}_4)_2$; 2,0M HClO ₄)	– 3,6	– 10
Np(V) · Cr(III)	2,62 (25 °C; $\mu = 8,00\text{M Mg}(\text{ClO}_4)_2$; 2,0M HClO ₄)	– 3,3	– 9,0

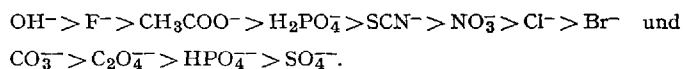
Sullivan und *Burkhart* ²⁴⁹⁾ konnten zeigen, daß der Austausch einer freien NpO_2^+ -Gruppe mit der Neptunylgruppe des $\text{Np(V)}-\text{Cr(III)}$ -Kationenkomplexes



extrem langsam verläuft ($t_{1/2} > 10^8$ sec), was auf kinetische Ursachen zurückzuführen ist.

11.1.2. Komplexe mit anorganischen Liganden

Über die Komplexchemie des Neptuniums mit den Anionen anorganischer Säuren liegen zahlreiche Arbeiten vor. Aus ihnen entnommene Stabilitätskonstanten für die verschiedenen Komplexe sind in Tabelle 25 zusammengefaßt. Vergleicht man diese Konstanten untereinander, so ergibt sich das bekannte Bild, daß die Komplexe mit zweiwertigen Liganden stabiler sind als diejenigen mit einwertigen und daß innerhalb dieser Reihen folgende Gesetzmäßigkeiten existieren:



Für die verschiedenen Wertigkeitsstufen des Neptuniums gilt die Reihe abnehmender Komplexbildungstendenz $\text{Np}^{4+} > \text{Np}^{3+} > \text{NpO}_2^{2+} > \text{NpO}_2^+$, wie sich auch aus dem Ionenpotential (Verhältnis von Ladung zu Ionenradius) zwanglos ableiten läßt.

Nach Angaben von *Shiloh* und *Marcus* treten in den Absorptionsspektren des Np^{3+} in konzentrierten LiCl - bzw. LiBr -Lösungen bei 384 nm bzw. 387 nm neue intensive Banden auf, die einem $5f^n \rightarrow 5f^{n-1}6d$ -Elektronenübergang zugeschrieben und durch die Bildung der Komplexe NpX^{2+} und NpX_2^+ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) gedeutet werden ²⁵⁰⁾. Jodo-Komplexe waren selbst in gesättigter MgJ_2 -Lösung (8,2 N) nicht nachzuweisen.

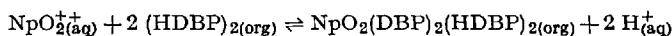
Vierwertiges Neptunium wird aus konzentrierter Salzsäure bzw. Salpetersäure mit hohen Verteilungskoeffizienten an Anionenaustauschern festgehalten, was auf negativ geladene Chloro- bzw. Nitratokomplexe hindeutet. Aus Analogie zu den Nachbarelementen Uran und Plutonium dürfte es sich hierbei um die Komplexanionen $[\text{Np}(\text{NO}_3)_6]^{--}$ und $[\text{NpCl}_6]^{--}$ handeln. Diese finden sich z.B. auch in den Verbindungen $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Np}(\text{NO}_3)_6]$ und Cs_2NpCl_6 , die aus den entsprechenden konzentrierten Säuren isoliert werden können. Allerdings sind bisher nur die Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe bekannt, über die höheren Komplexe fehlen noch quantitative Daten, doch ist an ihrer Existenz nicht zu zweifeln, wie z.B. auch elektrophoretische Studien zeigen.

Tabelle 25. Komplexe des Neptuniums mit anorganischen Liganden

Wertig- keit	Zusammensetzung	Untersuchungsmethode	Stabilitäts- konstante $\log \beta_i$	Lit.
Np(III)	NpCl ²⁺	Spektralphotometrie; 25 °C	$\log \beta_1 = -2,4$	250)
	NpCl ₂ ⁺		$\log \beta_2 = -4,9$	
	NpBr ²⁺	Spektralphotometrie; 25 °C	$\log \beta_1 = -3,4$	250)
	NpBr ₂ ⁺		$\log \beta_2 = -6,47$	
Np(IV)	Np(NO ₃) ³⁺	Extraktion; $\mu = 1,0$; 20 °C	$\log \beta_1 = 0,34$	251)
				(252)
	NpCl ³⁺	Extraktion; $\mu = 1,0$; 20 °C	$\log \beta_1 = -0,04$	253)
	NpSO ₄ ²⁺	Polarographie; $\mu = 3,0$; 25 °C	$\log \beta_1 = 2,49$	
	Np(SO ₄) ₂		$\log \beta_2 = 4,58$	(254, 255))
	NpF ³⁺	Potentiometrie und Ionenaustausch; $\mu = 4,0$; 20 °C	$\log \beta_1 = 4,82$	255)
	NpF ₂ ²⁺		$\log \beta_2 = 7,52$	
	NpF ₃ ⁺		$\log \beta_3 = 9,86$	
	NpF ₄		$\log \beta_4 = 11,16$	
	[Np(C ₂ O ₄)] ⁺⁺	Löslichkeit; 19 °C; 0,5M HCl	$\log \beta_1 = 8,53$	256) (257))
	[Np(C ₂ O ₄) ₂]		$\log \beta_2 = 17,51$	
	[Np(C ₂ O ₄) ₃] ²⁻		$\log \beta_3 = 24,00$	
	[Np(C ₂ O ₄) ₄] ⁴⁻		$\log \beta_4 = 27,40$	
Np(V)	[NpO ₂ (C ₂ O ₄)] ⁻	Ionenaustausch; $\mu = 0,5$; 25 °C	$\log \beta_1 = 3,29$	258) (259))
	NpO ₂ (C ₂ O ₄) ₂] ³⁻		$\log \beta_2 = 7,17$	
	NpO ₂ HPO ₄ ⁻	Ionenaustausch; $\mu = 0,2$; 20 °C	$\log \beta_1 = 2,85$	260)
	NpO ₂ H ₂ PO ₄		$\log \beta'_1 = 0,81$	
	NpO ₂ (CH ₃ COO)	Spektralphotometrie; $\mu = 1,0$; 25 °C	$\log \beta_1 = 0,73$	261)
	NpO ₂ (CH ₃ COO) ₂ ⁻		$\log k_2 = 1,56(?)$	
Np(VI)	NpO ₂ Cl ⁺	Isotopenaustausch; $\mu = 3,0$; 0 °C	$\log \beta_1 = 1,10$	263)
	NpO ₂ Cl ₂		$\log \beta_2 = -0,10$	
	NpO ₂ SO ₄	Extraktion; $\mu = 1$; 25 °C	$\log \beta_1 = 1,73$	264)
	NpO ₂ (SO ₄) ₂ ²⁻		$\log \beta_2 = 2,60$	
	NpO ₂ (CH ₃ COO) ₂	Spektralphotometrie; $\mu = 0,7$	$\log \beta_1 = 5,83$	265)
	NpO ₂ (CH ₃ COO) ₃ ⁻		$\log \beta_2 = 7,92$	
	NpO ₂ F ⁺	Extraktion; 1M HClO ₄ ; 21 °C	$\log \beta_1 = 0,93$	266)
	NpO ₂ F ₂		$\log \beta_2 = 2,05$	

Fünfwertiges Neptunium liegt in wäßriger Lösung als einfach positiv geladenes „yl“-Ion NpO_2^+ vor. Wegen dieser niedrigen Ladung und der Größe des Neptunylions ist es erwartungsgemäß ein schlechter Komplexbildner. Vergleiche der Komplexe des fünfwertigen Neptuniums, die sich alle vom Neptunylion NpO_2^+ ableiten, mit den anderen fünfwertigen Actiniden sind wegen der Instabilität der Wertigkeitsstufe +5 bei Uran und Plutonium, des hohen Oxydationspotentials des fünfwertigen Americiums mit $E_0 = \text{ca.} +1,6 \text{ V}$ und des besonderen chemischen Verhaltens des fünfwertigen Protactiniums (extreme Neigung zur Hydrolyse, keine Bildung von „yl“-Ionen) kaum möglich. Hinsichtlich der Stabilität sind die Np(V) -Komplexe eher mit Verbindungen zweiwertiger Metalle wie Mg^{++} , Ca^{++} oder Zn^{++} als mit solchen einwertiger zu vergleichen ²⁶⁷).

Aus der Abnahme der Extraktion von Np(VI) mit Dibutylphosphat $(\text{HDBP})_2/\text{CCl}_4$ in Gegenwart von Fluoridionen schlossen *Ahrland* und *Brandt* ²⁶⁶) auf die Existenz der beiden Komplexe NpO_2F^+ und NpO_2F_2^- . Die $\text{NpO}_2^{++}-\text{F}^-$ -Komplexe sind schwächer als die entsprechenden Uranylverbindungen. In Abwesenheit von Fluoridionen wird Np(VI) durch Dibutylphosphat als 1:2-Komplex extrahiert, die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion:

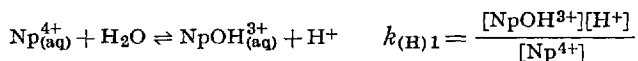


$$\text{ist } K = \frac{[\text{NpO}_2(\text{DBP})_2(\text{HDBP})_2][\text{H}^+]^2}{[\text{NpO}_2^{++}][(\text{HDBP})_2]^2} = 2,0 \cdot 10^4.$$

Von russischer Seite wurden auch die beiden anionischen Komplexe des Np(VI) mit F-Ionen NpO_2F_3^- und $\text{NpO}_2\text{F}_4^{2-}$ nachgewiesen ^{266a}).

11.1.3. Hydrolyse

Die Hydrolyse eines Metallions ist als Spezialfall der Komplexbildung mit dem OH^- -Ion anzusehen und soll wegen ihrer besonderen Bedeutung getrennt behandelt werden. Bisher liegt allerdings nur eine unvollständige Angabe über die Np^{4+} -Hydrolyse vor. Die von *Sullivan* und *Hindman* ²⁶⁸) spektralphotometrisch bestimmte 1. Stufe der Hydrolyse des Np^{4+} -Ions



besitzt für $\mu = 2,0$ und 25°C die Gleichgewichtskonstante $k_{(\text{H})1} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ für H_2O und $k_{(\text{D})1} = 3,2 \cdot 10^{-3}$ für D_2O ($k_{(\text{H})1}/k_{(\text{D})1} = 1,6$). Der Unterschied zwischen der Hydrolyse des vierwertigen Urans ($k_{(\text{H})1} = 2,1 \cdot 10^{-2}$ und $k_{(\text{D})1} = 1,8 \cdot 10^{-2}$) und des vierwertigen Neptuniums ist beträchtlich größer, als man erwarten sollte.

Über die Hydrolyse der NpO_2^+ - und des NpO_2^{++} -Ionen liegen noch keine verlässlichen Angaben vor. In Analogie zu Uran dürfte zumindest die Hydrolyse des NpO_2^{++} -Ions kompliziert über polynukleare Ionenarten verlaufen.

11.1.4. Komplexe und Chelate mit organischen Liganden

Am besten untersucht sind bisher die Chelate und Komplexe des fünfwertigen Neptuniums mit organischen Liganden, während über Np(III) und Np(VII) keine, über Np(IV) und Np(VI) nur sehr wenige Daten vorliegen. Bei den Chelatbildnern gilt folgende Reihenfolge abnehmender Chelatstabilität (jeweils für β_1 , ergänzt nach ^{268 a, 268 b}):

$\text{EDTA}^{4-} > \text{NTA}^{3-} > 8\text{-Hydroxychinolat} > \text{Oxalat} > \text{Citrat} > \alpha\text{-Picolinat} > \alpha\text{-Aminoacetat} > \text{Tartrat} > \alpha\text{-Hydroxyisobutyrat} > \text{Malonat} > \text{Lactat} > \text{Glykolat} > \text{Mandelat}$.

Bei den verschiedenen Wertigkeitsstufen können jedoch einige dieser Chelatbildner ihre Reihenfolge ändern, so daß die vorstehende Reihenfolge nur als eine Art Faustregel betrachtet werden soll. Beim Vergleich der Stabilitätskonstanten von Chelaten mit mehrzähligen Chelatbildnern ist auf die Einschränkung von *Agterdenbos* hinzuweisen ^{268 c}). In den Tabellen 26 und 27 sind die bisher bekannten Stabilitätskonstanten von Chelaten des Neptuniums zusammengestellt. An Chelaten mit Np(VI) , die in diesen Tabellen fehlen, sind bisher in Lösung die Verbindungen

Tabelle 26. Komplexe des Neptuniums mit stickstoffhaltigen Liganden (Untersuchungsmethoden: bei Np(IV) = Extraktion mit CHCl_3 (8-Hydroxychinolin und Derivat) oder mit Cyclohexan (HTTA) bzw. Spektralphotometrie (H_4EDTA); bei Np(V) = Spektralphotometrie; stets $\mu = 0,1$ und 25°C)

Komplexbildner	Zusammensetzung	Stabilitätskonstante $\log \beta_i$	Lit.
<u>Np(IV)</u>			
8-Hydroxychinolin (HOX)	Np(OX)_4	$\log \beta_4 = 45,28$	^{269, 270)}
5,7-Dichlor-8-hydroxy- chinolin (HDCO)	Np(DCO)_4	$\log \beta_4 = 46,05$	^{269, 270)}
Äthylendiaminotetraessig- säure (H_4EDTA)	$\text{NpH}_2\text{EDTA}^{2+}$	$\log \beta'_1 = 7,76$	²⁷¹⁾
Thenoyltrifluoracetone (HTTA)	Np(TTA)_4	$\log \beta_4^* = 5,15^3)$	²⁷²⁾
	$\text{Np(TTA)}_3(\text{NO}_3) \cdot \text{TBP}$	$\log \beta_{3,1}^* = 7,75$	
	$\text{Np(TTA)}_3(\text{NO}_3) \cdot \text{TBPO}$	$\log \beta_{3,1}^* = 9,03)$	²⁷²⁾
	$\text{Np(TTA)}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot$ 2 TBPO	$\log \beta_{2,2}^* = 11,5$	²⁷²⁾

Tabelle 26 (Fortsetzung)

Komplexbildner	Zusammensetzung	Stabilitätskonstante Lit. $\log \beta_i$
<u>Np(V)</u>		
8-Hydroxychinolin (HOX)	$\text{NpO}_2(\text{OX})$	$\log \beta_1 = 6,32$ 270,273)
	$[\text{NpO}_2(\text{OX})_2 \cdot \text{aq}]^-$	$\log \beta_2 = 11,50$
7-Jod-8-Hydroxychinolin- 5-sulfonsäure (H_2JOS)	$[\text{NpO}_2(\text{JOS})]^-$	$\log \beta_1 = 4,83$ 270,273)
	$\text{NpO}_2(\text{JOS})_2^{3-}$	$\log \beta_2 = 9,40$
Aminocessigsäure (HAAC)	$\text{NpO}_2(\text{AAC})$	$\log \beta_1 = 3,31$ 274)
	$\text{NpO}_2(\text{AAC})_2^-$	$\log \beta_2 = 5,44$
α -Aminopropionsäure (HAPRA)	$\text{NpO}_2(\text{APRA})$	$\log \beta_1 = 3,37$ 275)
	$\text{NpO}_2(\text{APRA})_2^-$	$\log \beta_2 = 5,77$
α -Picolinsäure (HAPA)	$\text{NpO}_2(\text{APA})$	$\log \beta_1 = 3,59$ 276)
	$\text{NpO}_2(\text{APA})_2^-$	$\log \beta_2 = 6,54$
N-Oxid- α -Picolinsäure (HNOPA)	$\text{NpO}_2(\text{NOPA})$	$\log \beta_1 = 1,94$ 276)
	$\text{NpO}_2(\text{NOPA})_2^-$	$\log \beta_2 = 2,96$
Pyridylessigsäure (HPAC)	$\text{NpO}_2(\text{PAC})$	$\log \beta_1 = 1,49$ 276)
Nitrilotriessigsäure ¹⁾ (H_3NTA)	$\text{NpO}_2(\text{HNTA})^-$	$\log \beta_{\text{H}} = 1,77$
	$\text{NpO}_2(\text{NTA})^{2-}$	$\log \beta_1 = 6,85$ 275)
	$[\text{NpO}_2(\text{OH})(\text{NTA})]^{3-}$	$\log \beta_{\text{OH}} = -11,49^{2)}$
N-2-Hydroxyäthylimino- diessigsäure ¹⁾ (H_2NHIDA)	$\text{NpO}_2(\text{HNHIDA})$	$\log \beta_{\text{H}} = 1,48$
	$\text{NpO}_2(\text{NHIDA})^-$	$\log \beta_1 = 6,08$ 274a)
	$[\text{NpO}_2(\text{OH})(\text{NHIDA})]^{2-}$	$\log \beta_{\text{OH}} = -11,42^{2)}$
N-2-Hydroxyäthyl- äthylendiaminotri- essigsäure ¹⁾ (H_3NHEDTA)	$\text{NpO}_2(\text{HNHEDTA})^-$	$\log \beta_{\text{H}} = 4,08$
	$\text{NpO}_2(\text{NHEDTA})^{2-}$	$\log \beta_1 = 6,82$ 275)
	$[\text{NpO}_2(\text{OH})(\text{NHEDTA})]^{3-}$	$\log \beta_{\text{OH}} = -11,23^{2)}$
Äthylendiaminotetra- essigsäure ¹⁾ (H_4EDTA_0)	$\text{NpO}_2(\text{HEDTA})^{2-}$	$\log \beta_{\text{H}} = 4,80$
	$\text{NpO}_2(\text{EDTA})^{3-}$	$\log \beta_1 = 7,33$ 275)
	$[\text{NpO}_2(\text{OH})(\text{EDTA})]^{4-}$	$\log \beta_{\text{OH}} = -11,51^{2)}$

1) Zum Reaktionsschema siehe Abb. 30.

2) Definition von $\beta_{\text{OH}} = \frac{[\text{NpO}_2\text{L}(\text{OH})][\text{H}^+]}{[\text{NpO}_2\text{L}]}$; L ist hierbei das Ligandenanion.

3) Definition von

$$\beta_4^* = \frac{[\text{Np}(\text{TAA})_4][\text{H}^+]^4}{[\text{Np}^{4+}][\text{HTTA}]^4} \text{ und von } \beta_{x,y}^* = \frac{[\text{Np}(\text{TAA})_x(\text{NO}_3)_y \cdot z\text{TBP}][\text{H}^+]^y}{[\text{Np}^{4+}][\text{HTTA}]^x[\text{HNO}_3]^y[\text{TBP}]^z}$$

Tabelle 27. Komplexe des fünfwertigen Neptuniums mit sauerstoffhaltigen Liganden

Komplex- bildner	Zusammen- setzung	Untersuchungs- methode	Stabilitäts- konstante $\log \beta_t$	Lit.
Glykolsäure (HGLYK)	$\text{NpO}_2(\text{GLYK})$	Spektralphotometrie $\mu = 0,1$; 25 °C	$\log \beta_1 = 1,51$	277)
Milchsäure (HLACT)	$\text{NpO}_2(\text{LACT})$	Spektralphotometrie $\mu = 0,1$; 25 °C	$\log \beta_1 = 1,75$	277)
	$[\text{NpO}_2(\text{LACT})_2]^-$	Kationenaustausch $\mu = 0,2$; pH 6,5	$\log \beta_2 = 2,20$	278)
α -Hydroxy-n- buttersäure (HHBA)	$\text{NpO}_2(\text{HBA})$	Spektralphotometrie $\mu = 0,1$; 25 °C	$\log \beta_1 = 1,62$	277)
α -Hydroxy-n- valeriansäure (HHVA)	$\text{NpO}_2(\text{HVA})$	Spektralphotometrie $\mu = 0,1$; 25 °C	$\log \beta_1 = 1,59$	277)
α -Hydroxy-n- capronsäure (HHCA)	$\text{NpO}_2(\text{HCA})$	Spektralphotometrie $\mu = 0,1$; 25 °C	$\log \beta_1 = 1,63$	277)
Weinsäure (H_2TART)	$\text{NpO}_2(\text{HTART})$ $\text{NpO}_2(\text{TART})^-$ $\text{NpO}_2(\text{TART})_2^{2-}$ $\text{NpO}_2(\text{TART})_3^{3-}$	Kationenaustausch $\mu = 0,05$; 20 °C; pH 3,2–6,2	$\log \beta'_1 = 2,36$ $\log \beta_1 = 2,32$ $\log \beta_2 = 4,30$ $\log \beta_3 = 6,18$	279)
Citronensäure (H_3CITR)	$\text{NpO}_2(\text{HCITR})^-$ $\text{NpO}_2(\text{CITR})^{2-}$	Kationenaustausch $\mu = 0,05$; 20 °C; pH 4,3–5,4	$\log \beta'_1 = 2,69$ $\log \beta_1 = 3,67$	279)
Glutarsäure (HGLUT)	$\text{NpO}_2(\text{HGLUT})$	Spektralphotometrie $\mu = 0,1$; 25 °C	$\log \beta'_1 = 1,43$	275)
Furan- α - Carbonsäure (HFKA)	$\text{NpO}_2(\text{FKA})$	Potentiometrie $\mu = 1,0$; 25 °C	$\log \beta_1 \approx 0$	276)
Thiophen- α - Carbonsäure (HTKA)	$\text{NpO}_2(\text{TKA})$	Potentiometrie $\mu = 1,0$; 25 °C	$\log \beta_1 \approx 0,5$	276)
Acetylaceton (HAA)	$\text{NpO}_2(\text{AA})$ $\text{NpO}_2(\text{AA})_2^-$	Spektralphotometrie $\mu = 1,0$; 25 °C	$\log \beta_1 = 4,08$ $\log \beta_2 = 7,07$	277a)

mit Malonsäure ^{279a)}, Phthalsäure und Sulfosalicylsäure ^{279b)} näher untersucht worden, wobei stets 1:1- und 1:2-Chelate nachgewiesen werden konnten. Das Np(VI)-Malonat kann zur voltametrischen Np-Bestimmung herangezogen werden.

Bei der Extraktion von Np(IV) mit Thenoyltrifluoraceton(HTTA)/Cyclohexan entsteht ein 1:4-Chelat ²⁷²⁾. Eine abweichende Stöchiometrie des Np(IV)–TTA–Chelats ist bei der Extraktion aus salpetersauren Lösungen dann zu beobachten, wenn die organische Phase noch einen Adduktbildner, z.B. Tributylphosphat (TBP) oder Tributylphosphinoxid (TBPO), enthält. Neben dem 1:4-Chelat $\text{Np}(\text{TTA})_4$ lassen sich dann noch die NO_3^- -haltigen Adduktchelate $\text{Np}(\text{TTA})_3(\text{NO}_3) \cdot \text{TBPO}$ bzw. $\text{Np}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{TBPO}$ nachweisen. Für diese Verbindungen werden die in Abb. 28 aufgeführten Strukturen mit der Koordinationszahl 8 diskutiert.

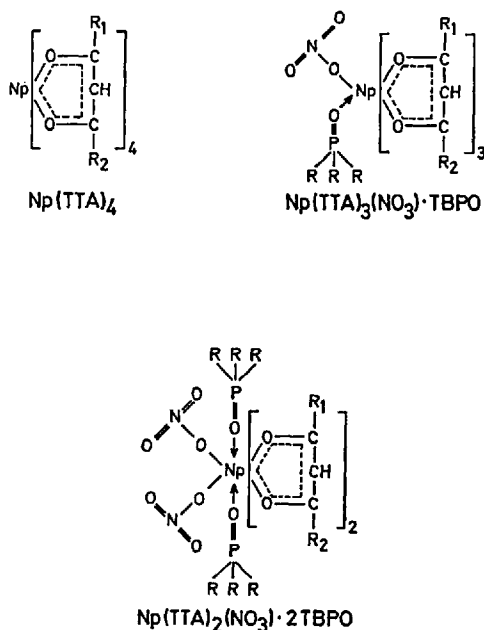
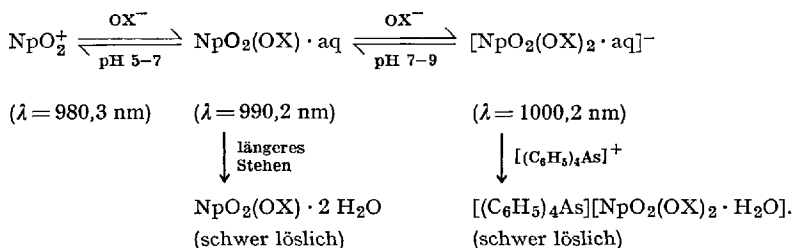


Abb. 28. Strukturvorschläge für die Adduktchelate des vierwertigen Neptuniums mit Thenoyltrifluoraceton und Tributylphosphinoxid (nach ²⁷²⁾)

Spezielleres Interesse beansprucht die Komplexbildung des fünfwertigen Neptuniums mit 8-Hydroxychinolin und einigen Aminopolycarbonsäuren, da die anderen Actiniden kein ähnliches reaktives Verhalten zeigen. Gibt man zu einer Lösung von fünfwertigem Neptunium eine solche von 8-Hydroxychinolin(HOX), so fällt bei pH 5–7 nach einiger Zeit grüngelbes $\text{NpO}_2(\text{OX}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ aus; bei höheren pH-Werten

entsteht kein Niederschlag, sondern eine gelbe Lösung, die das Dioxinato-neptunyl(V)-Anion $[\text{NpO}_2(\text{OX})_2]^-$ enthält, welches als Tetraphenylarsoniumsalz $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{NpO}_2(\text{OX})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ausfällt und mit Chloroform extrahiert werden kann ^{270,273}. Für das System NpO_2^+-8 -Hydroxychinolin läßt sich somit folgendes Reaktionsschema aufstellen (in Klammern sind die den einzelnen Ionenspecies zugehörenden Absorptionsbanden angegeben):



Die thermodynamischen Daten der Reaktion des NpO_2^+ -Ions mit 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure H_2OXS , das gleichfalls nach dem zuvor zitierten Schema reagiert, aber stets lösliche Chelate bildet, lauten:

	$\Delta H_{298}^\circ \text{K}$ [kcal/mol]	$\Delta S_{298}^\circ \text{K}$ [cal/mol · grd]	$\Delta G_{298}^\circ \text{K}$ [kcal/mol]
$\text{NpO}_2^+ + \text{OXS}^{2-} \rightleftharpoons [\text{NpO}_2(\text{OXS})]^-$	— 10,6	9,4	— 7,9
$[\text{NpO}_2(\text{OXS})]^- + \text{OXS}^{2-} \rightleftharpoons [\text{NpO}_2(\text{OXS})]^{3-}$	— 8,5	6,7	— 6,5

Die Stabilitätskonstanten dieser Chelate mit $\log \beta_1 = 5,72$ und $\log \beta_2 = 10,42$ ($\mu = 0,1$; 25°C) liegen zwischen den Werten des reinen 8-Hydroxychinolats und des in 5-Stellung jodierten Hydroxychinolinsulfonats ^{270,273}.

Die Komplexbildung des fünfwertigen Neptuniums läßt sich in zahlreichen Fällen bequem spektralphotometrisch untersuchen, da die bei 980,3 nm gelegene Absorptionsbande sich bei Komplexbildung verschiebt oder neue Banden, die zu definierten Ionenspecies gehören, auftreten. Dies zeigt z. B. deutlich Abb. 29 für das System NpO_2^+-8 -Hydroxychinolin. Eine Lösung, die neben fünfwertigem Neptunium noch 8-Hydroxychinolin enthält, zeigt bis ca. pH 4 keine Veränderungen des Spektrums des reinen NpO_2^+ -Ions. Bei höheren pH-Werten verschwindet die Bande bei 980,3 nm und es erscheint eine neue bei 990,2 nm. Oberhalb pH 7 wiederholt sich der Vorgang unter Ausbildung einer weiteren Bande bei 1000,2 nm, welche ab pH 9 allein vorhanden ist. Die Extinktion der Banden bei 980,3 nm bzw. bei 1000,2 nm nimmt mit steigendem pH kontinuierlich ab bzw. zu, während die 990,2 nm-Linie ein Maximum durchläuft. Nach der Jobschen Methode lassen sich die den drei Linien

zugehörigen Verbindungen bestimmen; es handelt sich um freies NpO_2^+ -Ion, 1:1-Chelat und 1:2-Chelat. Die Bestimmung der Stabilitätskonstanten der gebildeten Chelate aus derartigen Messungen erfordert allerdings die Verwendung einer elektronischen Rechenmaschine ²⁸⁰).

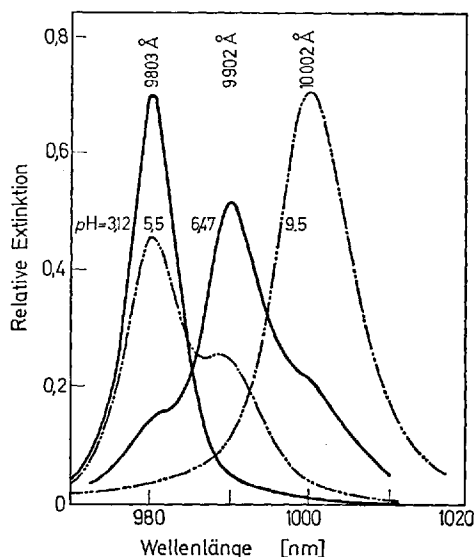
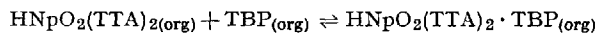
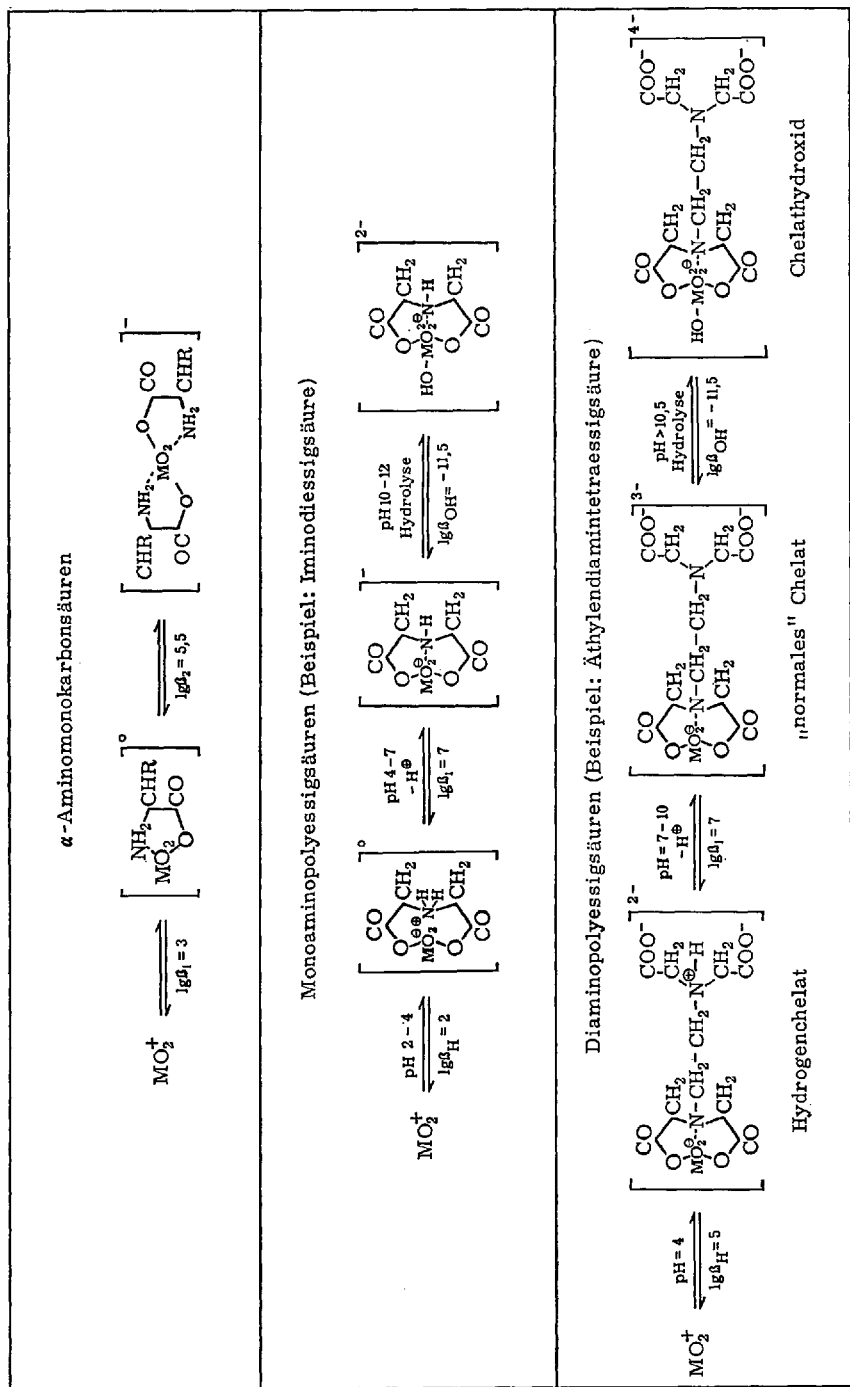


Abb. 29. Absorptionsspektren einer Np(V) -Lösung in Gegenwart von 8-Hydroxychinolin; $[\text{Np(V)}] = 4,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\text{HOX}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $\mu = 0,1 \text{ M } (\text{NH}_4, \text{H}) \text{ClO}_4$, Schichtdicke 50,0 mm, Temp. 25,0 °C (nach ²⁷³)

Während die Chelatbildung des NpO_2^+ -Ions mit α -Aminocarbonsäuren ebenso wie mit α -Hydroxycarbonsäuren keine Besonderheit aufweist — es bilden sich mäßig stabile 1:1 — und zum Teil auch 1:2-Chelate —, weisen die Aminopolycarbonsäuren ein differenzierteres Verhalten auf (Abb. 30). Bei niedrigen pH-Werten — die genauen Existenzbereiche sind vom jeweiligen Chelatbildner abhängig — entsteht zuerst ein Hydrogenchelate, das bei höherem pH-Wert in das normale Chelat übergeht, welches oberhalb pH 10 zu einem Hydroxydchelate hydrolysiert. An Adduktchelaten des fünfwertigen Neptuniums kennt man bisher nur die Verbindung mit Thenoyltrifluoracetone (TTTA) und Tributylphosphat (TBP) der Zusammensetzung $\text{HNpO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{TBP}$, deren Adduktstabilitätskonstante gemäß der Reaktion



zu $\log \beta'_1 = 4,3$ bestimmt wurde ²⁸²).

Abb. 30. Reaktives Verhalten des NpO_2^+ -Ions gegenüber Aminopolycarbonsäuren (nach 281))

Die Chelate des vierwertigen Neptuniums mit 8-Hydroxychinolin, Thenoyl-trifluoracetone und Äthylendiaminotetraessigsäure entsprechen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Stabilität weitgehend den analogen Verbindungen der übrigen vierwertigen Actiniden. Bei diesen nimmt die Stabilität der Chelate mit der Ordnungszahl des Actinidenelements normalerweise zu, wie aus Abb. 31 für die Chelate mit 5,7-Dichlor-8-hydroxychinolin (HDCO), 8-Hydroxychinolin (HOX), Acetylaceton und Äthylendiaminotetraessigsäure (H_4EDTA) hervorgeht. Im Gegensatz zu Np(V) ist die Stabilität des substituierten 8-Hydroxychinolats größer als die der reinen Verbindung ($Np(DCO)_4$: $\log \beta_4 = 46,05$ im Vergleich zu $Np(OX)_4$: $\log \beta_4 = 45,28$). Die Hydroxychinolate des vierwertigen Neptuniums sind in organischen Lösungsmitteln löslich und lassen sich daher durch Chloroform, Benzol etc. extrahieren ²⁸⁹). Verbindungen mit mehr als vier Liganden pro Metallatom, die bei Uran und Thorium (z. B. $Th(OX)_4 \cdot HOX$) bekannt sind, ließen sich in den Fällen des Neptuniums und Plutoniums nicht nachweisen.

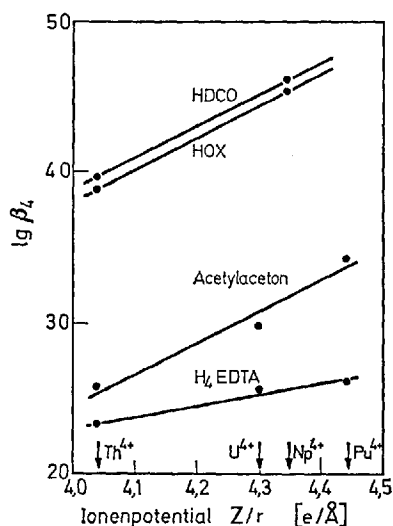


Abb. 31. Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten vierwertiger Actinidenchelate vom Ionenpotential Z/r (nach ²⁸⁹)

In präparativem Maßstab wurden mehrere Chelate des drei-, vier-, fünf- und sechswertigen Neptuniums dargestellt. Die Phenylarsonate $Np(C_6H_5AsO_3)_2$ mit vierwertigem (Löslichkeitsprodukt $L = 2,7 \cdot 10^{-30}$) und $NpO_2(C_6H_5AsO_3)$ ($L = 1 \cdot 10^{-14}$) mit sechswertigem Neptunium fallen bei Zugabe einer gesättigten Phenylarsonsäurelösung zu einer schwach sauren Lösung der entsprechenden Np-Wertigkeitsstufe aus ²⁸³). $Np(IV)$ -8-Hydroxychinolat $Np(C_9H_6ON)_4$ erhält man durch tropfenweise Zugabe

einer sauren Np(IV)-Lösung zu einer auf pH 4,5—4,9 abgepufferten Lösung von 8-Hydroxychinolin. Diese Darstellungsweise ist zur Vermeidung der Np(IV)-Hydrolyse erforderlich. Orangerotes, monoklines Np(IV)-N,N-Diäthylthiocarbamat $\text{Np}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)_4$ (Raumgruppe $C2/c$; $a = 19,01 \text{ \AA}$, $b = 11,64 \text{ \AA}$, $c = 16,00 \text{ \AA}$, $\beta = 116,49^\circ$, isotyp mit den analogen Th-, U- und Pu-Verbindungen) wird durch Umsetzung von NpCl_4 mit Natrium-N,N-Diäthylthiocarbamat in Äthanol, CH_2Cl_2 oder CHCl_3 dargestellt ^{284,285}. Die entsprechende grün gefärbte Verbindung des dreiwertigen Neptuniums mit N,N-Diäthylthiocarbamat $\text{Np}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)_3$ ist sehr oxydationsempfindlich ²⁸⁶. Eine etwas größere Stabilität gegen Sauerstoff besitzt das Doppelsalz des dreiwertigen Neptuniums $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Np}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)_4]$ (monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 11,68 \text{ \AA}$; $b = 20,49 \text{ \AA}$; $c = 19,14 \text{ \AA}$; $\beta = 116,5^\circ$) ²⁸⁷. Während von Np(V) die schon zuvor erwähnten 8-Hydroxychinolate $\text{NpO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}) \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{NpO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ erhalten wurden, lassen sich entsprechende Verbindungen des sechswertigen Neptuniums nicht darstellen, da Np(VI) oxydierend auf 8-Hydroxychinolin wirkt ²⁷³. Wegen des hohen Oxydationspotentials des sechswertigen Neptuniums kennt man in dieser Wertigkeitsstufe nur Verbindungen ohne oxydierbares Anion, z. B. die 1:2- und 1:3-Komplexe mit α -Picolinsäure der Zusammensetzungen $\text{NpO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$ und $\text{H}[\text{NpO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3]$, die auch von U(VI), Pu(VI) und Am(VI) bekannt sind. Die 1:3-Verbindung geht bei ca. 180°C unter Abspaltung von Picolinsäure in die 1:2-Verbindung über. Auch die Komplexe des Np(VI) mit Nicotinsäure $\text{NpO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ und mit N-Oxid- α -picolinsäure $\text{NpO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3)_2$ sind beschrieben worden ^{288,289}.

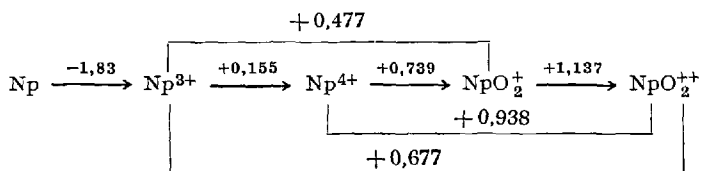
11.2. Oxydations-Reduktions-Potentiale

Die in Tabelle 28 aufgeführten Redoxpotentiale des Neptuniums beziehen sich auf das Potential der Wasserstoffelektrode im angegebenen Medium. Eine Einordnung dieser Potentiale in ein allgemeines Schema ist in Abb. 32 wiedergegeben. In Abb. 33 ist das Redoxdiagramm ²⁹⁰ des Neptuniums für 1M HClO_4 wiedergegeben, wobei Np^{4+} als Referenzwertigkeit aufgeführt ist (Definition von $pE = EF/RT \ln 10$). Beim Vergleich der Werte für 1,0M HClO_4 mit denjenigen für 1M HCl und 1M HNO_3 beobachtet man nur unbedeutende Abweichungen; dies ist mit der bekannten geringen Komplexbildung des Neptuniums in verdünnter Salz- und Salpetersäure zu erklären. Dagegen bestätigt die erhebliche Änderung der Potentiale in 1,0M H_2SO_4 die starke Komplexbildung des Np^{4+} mit Sulfationen.

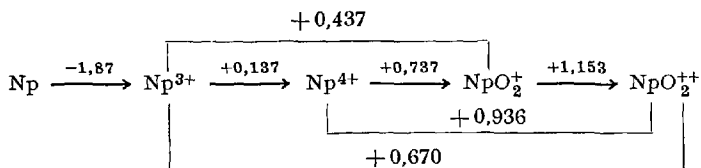
Die in Tabelle 28 aufgeführten Potentiale wurden in der Mehrzahl direkt gemessen (Arbeiten von *Cohen* und *Hindmann* ^{291,292}) bzw.

Tabelle 28. Redoxpotentiale des Neptuniums (in Volt bei 25 °C)

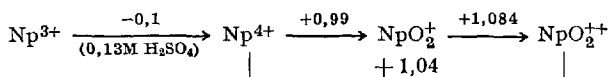
1.) 1,0 M HClO_4



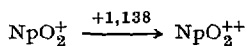
2.) 1,0M HCl



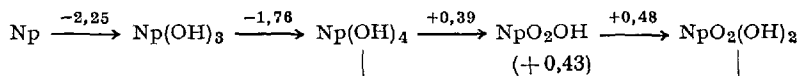
3.) 1,0M H₂SO₄



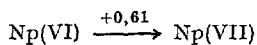
4.) 1,02M HNO₃



5.) 1,0M NaOH



6.) 1M KOH



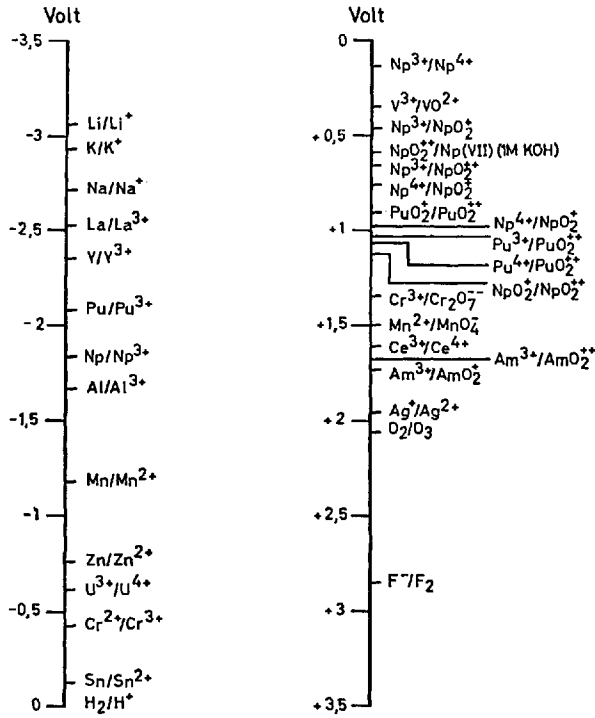


Abb. 32. Einordnung der Redoxpotentiale des Neptuniums in eine Liste bekannter Potentiale

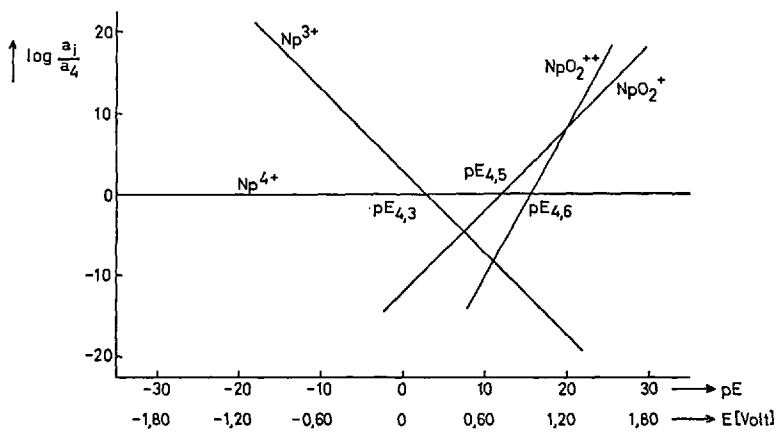
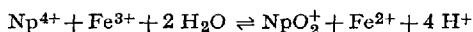


Abb. 33. Redoxdiagramm des Neptuniums (bezogen auf die Wertigkeitsstufe Np(IV))

Magnusson et al. ²⁹³⁾. Da sich das Potential $\text{Np}^{4+}/\text{NpO}_2^+$ in Perchlorsäure bei Raumtemperatur nur sehr langsam einstellt, mußte man es aus den Gleichgewichtskonzentrationen des Np^{4+} und des NpO_2^+ über die Reaktion



berechnen (die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion liegt bei etwa 1). Bei höherer Temperatur ist die Einstellung des $\text{Np}^{4+}/\text{NpO}_2^+$ -Potentials bedeutend schneller. Die hierbei direkt erhaltenen Potentiale sind in auszeichneter Übereinstimmung mit den indirekt bestimmten Werten.

Aus der Strom-Spannungs-Kurve für Redoxreaktionen des Neptuniums ist zu ersehen, daß die Übergänge $\text{Np(III)} \rightleftharpoons \text{Np(IV)}$ und $\text{Np(V)} \rightleftharpoons \text{Np(VI)}$ die für diffusionskontrollierte charakteristische „S“-Form besitzen ²⁹⁴⁾.

11.3. Oxydations-Reduktions-Reaktionen

Aus den in Tabelle 28 zusammengefaßten Redoxpotentialen der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Neptuniums und den bekannten Potentialen der gebräuchlichen Oxydations- bzw. Reduktionsmittel können die Bedingungen für Redoxreaktionen des Neptuniums in einfacher Weise ermittelt werden. Die nur einen Einelektronenübergang erfordernden Redoxgleichgewichte $\text{Np}^{3+}/\text{Np}^{4+}$ und $\text{NpO}_2^+/\text{NpO}_2^{++}$ stellen sich ziemlich schnell ein, während die Redoxreaktionen, bei denen die Bildung oder das Aufbrechen einer Neptunium-Sauerstoff-Bindung notwendig ist, wie z.B. $\text{Np}^{4+}/\text{NpO}_2^+$ oder $\text{Np}^{4+}/\text{NpO}_2^{++}$, normalerweise langsamer ablaufen. Die absolute Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionen hängt von zahlreichen Bedingungen ab und ist daher nur für exakt definierte Bedingungen anzugeben. In Tabelle 29 (ergänzt nach ²⁹⁵⁾) ist eine Zusammenstellung von Oxydations- und Reduktionsreaktionen des Neptuniums sowie qualitative Angaben über die Reaktionsgeschwindigkeiten

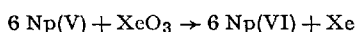
Tabelle 29. Redoxreaktionen des Neptuniums

Reaktion	Reagenz	Lösung	Temp. [°C]	Geschwindigkeit
$\text{Np(IV)} \rightarrow \text{Np(III)}$	Elektrolyse			schnell
$\text{Np(IV)} \rightarrow \text{Np(V)}$	Cl_2	1 M HCl	75	schnell
		HNO_3	25	langsam
	O_2	1 M H_2SO_4	100	mäßig
			25	extrem langsam
			25	sehr langsam
	HClO_4		100	schnell

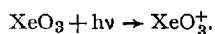
Tabelle 29 (Fortsetzung)

Reaktion	Reagenz	Lösung	Temp. [°C]	Geschwindigkeit
Np(IV) → Np(VI)	Ce(IV)	HNO ₃ , H ₂ SO ₄	25	sehr schnell
	MnO ₄ ⁻ /H ⁺	HNO ₃ , H ₂ SO ₄	25	sehr schnell
	Ag(II)	1,0M HClO ₄	25	sofort
Np(V) → Np(IV)	Fe ⁺⁺	H ₂ SO ₄	25	sehr schnell
	J ⁻	5M HCl	25	in 40 min
			100	vollständig in 1–2 min
				vollständig
	H ₂ O ₂	0,5M HNO ₃	25	sehr langsam
	NH ₂ OH	1M H ⁺		sehr langsam
	NH ₂ · NH ₂	1M H ⁺		sehr langsam
	SO ₂	H ₂ SO ₄	25	langsam
	Sn ⁺⁺	HCl	25	sehr langsam
Np(V) → Np(VI)	Ce(IV)	HNO ₃ , H ₂ SO ₄	25	sehr schnell
	Cl ₂	1M HCl	25	sehr langsam
			75	schnell
Np(VI) → Np(IV)	Fe ⁺⁺	H ₂ SO ₄	25	sehr schnell
Np(VI) → Np(V)	Cl ⁻	Pt-Katalysator	25	langsam
	NH ₂ · NH ₂	1M H ⁺	25	sehr schnell
	NH ₂ OH	1M H ⁺	25	sehr schnell
	NO ₂ ⁻	1M HNO ₃	25	sofort
	H ₂ O ₂	0,5M HNO ₃	25	sofort
	Sn ⁺⁺	HCl	25	mäßig
	SO ₂	H ₂ SO ₄	25	schnell
Np(VI) → Np(VII)	XeO ₃	2,5 · 10 ⁻⁴ M Np	50	t _{1/2} ≈ 3 min
		2,5 · 10 ⁻³ M XeO ₃	70	t _{1/2} ≈ 0,7 min
		1M KOH		
		2,5 · 10 ⁻⁴ M Np	50	t _{1/2} ≈ 4,5 min
	Perxenate	2,5 · 10 ⁻³ M XeO ₃		
		0,25M KOH		
		2,5 · 10 ⁻⁴ M Np	70	t _{1/2} ≈ 15 min
		1M KOH		
	S ₂ O ₈ ⁻	2,5 · 10 ⁻⁴ M Np	55	t _{1/2} ≈ 15 min
		0,1M K ₂ S ₂ O ₈	70	t _{1/2} ≈ 4 min
		0,5M KOH		
	Perjodat	2,5 · 10 ⁻⁴ M Np	85	t _{1/2} ≈ 20 min
		0,1M KOH		
		2,5 · 10 ⁻⁴ M Np	85	t _{1/2} ≈ 20 min
		5M KOH		
	HOCl, HOBr	2,5 · 10 ⁻⁴ M Np	55	t _{1/2} ≈ 10 min
		2 · 10 ⁻² M HOX		
		1M KOH		
		2,5 · 10 ⁻⁴ M Np	55	t _{1/2} ≈ 20 min
		2 · 10 ⁻² M HOX		
		0,25M KOH		

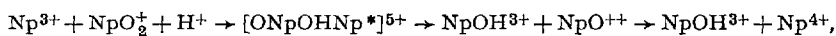
aufgeführt. Diese Angaben sind allerdings mehr qualitativ als quantitativ zu bewerten, da schon geringfügige Änderungen der Versuchsbedingungen sowohl die Geschwindigkeit als auch die Lage des Gleichgewichts stark zu ändern vermögen. Die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationsabhängigkeiten der bisher genau untersuchten Redoxreaktionen des Neptuniums sind in Tabelle 30 zusammengefaßt. Es wird dabei angenommen ²⁹⁶⁾, daß sich die Reaktionspartner jedes geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes einer Reaktion in einem Quasi-Gleichgewicht mit einem aktivierten Übergangskomplex $[*]^{n+}$ befinden und daß die Geschwindigkeit der Reaktion proportional der Konzentration des aktivierten Übergangskomplexes ist. Diesem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Bildung des aktivierten Übergangskomplexes können allerdings noch schnellere Gleichgewichte vorgelagert sein. Dazu gehört z.B. die photochemische Aktivierung eines Reaktionspartners ²⁹⁷⁾. So verläuft die Oxydation von Np(V) mit Xenontrioxid



bei Einwirkung von UV-Strahlen bedeutend rascher als ohne Bestrahlung, d.h. der Bildung des aktivierten Übergangskomplexes vorgelagert ist die Absorption von UV-Licht durch das XeO_3



Für die Reaktion zwischen Np^{3+} mit NpO_2^+



Ausgangs- komponenten	aktivierter Übergangs- komplex	primäre Reaktionsprodukte (häufig instabil)	sekundäre stabile Reaktions- produkte
--------------------------	--------------------------------------	---	---

die im Endergebnis zu Np^{4+} führt, gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit folgende Beziehung:

$$-\frac{d[\text{Np}^{3+}]}{dt} = -\frac{d[\text{NpO}_2^+]}{dt} = k[\text{Np}^{3+}][\text{NpO}_2^+][\text{H}^+].$$

Aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der einzelnen Reaktionspartner läßt sich die Zusammensetzung des aktivierten Übergangskomplexes bestimmen. Über die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten sind die

Tabelle 30. Kinetik von Redoxreaktionen des Neptuniums 298)

Reaktionstyp	Reduktions- oder Oxydationsmittel	Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch	Ionenstärke μ [mol/l]	Geschwindigkeitskonstante k (25 °C) l M H ⁺	Akt.-Energie [kcal/mol]	Bemerkungen
Reduktion von Np(VI)	V(III)	$k [\text{Np(VI)}][\text{V(III)}][\text{H}^+]^{-1,47}$	2,0	24,5	19,0	
$\frac{d \text{ Np(VI)}}{dt}$	Np(IV)	$k [\text{Np(VI)}][\text{Np(IV)}][\text{H}^+]^{-2,14}$	2,0	0,049	25,5	
	H ₂ O ₂	$k [\text{Np(VI)}][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^{-1}$	3,0	8,9 (k)		
		$1 + k'[\text{Np(V)}]/[\text{Np(VI)}]$		1,9 (k')	12,4	
Reduktion von Np(V)	Cr(II)	$k [\text{Np(V)}][\text{Cr(II)}][\text{H}^+]^{-1}$	0,20	$1,1 \cdot 10^3$	—	
$\frac{d \text{ Np(V)}}{dt}$	Np(III)	$k [\text{Np(V)}][\text{Np(III)}][\text{H}^+]^{1,05}$	2,00	43	6,4	
	V(III)	$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Np(V)}][\text{V(III)}][\text{H}^+]^0 \\ \alpha/k + k'[\text{Np(IV)}][\text{H}^+]^{-1,5}[\text{V(IV)}] \end{array} \right.$	1,00 3,00 3,00	$6,0 \cdot 10^{-2}$ $3,0 \cdot 10^{-1}$ $1,6 \cdot 10^{-1}$ (k')	15,2	
	J ⁻	$k [\text{Np(V)}]^{0,36}[\text{J}^{-}]^{1,55}[\text{H}^+]^{2,61}$	3,00	$1,7 \cdot 10^{-3}$	28,3	
Reduktion von Np(IV)	Cr(II)	$k [\text{Np(IV)}][\text{Cr(II)}][\text{H}^+]^{-1,27}$	1,00	4,3	18,0	
$\frac{d \text{ Np(IV)}}{dt}$						
Oxydation von Np(III)	Fe(III)	$k [\text{Np(III)}][\text{Fe(III)}][\text{H}^+]^{-0,95}$	2,00	$6,8 \cdot 10^2$	15,0	
$\frac{d \text{ Np(III)}}{dt}$						

Tabelle 30 (Fortsetzung)

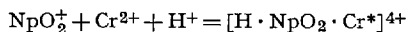
Reduktionstyp	Reduktions- oder Oxydationsmittel	Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch	Ionenstärke μ [mol/l]	Geschwindigkeitskonstante k (25 °C) l M H ⁺	Akt.-Energie [kcal/mol]	Bemerkungen
Oxydation von Np(IV)	Fe(III) Np(V)	$k[\text{Np(IV)}][\text{Fe(III)}][\text{H}^+]^{-3}$ $k[\text{Np(IV)}]^{1,5}[\text{Np(V)}]^{0,5}[\text{H}^+]^{-2}$ $+ k[\text{Np(V)}]^2[\text{H}^+]$	1,00 1,20 1,20	$5,7 \cdot 10^{-2}$ $6,45 \cdot 10^{-8}$ (k) $1,1 \cdot 10^{-5}$ (k')	35,0 37,4 18,2	
$-\frac{d\text{Np(IV)}}{dt}$						
Oxydation von Np(V)	V(V) Np(VI) $\text{NO}_2^- - \text{NO}_3^-$	$k[\text{Np(V)}][\text{V(V)}][\text{H}^+]^{2,3}$ $k[\text{Np(V)}][\text{Np(VI)}][\text{H}^+]^{0,13}$ $k[\text{Np(V)}][\text{H}^+]^{-4}$ $k[\text{Np(V)}][\text{Cr(VI)}][\text{H}^+]^{-1,6}$ $\frac{1 + k'[\text{Np(VI)}][\text{H}^+]^{-1,8}/[\text{Np(V)}]}{1 + k'[\text{Np(VI)}][\text{H}^+]^{-1,8}/[\text{Np(V)}]}$	2,0 3,0 2,90 2,00	2,00 90 $1,0 \cdot 10^{-5}$ 4,3 (k) 0,76 (k')	11,7 10,6 12,0 11,6	in Salpetersäure bei 0° C für 2,9 M HNO ₃
$-\frac{d\text{Np(V)}}{dt}$	Cr(VI)					

thermodynamischen Daten der einzelnen Aktivierungsreaktionen (ΔG^* , ΔH^* und ΔS^*) und der Gesamtreaktion (ΔG , ΔH und ΔS) berechenbar (Tabelle 31). Dabei ergibt sich, daß mit steigender Ladung des aktivierten Übergangskomplexes dessen Entropie S_{Komplex}^* etwa proportional abnimmt. Eine ausgezeichnete Zusammenfassung der bis 1966 gewonnenen Ergebnisse geben *Newton und Baker* ²⁹⁸⁾, weitere Zusammenstellungen sind den Arbeiten ²⁹⁹⁾ und ³⁰⁰⁾ zu entnehmen.

Als Beispiel für den Ablauf derartiger Redoxreaktionen soll aus der Vielzahl der bisher untersuchten Systeme die Redoxreaktion $\text{Np}(\geq \text{IV}) + \text{Cr}(\text{II})$ kurz diskutiert werden. Die Reduktion der Oxidkationen NpO_2^{2+} und NpO_2^+ durch $\text{Cr}(\text{II})$ ist durch mehrere nebeneinander verlaufende Reaktionen ein sehr komplizierter Prozeß ^{301,302)}. Bei Überschuß von $\text{Cr}(\text{II})$ entsteht in 1M HClO_4 hauptsächlich $\text{Np}(\text{IV})$ neben geringeren Mengen $\text{Np}(\text{V})$ und $\text{Np}(\text{V}) \cdot \text{Cr}(\text{III})$. Unterhalb 0,2M H^+ wurde auch in Gegenwart eines $\text{Np}(\text{V})$ -Überschusses $\text{Np}(\text{III})$ beobachtet. Für den Ablauf der Reduktion von $\text{Np}(\text{V})$ mit $\text{Cr}(\text{II})$ werden die folgenden drei Reaktionen angenommen:

- a) $\text{Np}(\text{V}) + \text{Cr}(\text{II}) \rightleftharpoons \text{Np}(\text{IV}) + \text{Cr}(\text{III})$,
- b) $\text{Np}(\text{IV}) + \text{Cr}(\text{II}) \rightleftharpoons \text{Np}(\text{III}) + \text{Cr}(\text{III})$ und
- c) $\text{Np}(\text{III}) + \text{Np}(\text{V}) \rightleftharpoons 2 \text{Np}(\text{IV})$.

Der sich über



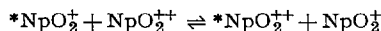
bildende aktivierte Übergangskomplex ist ein sog. innerer Komplex. Dies läßt sich aus Isotopenaustauschreaktionen mit ^{18}O ableiten. Die ausschließliche Bildung des $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ bei der Reaktion von NpO_2^+ mit Cr^{2+} stimmt mit der Beobachtung überein, daß die Oxydation von Cr^{2+} immer zu $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ führt ³⁰³⁾.

Die Geschwindigkeiten für die Reaktionen zwischen $\text{Np}(\text{V})$ bzw. $\text{Np}(\text{IV})$ mit $\text{Cr}(\text{II})$ hängen nicht ganzzahlig von der H^+ -Konzentration ab, z.B. gilt für die Reaktion b) bei 25 °C:

$$-\frac{d[\text{Np}(\text{IV})]}{dt} = k_1 [\text{Np}(\text{IV})][\text{Cr}(\text{II})][\text{H}^+]^{-1,27}.$$

Die Reaktion von $\text{Np}(\geq \text{IV})$ mit $\text{V}(\text{III})$ zeigt einen ähnlichen Mechanismus wie die $\text{Cr}(\text{II})$ -Reduktion ³⁰⁵⁻³⁰⁷⁾.

Überraschenderweise verläuft der Elektronenaustausch zwischen dem NpO_2^{2+} - und dem NpO_2^+ -Ion



nicht durch Übertragung von Elektronen, sondern durch Übertragung von Atomen. Cl^- -Ionen beschleunigen diesen Austausch sehr stark, dafür wird folgender Mechanismus angenommen ²⁶³⁾:

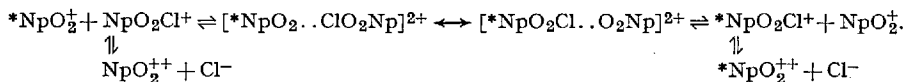


Tabelle 31. Thermodynamische Größen für Redoxreaktionen des Neptuniums 298)

Reaktion	μ [mol/l]	ΔF [kcal/mol]	ΔH [kcal/mol]	ΔS [cal/mol · grd]	S_{Komplex}^* [cal/mol · grd]	ΔG^* [kcal/mol]
Keine Veränderung von Metall-Sauerstoff-Bindungen						
1. $\text{Np}^{4+} + \text{Cr}^{3+} = \text{Np}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$	1,00	-13,0	-11,9	4,0	—	—
$\text{Np}^{4+} + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Np}^{5+} + \text{H}^+$		16,7	16,2	$-1,6 \pm 1,4$	- 93	23,2
$\text{Np}^{4+} + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Np}^{4+} + 2 \text{H}^+$		17,7	20,6	$9,8 \pm 3,3$	- 82	24,2
2. $\text{Np}^{3+} + \text{Fe}^{3+} = \text{Np}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$		-14,2	-15,3	- 4,0	—	—
$\text{Np}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Np}^{5+} + \text{H}^+$		13,7	14,6	$3,0 \pm 0,3$	- 87	20,8
3. $\text{NpO}_2^+ + \text{NpO}_2^{2+} = \text{NpO}_2^{2+} + \text{NpO}_2^+$	3,00	0,0	0,0	0,0	—	—
$\text{NpO}_2^+ + \text{NpO}_2^{2+} = [\text{Np}^{3+}$		14,0	10,6	$-12,0 \pm 3$	- 29	14,0
Bildung von MeO_2^+ aus Me^{4+}						
4. $\text{Np}^{4+} + \text{NpO}_2^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NpO}_2^+ + 4 \text{H}^+$	2,00	- 9,2	7,5	56,0	—	—
$\text{Np}^{4+} + \text{NpO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Np}^{4+} + 2 \text{H}^+$		19,2	24,7	$18,4 \pm 1$	- 62	23,8
$\text{Np}^{4+} + \text{NpO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Np}^{3+} + 3 \text{H}^+$		19,2	30,9	$39,0 \pm 5$	- 25	23,8
5. $\text{Np}^{4+} + \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{NpO}_2^+ + \text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}^+$	1,00	- 0,7	26,0	90,0	—	—
$\text{Np}^{4+} + \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} = [\text{Np}^{4+} + 3 \text{H}^+$		19,1	34,6	52,0	- 69	19,4
6. $\text{Np}^{4+} + \text{Np}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{NpO}_2^+ + \text{Np}^{3+} + 4 \text{H}^+$	2,00	13,5	41,0	94,0	—	—
$\text{Np}^{4+} + \text{Np}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} = [\text{Np}^{5+} + 3 \text{H}^+$		28,7	46,9	$63,0 \pm 2$	- 72	22,0
Bildung von MeO_2^+ aus Me^{3+}						
7. $\text{NpO}_2^{2+} + \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{NpO}_2^+ + \text{VO}^{2+} + 2 \text{H}^+$	2,00	-17,9	- 9,0	31,0	—	—
$\text{NpO}_2^{2+} + \text{V}^{3+} = [\text{Np}^{5+}$		16,5	32,0	$52,0 \pm 16$	- 26	25,4
$\text{NpO}_2^{2+} + \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Np}^{4+} + \text{H}^+$		15,7	13,0	$- 9,0 \pm 6$	- 59	24,6

Tabelle 31 (Fortsetzung)

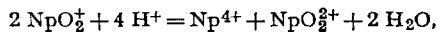
Reaktion	μ [mol/l]	ΔF [kcal/mol]	ΔH [kcal/mol]	ΔS [cal/mol · grd]	S^*_{komplex} [cal/mol · grd]	ΔG^* [kcal/mol]
Andere Reaktionen						
8. $\text{NpO}_2^+ + \text{V}^{3+} + 2 \text{H}^+ = \text{Np}^{4+} + \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	3,00	- 8,8	15,3	-24,0		
$\text{NpO}_2^+ + \text{V}^{3+} = [\text{V}]^{4+}$		18,2	14,6	-12,3 $\pm$ 2,6	- 81	22,6
9. $\text{NpO}_2^+ + \text{U}^{4+} = \text{Np}^{4+} + \text{UO}_2^+$	1,00	- 3,8	- 5,8	- 7,0		
$\text{NpO}_2^+ + \text{U}^{4+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{U}]^{3+} + 2 \text{H}^+$		24,4	32,2	26,2	- 41	26,3
$\text{Np}^{4+} + \text{U}^{4+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{U}]^{3+} + 2 \text{H}^+$		23,2	15,2	-27,0	-174	18,4
10. $\text{Np}^{4+} + \text{NpO}_2^+ = \text{NpO}_2^+ + \text{Np}^{4+}$	1,20	0,0	0,0	0,0		
$\text{Np}^{4+} + \text{NpO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} = [\text{Np}]^{4+} + 2 \text{H}^+$		16,0	19,9	31,1 $\pm$ 1,7	- 67	16,0
$2 \text{NpO}_2^+ + \text{H}^+ = [\text{Np}]^{3+}$		24,2	17,6	-22,2 $\pm$ 0,07	- 30	24,2
11. $\text{NpO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{NpO}_2^+ + \text{HO}_2 + \text{H}^+$	3,00	8,4	0,0	0,0		
$\text{NpO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = [\text{Np}]^{3+} + \text{H}^+$		16,6	11,8	-16,1	+ 35	12,4
$2 \text{NpO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = [\text{Np}]^{2+} + \text{NpO}_2^+ + \text{H}^+$		17,0	13,3	-12,2	- 2	0,0
12. $\text{NpO}_2^+ + \text{HCrO}_4^- = \text{NpO}_2^{2+} + \text{Cr(V)}$	2,00					
$\text{NpO}_2^+ + \text{HCrO}_4^- + 2 \text{H}^+ = [\text{Np}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$		16,8	13,4	-11,7	- 16	0,0
$2 \text{NpO}_2^+ + \text{HCrO}_4^- + 4 \text{H}^+ = [\text{Np}]^{3+} + \text{NpO}_2^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$		17,0	11,4	-18,7 $\pm$ 3	- 31	0,0
Reaktionen mit Cl^- , geschwindigkeitsbestimmende Reaktion nicht bekannt						
13. $\text{NpO}_2^+ + \text{NpO}_2^{2+} + \text{Cl}^- = [\text{Np}]^{2+}$	3,00	13,6	9,0	-14,0 $\pm$ 10	- 18	0,0

Für den Austausch in perchlorsauren Lösung läßt sich die entsprechende Reaktion mittels eines H_2O -Transfers beschreiben. Auf ähnliche Weise beschleunigen Cl^- -Ionen auch die $\text{Np(III)}-\text{Fe(III)}$ -Reaktion³⁰⁴⁾. Derartige Isotopenaustauschreaktionen des Neptuniums lassen sich bequem durch Messung des α : β -Verhältnisses bestimmen, wenn man die beiden Isotope ^{237}Np (α -Strahler) und ^{239}Np (β^- -Strahler) einsetzt, die in jeweils isotonenreiner Form erzeugt werden können (vgl. Abschnitt 5).

11.4. Disproportionierungsreaktionen

In Abwesenheit komplexbildender Substanzen sind in 1M HClO_4 alle Wertigkeitsstufen des Neptuniums hinsichtlich einer Disproportionierung stabil. Dies gilt auch für fünfwertiges Neptunium im Gegensatz zu seinen fünfwertigen Actinidenhomologen Uran, Plutonium und Americium.

Die Bruttoreaktion für die Disproportionierung des fünfwertigen Neptuniums lautet:



d.h. die Neigung zur Disproportionierung nimmt mit der Säurekonzentration zu. So steigt die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{[\text{Np(IV)}][\text{Np(VI)}]}{[\text{Np(V)}]^2}$ von $K = 4 \cdot 10^{-7}$ in 1M HClO_4 über $K = 0,127$ in 5,34M HClO_4 auf $K = 200$ in 8,67M HClO_4 . Eine Disproportionierung des fünfwertigen Neptuniums wird durch Zusatz komplexbildender Substanzen begünstigt, da Np^{4+} und NpO_2^{++} bedeutend stärkere Komplexbildner sind als das formal nur einfach geladene NpO_2^+ -Ion. Die Gleichgewichtskonstanten sind $K = 2,4 \cdot 10^{-2}$ für 1M H_2SO_4 und $K = 0,16$ für 1,86M H_2SO_4 (25 °C) (ref. nach³⁰⁸⁾).

Auch in oxalsauren Lösung hängt die Disproportionierungsgeschwindigkeit stark von der H^+ -Konzentration ab³⁰⁹⁾. In neutraler oder schwach saurer Lösung gilt

$$-\frac{d[\text{Np(V)}]}{dt} = k_1[\text{NpO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{3-}]^2[\text{H}^+],$$

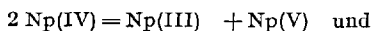
für stark saure Lösungen ist dagegen

$$-\frac{d[\text{Np(V)}]}{dt} = k_1[\text{NpO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{3-}]^2[\text{H}^+] + k_2[\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}[\text{H}^+]$$

mit $k_1 = 1,9 \cdot 10^3$ und $k_2 = 1,1 \cdot 10^3$ für $\mu = 0,23$ und 57,5 °C. Dieser unterschiedliche Mechanismus ist aus der $[\text{H}^+]$ -Abhängigkeit der Komplexbildung des NpO_2^+ mit Oxalationen verständlich. Die Disproportionierung von Np(V) in oxalsauren Lösungen ist eigentlich ein reversibler Prozeß.

Da aber das gebildete Np(VI) von den Oxalationen reduziert wird, ist das Endprodukt der Disproportionierung reines Np(IV). Hervorzuheben ist noch, daß die Disproportionierung von Np(V) und Pu(V) in oxalsäuren Lösungen nach ähnlichen Mechanismen verlaufen.

Die Gleichgewichtskonstanten für die beiden möglichen Disproportionierungsreaktionen des vierwertigen Neptuniums



sind mit 10^{-10} bzw. 10^{-27} für 1M H^+ extrem klein, so daß eine Disproportionierung des Np(IV) nicht zu beobachten ist ³⁰⁸.

12. Analytische Chemie des Neptuniums

12.1. Ionenaustauschverhalten

Neptunium wird aus saurer Lösung in den Wertigkeitsstufen drei bis sechs von Kationenaustauschern in der Reihenfolge $\text{Np(IV)} > (\text{Np(III)} > \text{Np(VI)} > \text{Np(V)})$ festgehalten. Eine Elution mit Mineralsäuren erfolgt in umgekehrter Reihenfolge, d.h. Np(V) wird vor Np(VI) und dieses vor Np(IV) eluiert. Eine Sorption findet — mit Ausnahme von perchlorsauren Lösungen — nur aus verdünnten Säuren statt, in denen keine anionischen Komplexe vorliegen. Mit steigender Säurekonzentration nehmen die Verteilungskoeffizienten des Neptuniums ab, da wegen der Komplexbildung die effektive positive Ladung geringer wird (Abb. 34) ^{310,311}. Etwas andere Verhältnisse liegen in HBr-Lösungen vor ³¹². Np(IV) besitzt ein Minimum des Verteilungskoeffizienten von $K_D = 15$ in 4,5M HBr, bei höheren HBr-Konzentrationen steigt K_D und erreicht in 9–10M HBr ein Maximum mit $K_D = 160$, um dann wieder geringfügig abzunehmen (jeweils für Dowex 50 X 4, 270–325 mesh, 25 °C). Dieses Verhalten kann z. B. zu folgenden Trennungen ausgenutzt werden:

U(VI)—Np(IV): eine Probe mit 0,1M U(VI) und Tracermengen Np(IV) in 9M HBr wird auf eine $0,2 \text{ cm}^2 \times 2 \text{ cm}$ Säule von Dowex 50 X 4 (25 °C) gegeben; bei der Elution erscheint das U(IV) nach ca. 3 Säulenvolumina, Np wird danach mit 9M HCl eluiert;

Pu(III)—Np(IV): Tracermengen Pu + Np werden mit 9M HBr eingedampft, der Rückstand mit 0,3 ml 6M HBr aufgenommen und auf eine $0,28 \text{ cm}^2 \times 3 \text{ cm}$ Säule von Dowex 50 X 4 (60 °C) gegeben. Pu(III) erscheint bei der Elution nach vier Säulenvolumina, Np(IV) wird anschließend mit 9M HBr + 0,2M HF abgetrennt.

Anionenaustauscher spielen in der Chemie der Actiniden eine bedeutend größere Rolle als Kationenaustauscher. Vierwertiges Neptunium

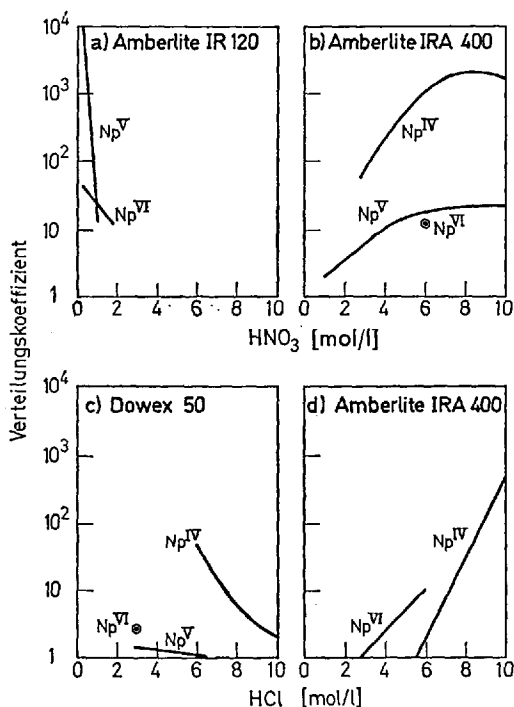


Abb. 34. Verteilungskoeffizienten für die Sorption des Neptuniums an Kationen (a, c)- und Anionenaustauschern (b, d) (nach ³¹⁰)

wird aus mäßig konzentrierter Salz- und Salpetersäure mit hohen Verteilungskoeffizienten sorbiert (Abb. 34). Die Mehrzahl der Ionenaustauscher reduziert — besonders in Tracerkonzentrationen — sechswertiges Neptunium, so daß diese Wertigkeitsstufe bei analytischen Trennungen möglichst umgangen wird. Das Verhalten der drei- bis sechswertigen Actiniden in salzsaurer Lösung läßt sich wie folgt beschreiben:

$\text{U}(\text{VI})$, $\text{Np}(\text{VI})$ und $\text{Pu}(\text{VI})$ werden aus $> 6\text{M HCl}$ sorbiert und mit $0\text{--}3\text{M HCl}$ desorbiert;

$\text{Np}(\text{V})$ und $\text{Pa}(\text{V})$ werden aus $> 6\text{M HCl}$ sorbiert;

$\text{U}(\text{IV})$ und $\text{Np}(\text{IV})$ werden nur aus konzentrierter Salzsäure fixiert, $\text{Pu}(\text{IV})$ dagegen schon aus $> 4\text{M HCl}$, $\text{Th}(\text{IV})$ wird nicht sorbiert;

$\text{Pu}(\text{III})$ wird nur aus $> 8\text{M HCl}$ mit niedrigen Verteilungskoeffizienten am Anionenaustauscher festgehalten.

Zur Trennung $\text{U}\text{--}\text{Np}\text{--}\text{Pu}$ kann wie folgt verfahren werden ³¹³: die entsprechende Lösung wird auf eine $0,25\text{ cm}^2 \times 3\text{ cm Dowex 1 X 10 (400}$

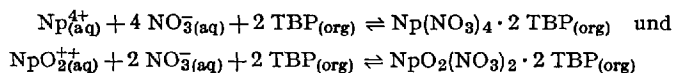
mesh)-Säule bei 50 °C aufgegeben und mit 9M HCl gewaschen. Plutonium wird mit 9M HCl + 0,05M HJ vor Neptunium mit 4M HCl + 0,1M HF und vor Uran mit 0,5M HCl + 1M HF eluiert. Man erreicht eine sehr gute Trennung dieser Elemente. Auch aus phosphorsäurehaltiger Lösung wird Np(IV) mit relativ hohen Verteilungskoeffizienten (z.B. $K_D \approx 130$ für 1M H_3PO_4) fixiert ³¹⁴).

Ein Zusatz von Flußsäure zu Salzsäure setzt die Verteilungskoeffizienten für Np(IV) stark herab, z.B. auf $K_D \approx 0,3$ für 8M HCl + 0,3M HF ³¹⁵).

HCl-HF-Mischungen lassen sich vorteilhaft z.B. zur Np-Zr-Nb-Trennung verwenden. Ein Trennschema für diese Ionen ist ³¹⁶): Zr(IV) wird als erstes der drei Elemente mit Cl_2 -haltiger 6M HCl + 1M HF eluiert, danach Np(VI) mit Cl_2 -haltiger 0,5M HCl + 1M HF und zuletzt Nb(V) mit 4M HNO_3 + 1M HCl + 0,2M HF (Dowex 1 X 10, 400 mesh, jeweils bei 25 °C).

12.2. Extraktion

Wie die Mehrzahl der Actinidenionen werden auch vier- und sechswertiges Neptunium aus salpetersauren Lösungen durch Tributylphosphat nach den Beziehungen



extrahiert ^{317,76}). Die Gleichgewichtskonstante der letzteren Reaktion,

$$K = \frac{[NpO_2(NO_3)_2 \cdot 2 TBP]}{[NpO_2^{++}][NO_3^-]^2[TBP]^2},$$

ist $K = 0,86$ ³¹⁸). Ersetzt man TBP durch den Dibutylbutylphosphonsäureester (DBBP) $(C_4H_9O)_2C_4H_9PO$ bzw. durch den Monobutyldibutylphosphinsäureester $(C_4H_9O)(C_4H_9)_2PO$ (MBBP), so beobachtet man eine größere Gleichgewichtskonstante ($K = 4,0$ für DBBP und $K = 25$ für MBBP). Die analogen Werte für die Nachbarelemente Uran und Plutonium sind merklich höher. Anstelle TBP können auch andere Trialkylphosphorsäureester zur Np-Extraktion verwendet werden, ohne daß sich jedoch die Verteilungskoeffizienten stärker unterscheiden (Tabelle 32) ³¹⁹).

Andere phosphorhaltige Extraktionsmittel wie Tributylphosphinoxid oder Tetrabutylmethyldiphosphonat zeigen auch keine besseren Eigenschaften als TBP ³²⁰). Bessere Extraktionseigenschaften scheint Mono-2-äthylhexylphosphorsäure für Np(IV) aufzuweisen ^{320a}). Die Verteilungskoeffizienten für die Extraktion aus einem $LiNO_3$ - KNO_3 -Eutekti-

kum bei 150 °C mit TBP, das durch ein Polyphenylgemisch verdünnt ist, sind um ein bis zwei Größenordnungen höher als für wäßrige Lösungen³²¹⁾, doch dürften praktische Schwierigkeiten der Anwendung dieses Verfahrens in größerem Maßstab im Wege stehen.

Tabelle 32. Verteilungskoeffizienten für die Extraktion vier- und sechswertiger Actiniden mit 1,9 M Trialkylphosphat/n-Dodecan aus 2 M HNO₃ bei 30 °C³¹⁹⁾

Extraktionsmittel	Verteilungskoeffizienten ¹⁾					
	Th	Np(IV) ²⁾	Pu(IV) ³⁾	U(VI)	Np(VI) ⁴⁾	Pu(VI)
Tri-n-butylphosphat	2,9	3,2	16,1	26	15,6	3,5
Triisobutylphosphat	2,4	2,7	11,8	22	15,9	3,4
Tri-n-amyolphosphat	2,9	4,2	15,6	32	19,3	4,1
Triisoamyolphosphat	4,2	4,7	17,8	34	18,9	4,4
Tri-n-hexylphosphat	3,0	3,6	15,6	38	20,0	4,5
Tri-n-octylphosphat	2,4	3,4	15,3	33	15,7	3,9
Tri-(2-äthylhexyl)- phosphat	2,5	4,3	25	58	23	5,7
Tri-(2-butyl)phosphat	0,45	4,9	28	42	20	4,6
Tri-(3-amy)phosphat	0,22	3,5	18,1	49	22	5,0
Tri-(3-methyl-2-butyl)- phosphat	0,18	3,0	24	47	25	5,4
Tri-(4-methyl-2-amy)- phosphat	0,047	3,5	22	38	24	4,9

1) Für Tracermengen der genannten Elemente.

2) Wäßrige Phase enthält 0,01 M Fe(NH₂SO₃)₂.

3) Wäßrige Phase enthält 0,01 M NaNO₂.

4) Wäßrige Phase enthält 0,01 M (NH₄)₂Ce(NO₃)₆.

Auch Amine sind als Extraktionsmittel für Neptunium geeignet. Die bisherigen Untersuchungen bezogen sich allerdings weitgehend auf tertiäre Amine und hier besonders auf Tri-n-octylamin (TOA), so daß für die anderen Amine praktisch noch keine Daten vorliegen, die einen Vergleich mit Uran und Plutonium zulassen. Man verwendet die Amine üblicherweise als Lösung in Benzol, Xylol oder Chloroform. Da die Amine einen Extraktionsmechanismus aufweisen, der etwa dem Anionenaustausch entspricht, werden sie auch als „flüssige Anionenaustauscher“ bezeichnet. Meist wird eine Extraktion aus salpetersaurer Lösung herangezogen, doch sind auch salzsaure Lösungen zur Extraktion geeignet. Aus der Steigung 2 für den Verteilungskoeffizienten des Np(IV) in Abhängigkeit von der TOA-Konzentration ist zu schließen, daß die extrahierte Ver-

bindung zwei Moleküle Extraktionsmittel pro Metallion enthält, was auf die Species $[\text{R}_3\text{NH}]_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6$ rückschließen läßt. Dies läßt sich auch spektralphotometrisch belegen ³²²). Entsprechend wird für salzsaure Lösungen die extrahierte Species NpCl_6^{2-} angenommen ³²³). In den Tabellen 33 und 34 sind einige Zahlenwerte für die Extraktion der verschiedenen Ionen des Neptuniums durch TOA/Xylol aus salpetersauren Lösungen angegeben ³²⁴). Daraus läßt sich ableiten, daß die Reihenfolge der Actiniden bei der Extraktion $\text{Pu}(\text{IV}) > \text{Np}(\text{IV}) > \text{U}(\text{IV}) > \text{Th}(\text{IV})$ und $\text{U}(\text{VI}) > \text{Np}(\text{VI}) > \text{Pu}(\text{VI})$ ist ³²⁴). Die Extraktion von $\text{Np}(\text{IV})$ mit Tri-isooctylamin wird auch analytisch zur Abtrennung des Neptuniums von Verunreinigungen benutzt ³²⁵). Eine neuere zusammenfassende Übersicht über die Extraktion der Actiniden mit Aminen ist der Arbeit von Müller ³²⁶) zu entnehmen.

Die Extraktion von Neptunium, vorzugsweise $\text{Np}(\text{IV})$ als Chelat wird ebenfalls verbreitet zur Abtrennung und Reinigung herangezogen. Die gebräuchlichsten Chelatbildner sind Thenoyltrifluoraceton ^{61,272,325}), 8-Hydroxychinolin ^{269,270}) und bedingt 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolon-5 ³²⁷). Es bilden sich stets 1:4-Chelate NpL_4 ; $\text{Np}(\text{V})$ und $\text{Np}(\text{VI})$ werden bei Einhaltung genauer Bedingungen nicht extrahiert. $\text{Np}(\text{V})$ läßt sich dagegen bei pH 9–10 mit 1-Nitroso-2-naphthol in n-Butanol + Isoamylalkohol extrahieren und dabei von Uran und Plutonium trennen ^{327a}).

12.3. Extraktionschromatographie und Papierchromatographie

Die Extraktionschromatographie mit Tributylphosphat als stabiler und Salpetersäure als mobiler Phase wird vorteilhaft zur Trennung und Bestimmung der Anteile von $\text{Np}(\text{IV})$, $\text{Np}(\text{V})$ und $\text{Np}(\text{VI})$ nebeneinander herangezogen ³²⁸). Als Trägermaterial kann hydrophobe Kieselgur benutzt werden, doch hat sich neuerdings Teflonpulver besser bewährt. Selbst für die extrem kleinen Trennkolonnen von ca. 3 mm Ø und 11 cm Höhe (Volumen etwa 1 cm³) lassen sich 10⁻² M Lösungen der verschiedenen Wertigkeitsstufen bequem auftrennen.

Auch die Papierchromatographie eignet sich gut zur Abtrennung und zum Nachweis des Neptuniums ^{329–331}). Vorzugsweise nimmt man als Laufmittel Methanol(Äthanol,n-Propanol,n-Butanol)-Salzsäure (Salpetersäure)-Gemische im Verhältnis 1:1. Es ist zweckmäßig, sechswertiges Neptunium vor der Trennung zu $\text{Np}(\text{V})$ oder $\text{Np}(\text{IV})$ zu reduzieren, da dieses sonst unter den Bedingungen der Chromatographie reduziert wird, was scharfe Trennungen erschwert. Gute Trennungen ließen sich z. B. erzielen für $\text{Th}(\text{IV})$ – $\text{Np}(\text{IV})$ mit 12M HCl + Butanol oder >8M HNO₃ + Butanol, für $\text{U}(\text{VI})$ – $\text{Np}(\text{IV})$ mit >1M HCl + Butanol und für $\text{U}(\text{VI})$ – $\text{Np}(\text{V})$ mit 2M HCl + Äthanol als Laufmittel.

Tabelle 33. Verteilungskoeffizienten für die Extraktion des Neptuniums mit Tri-*n*-octylamin/Xylol aus 4 M HNO₃ bzw. 4,2 M HCl als Funktion der Aminkonzentration 323,324)

Vol.-% TOA in Xylol	Verteilungskoeffizient				
	HNO ₃			HCl	
	Np(IV) ¹⁾	Np(IV)	Np(VI)	Np(IV)	Np(VI)
0,1	—	0,012	0,0094	—	—
0,5	0,14	0,12	0,083	—	3,2
1,0	0,58	0,43	0,187	—	2
2,0	2,3	1,74	0,66	—	—
3,0	5,10	—	—	—	—
4,0	—	—	1,88	—	—
5,0	11,8	14	—	0,42	125
7,0	—	—	3,94	—	—
8,0	30	—	—	—	—
10,0	37	53	5,32	0,13	280
20,0	106	175	15,4	0,80	—
30,0	—	306	19,6	1,75	—
50,0	284	—	—	6,2	—
100,0	720	—	—	—	—

1) 8 M HNO₃.Tabelle 34. Verteilungskoeffizienten für die Extraktion des Neptuniums mit 10 Vol.-% Tri-*n*-octylamin/Xylol aus Salpetersäure und Salzsäure unterschiedlicher Konzentration 323,324)

Säure	Säure- konzentration [mol/l]	Verteilungskoeffizient		
		Np(IV)	Np(V) × 10 ³	Np(VI)
HNO ₃	1,0	—	3,6	2,0
	2,0	45	9,8	2,8
	3,0	—	6,7	3,5
	4,0	66	15	5,0
	5,0	60	—	4,7
	6,0	58	29	5,3
	7,0	55	—	—
	8,0	37	48	4,6
	9,0	28	—	—
	10,0	14	55	2,4
HCl	3,1	0,009	—	—
	4,2	0,13	—	9,1 ¹⁾
	5,6	2,8	—	19 ¹⁾
	6,3	18	—	22 ¹⁾
	7,7	40	—	18 ¹⁾
	8,7	110	—	13 ¹⁾
	10,0	—	—	9 ¹⁾

1) Für 1 Vol.-% TOA/Xylol.

12.4. Quantitative Bestimmung

Die meisten analytischen Bestimmungsmethoden verlangen eine Vorabtrennung des Neptuniums von Fremdelementen oder seine Anreicherung. Dazu benutzt man vorwiegend einfache Trennoperationen auf der Basis des Wertigkeitswechsels, während zur Abtrennung der nur dreiwertig auftretenden Transplutoniumelemente multiple Trennverfahren wie Ionenaustausch oder Mehrstufenextraktionen notwendig sind.

Gravimetrische Bestimmungsverfahren. Obwohl zahlreiche schwerlösliche Verbindungen des Neptuniums bekannt sind, wird eine gravimetrische Bestimmung des Neptuniums selten durchgeführt. Die Ursache dürfte darin zu suchen sein, daß viele Verbindungen des Neptuniums nicht stöchiometrisch zusammengesetzt sind. Die praktisch einzige Wägeform ist NpO_2 , das durch Glühen bei 1200°C in Luft oder Sauerstoff in stöchiometrischer Form erhalten wird. NpO_2 entsteht beim Erhitzen zahlreicher Verbindungen, von denen sich das Hydroxid, Peroxid oder Oxalat des vierwertigen Neptuniums als beste Fällungsformen erwiesen haben. Da die analogen Verbindungen der höheren Wertigkeitsstufen eine größere Löslichkeit aufweisen, ist es nötig, vor der Ausfällung Ascorbinsäure oder Hydrazin zuzugeben, um das Neptunium quantitativ in Np(IV) zu überführen.

Redoxverfahren ³³². Nach Oxydation des Neptuniums zu Np(VI) mittels Ce(IV) -Sulfat wird das sechswertige Neptunium mit $\text{Fe(ClO}_4)_2$ unter potentiometrischer Endpunktsanzeige zu Np(V) reduziert. Bei coulometrischen Verfahren wird das Np(VI) an einer potentialkontrollierten Kathode zu Np(V) reduziert und der Übergang $\text{Np(V)}/\text{Np(VI)}$ — nach Erhöhung des Elektrodenpotentials — zur Bestimmung ausgenutzt.

Die Coulometrie wird auch häufig zur quantitativen Bestimmung von Np(IV) , Np(V) und Np(VI) nebeneinander angewandt. Die einzelnen Schritte eines derartigen Verfahrens sind hierbei:

- a) Potentialkontrollierte coulometrische Reduktion des Np(VI) zu Np(V) ,
- b) potentialkontrollierte coulometrische Oxydation des Np(V) zu Np(VI) ,
- c) Oxydation des Np(IV) zu Np(VI) mit Ce(IV) ,
- d) elektrolytische Reduktion des Np(VI) und Ce(IV) zu Np(V) und Ce(III) ,
- e) coulometrische Oxydation des Np(V) zu Np(VI) .

Aus der ersten Reduktion a) ergibt sich der Np(VI) -Gehalt, aus der Differenz von b) und a) ist der Np(V) -Gehalt und aus der Differenz von e) und b) der Np(IV) -Gehalt zu berechnen.

Die Neutronenaktivierungsanalyse wurde zur Bestimmung von ^{237}Np noch nicht eingesetzt. Sie hätte — im Vergleich zur direkten α -Zählung —

den Vorteil einer größeren Empfindlichkeit. So entstehen aus $1\text{ }\mu\text{g }^{237}\text{Np}$, das eine Aktivität von $0,71\text{ nCi}$ besitzt, bei eintägiger Bestrahlung mit einem thermischen Neutronenfluß von $10^{13}\text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ etwa $70\text{ }\mu\text{Ci }^{238}\text{Np}$. ^{238}Np kann γ -spektrometrisch über die $1,027\text{ MeV}$ -Linie gut bestimmt werden. Bei Bestrahlung mit rein thermischen Neutronen werden nur sehr wenige Spaltprodukte gebildet ($\sigma_n, \gamma / \sigma_f \approx 10^4$), so daß in vielen Fällen eine chemische Abtrennung nach der Aktivierung unterbleiben kann.

Komplexometrische Titration: Eine direkte Titration des Np(IV) mit Äthylendiaminetetraessigsäure (H_4EDTA) ist bei pH 1,3–2,0 mit Xylenolorange als Farbindikator möglich. Der Farbumschlag verläuft von tiefrosa nach hellgelb und ist sehr gut zu erkennen. Zweiwertige Ionen, wie Mg^{2+} , Zn^{2+} oder UO_2^{++} stören nicht, dagegen müssen Th^{4+} , Zr^{4+} und Fe^{3+} vor der Bestimmung entfernt werden. Bei Np -Mengen von 1–5 mg beträgt die Genauigkeit des Verfahrens 1–2% ³³³). Kolorimetrische Verfahren sowie Emissionsspektroskopie und Röntgenfluoreszenz sind im Abschnitt 6 näher beschrieben.

13. Literatur

- 1) *McMillan, E., and P. H. Abelson*: Phys. Rev. **57**, 1185 (1940).
- 2) *Starke, K.*: Naturwissenschaften **30**, 107, 577 (1942).
- 3) *Kohman, T. P.*: N. Y. Acad. Sci. **62**, 503 (1956).
- 4) *Peppard, D. F., G. W. Mason, P. R. Gray, and J. F. Mech*: J. Am. Chem. Soc. **74**, 6081 (1952).
- 5) *Russel, A. S.*: Phil. Mag. **46**, 642 (1923).
- 6) *Ballou, J.*: Health Phys. **8**, 731 (1968).
- 7) *Hahn, R. L., M. F. Roche, and K. S. Toth*: Nucl. Phys. A **113**, 206 (1968).
- 8) *Gibson, R. M.*: US-AEC Report UCRL-3493 (1956).
- 9) *Lessler, R. M.*: US-AEC Report UCRL-8439 (1958).
- 10) *Vandenbosch, R., T. D. Thomas, S. E. Vandenbosch, R. A. Glass, and G. T. Seaborg*: Phys. Rev. **111**, 1358 (1958).
- 11) *Lindner, M., and R. N. Osborne*: Phys. Rev. **103**, 378 (1956).
- 12) *Vandenbosch, R.*: US-AEC Report UCRL-3858 (1957).
- 13) *Luoma, E. V.*: US-AEC Report UCRL-3495 (1956).
- 14) *McCormick, G. H., and B. L. Cohen*: Phys. Rev. **96**, 722 (1954).
- 15) *Crane, W. W. T., and G. M. Iddings*: US-AEC Report MTA-48.
- 16) *Wing, J., W. J. Rammner, A. L. Harkness, and J. R. Huizenga*: Phys. Rev. **114**, 163 (1959).
- 17) *Coleman, J. A.*: US-AEC Report UCRL-8186 (1958).
- 18) *Wade, W. H., J. Gonzalez-Vidal, R. A. Glass, and G. T. Seaborg*: Phys. Rev. **107**, 1311 (1957).
- 19) *Hyde, E. K., I. Perlman, and G. T. Seaborg*: The Nuclear Properties of the Heavy Elements. In: Vol. I, Systematics of Nuclear Structure and Radioactivity, p. 330. Englewood Cliffs, N. J.: Prentice Hall, Inc. 1964.
- 20) *Kuznetsov, V. I., N. K. Shobelev i G. N. Flerov*: Yadern. Fiz. **4**, 279 (1966); Soviet J. Nucl. Phys. (Engl. Übersetzung) **4**, 202 (1967).

- 21) *Flerov, G. N.*: Nukleonika 12, 1081 (1967); siehe auch deutsche Übersetzung KFK-tr-250.
- 21a) *Lavollée, P., G. Simonoff et J. Chenouard*: Compt. Rend. 262B, 1739 (1966).
- 22) *Leonard jr., B. R.*: Properties of Plutonium Isotopes. In *O. J. Wick* (Ed.), Plutonium Handbook, A Guide to the Technology, Vol. 1, p. 3. New York: Gordon & Breach 1967.
- 23) *Lessler, R. M., and M. C. Michel*: Phys. Rev. 118, 263 (1960).
- 24) *Vandenbosch, R.*: Phys. Rev. 113, 259 (1959).
- 25) *Wahl, A. C., and G. T. Seaborg*: Phys. Rev. 73, 94 (1948).
- 26) *Magnusson, L. B., and T. J. LaChapelle*: J. Am. Chem. Soc. 70, 3534 (1948).
- 27) *Hyde, E. K., W. C. Bentley, and F. Hagemann*: US-AEC Report ANL-4152 (1948).
- 28) *Studier, M. H., J. E. Gindler, and C. M. Stevens*: Phys. Rev. 97, 88 (1955).
- 29) *Seelmann-Eggebert, W., G. Pfennig u. H. Münzel*: Nuklidkarte, 3. Auflage 1968. Hrsg.: Der Bundesminister für Wissenschaftliche Forschung, Bonn, BRD.
- 30) *Vandenbosch, R., and J. R. Huizenga*: Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva (1957) 15, 285 (1958).
- 31) *Hennelly, E. J., W. R. Cornman, and N. P. Bauman*: US-AEC Report DP-MS-67-118 (1967).
- 32) *Perlstein, S.*: Nucl. Sci. Eng. 23, 238 (1965).
- 32a) *Davey, W. G.*: Nucl. Sci. Eng. 26, 149 (1966).
- 33) *Protopopov, A. N., A. Selitskii i S. M. Solov'ev*: At. Energ. (USSR) 4, 190 (1958); Soviet J. At. Energy (Engl. Übersetzung) 4, 256 (1959).
- 34) *Coleman, R. F., B. E. Hawker, and J. L. Perkin*: J. Inorg. Nucl. Chem. 14, 8 (1960).
- 34a) *Kozlov, A. G., B. D. Kuzminov, L. S. Kutsaeva i A. I. Sergachev*: Yadern. Fiz. 7, 1185 (1968).
- 35) *Nambodiri, M. N., N. Ravindran, M. Rajagopalan, and M. V. Ramaniah*: J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 2305 (1968).
- 36) *Powers, J. A., N. A. Wogman, and J. W. Cobble*: Phys. Rev. 152, 1096 (1966).
- 37) *Matusevich, E. S., i V. I. Regushevsky*: Yadern. Fiz. 7, 1187 (1968).
- 38) *Katz, L., A. P. Baerg, and F. Brown*: Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva (1957) 15, 188 (1958).
- 39) *Cox, D. E., and B. C. Frazer*: J. Phys. Chem. Solids 28, 1649 (1967).
- 40) *Druin, V. A., V. P. Perelygin i G. I. Khlebnikov*: Zh. Exprim. i Teor. Fiz. 40, 1296 (1961); Sov. Phys. JETP (Engl. Übersetzung) 13, 913 (1961).
- 41) *Segrè, E.*: Phys. Rev. 86, 21 (1952).
- 42) *Hyde, E. K., I. Perlman, and G. T. Seaborg*: The Nuclear Properties of the Heavy Elements, In Vol. I.: Systematics of Nuclear Structure and Radioactivity, p. 45. Englewood Cliffs, N. J.: Prentice Hall, Inc. (1964).
- 43) *Siegbahn, K.*: Alpha-, Beta-, and Gamma-Ray Spectroscopy. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp. 1965.
- 44) *Stone, J. A., and W. L. Pillinger*: Isomer Shifts in Neptunium Compounds. In: Discussions of the Faraday Society on "The Mößbauer Effect". London 1967; s.a. US-AEC Report DP-MS-67-82 (1967).
- 45) *Bryukhanov, V. A., V. V. Ovechkin, A. I. Peryshkin i E. I. Rzhikhina*: Fiz. Tverd. Tela 9, 1519 (1967); Soviet Phys. Solid State (Engl. Übersetzung) 9, 1189 (1967).
- 45a) *Aleksandrov, B. M., A. V. Kalyamin, A. S. Krivokhatskii, B. G. Lure, A. N. Murin i Y. F. Romanov*: Fiz. Tverd. Tela 10, 1896 (1968); Soviet Phys. Solid State (Engl. Übersetzung) 10, 1494 (1968).

- 45b) — — — — — Zh. Experm. Teor. Fiz. Pis. Red. 8, 186 (1968); Soviet Phys.-JETP-Letters (Engl. Übersetzung) 8, 111 (1968).
- 46) *Belozerskii, G. N., Y. A. Nemilov, A. A. Chaikhorskii i A. V. Shvedchilov*: Fiz. Tverd. Tela 9, 1252 (1967); Soviet Phys. Solid State (Engl. Übersetzung) 9, 978 (1967).
- 46a) *Croft, W. L., J. A. Stone, and W. L. Pillinger*: J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 3203 (1968).
- 47) *Dunlap, B. D., G. M. Kalvius, S. L. Ruby, M. B. Brodsky, and D. Cohen*: Phys. Rev. 171, 316 (1968).
- 48) *Bohr, A.*: Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-Fys. Medd. 26 (No. 14) (1952).
- 49) *Murin, A. N., i Y. F. Romanov*: Vestn. Leningr. Univ., Ser. Fiz. i Khim., 4, 156 (1968); ref. nach NSA 22 (21), 46772 (1968).
- 50) *Stone, J. A., and W. L. Pillinger*: Phys. Rev. 165, 1319 (1968).
- 51) *Maech, W. J., G. L. Booman, M. G. Elliott, and J. E. Rein*: Anal. Chem. 32, 605 (1960).
- 52) *Diamond, R. M., K. Street, and G. T. Seaborg*: J. Am. Chem. Soc. 76, 1461 (1954).
- 53) *Johansson, G.*: Svensk. Kem. Tidskr. 65, 79 (1953).
- 54) *Zolotov, Y. A., and I. P. Alimarin*: J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 719 (1963).
- 55) *Palshin, E. S., i Y. A. Zolotov*: Radiokhimiya 1, 482 (1959); Radiochemistry (USSR) (Engl. Übersetzung) 1, 313 (1959).
- 56) *Zolotov, Y. A., u. D. Nishanov*: Radiokhimiya 4, 241 (1962).
- 57) —, i *I. P. Alimarin*: At. Energ. (USSR) 6, 70 (1959); Soviet J. At. Energy (Engl. Übersetzung) 6, 38 (1959).
- 58) *Lis, S., E. T. Józefowicz, and S. Siekierski*: J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 199 (1966).
- 59) *Sill, C. W.*: Anal. Chem. 38, 802 (1966).
- 60) *Ryan, J. L.*: US-AEC Report HW-59193 (1959).
- 61) *Moore, F. L.*: Anal. Chem. 29, 941 (1957).
- 62) *Jenkins, J. L., and A. G. Wain*: UK-Atomic Energy Research Establishment Report AERE-R 5790 (1968).
- 63) *Flanary, J. R., and G. W. Parker*: The Development of Recovery Processes for Neptunium-237. In *F. R. Bruce, J. M. Fletcher, and H. H. Hyman* (Eds.), Progress in Nuclear Energy, Process Chemistry, Series III, Vol. 2, p. 501. Oxford: Pergamon Press 1958.
- 64) *Vondy, D. R., J. A. Lane, and A. T. Gresky*: Ind. Eng. Chem., Process Design Develop. 3, 293 (1964).
- 65) *Robertis, F., and H. H. Van Tuyl*: US-AEC Report BNWL-45 (1965).
- 66) *Seaborg, G. T.*: Isotopes Radiation Technol. 6, 1 (1968).
- 67) *Bah, M. A., A. S. Krivokhatski i Y. F. Romanov*: At. Energ. (USSR) 23, 561 (1967); Soviet At. Energy (Engl. Übersetzung) 23, 1340 (1967).
- 68) *Evans, H. B., W. B. Seefeldt, and H. H. Evans*: US-AEC Report ANL-4442 (1950).
- 69) *Hindman, J. C., P. Wehmer, J. C. Sullivan, and D. Cohen*: US-AEC Report ANL-5037 (1953).
- 70) *Butler, J. P., and M. H. Menzies*: Chalk River (Canada)-Report CRC-484 (1951).
- 71) —, and *J. S. Adams*: Chalk River (Canada)-Report CRC-485 (1952).
- 72) *Magnusson, L. B., J. C. Hindman, and T. J. LaChapelle*: US-AEC Report ANL-4066 (1947).
- 73) *LaChapelle, T. J., L. B. Magnusson, and J. C. Hindman*: The Chemistry of Neptunium. First Preparation and Solubilities of some Neptunium Compounds in Aqueous Solution. In *G. T. Seaborg, J. J. Katz, and W. M. Manning* (Eds.), The Transuranium Elements, National Nuclear Energy Series, Div. IV, Vol. 14B, p. 1097. New York: McGraw-Hill 1949.

- 74) Hindman, J. C., D. Cohen, and J. C. Sullivan: Proc. 1st Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva (1954) 7, 345 (1955).
- 75) Nairn, J. S., and D. A. Collins: The Recovery of Neptunium-237. In F. R. Bruce, J. M. Fletcher, and H. H. Hyman (Eds.), Progress in Nuclear Energy, Process Chemistry, Series III, Vol. 2, p. 519. Oxford: Pergamon Press 1958.
- 76) Dawson, J. K., R. Elliott, and H. A. McKay: UK-Atomic Energy Research Establishment Report AERE-C/R-1117 (1953).
- 76a) Roberts, F. P.: US-AEC Report HW-59032 (1959).
- 77) Burney, G. A.: Ind. Eng. Chem., Process Design Develop. 3, 328 (1964).
- 78) Diamond, R. M., K. Street, and G. T. Seaborg: J. Am. Chem. Soc. 76, 1461 (1954).
- 79) Isaacson, R. E., and B. F. Judson: Ind. Eng. Chem., Process Design Develop. 3, 296 (1964).
- 80) Duckworth, J. P., and L. R. Michels: Ind. Eng. Chem., Process Design Develop. 3, 302 (1964).
- 81) Chesné, A.: Ind. At. 10[7/8], 71 (1966).
- 82) Benedict, G. E., R. E. McKenzie, and G. L. Richardson: US-AEC Report HW-SA-1963 (1960).
- 83) Siddall, T. H., and E. K. Dukes: J. Am. Chem. Soc. 81, 790 (1959).
- 84) Duckworth, J. P., and J. R. LaRiviere: Ind. Eng. Chem., Process Design Develop. 3, 306 (1949).
- 85) Weaver, B., and D. E. Horner: J. Chem. Eng. Data 5, 260 (1960).
- 86) Schulz, W. W.: Ind. Eng. Chem., Process Design Develop. 6, 115 (1967).
- 87) Poe, W. L., A. W. Joyce, and R. I. Martens: Ind. Eng. Chem., Process Design Develop. 3, 314 (1964).
- 88) Caracciola, V. P.: Ind. Eng. Chem., Process Design Develop. 3, 322 (1964).
- 88a) Schulz, W. W.: US-AEC Report BNWL-583 (1968).
- 89) Vogel, R. C., W. H. Carr, G. I. Cathers, J. Fischer, L. P. Hatch, R. W. Horton, A. A. Jonke, R. P. Milford, J. J. Reilly, and G. Strickland: Proc. 3rd Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva (1964) 10, 491 (1965).
- 90) Katz, S., and G. I. Cathers: Nucl. Appl. 5, 206 (1968).
- 91) Katz, S.: Inorg. Chem. 3, 1598 (1964).
- 92) Dupetit, G. A.: J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1297 (1962).
- 93) Surin, V. A., A. N. Maslov, V. V. Sokolev i G. A. Danilov: Pribory i Tekhn. Eksperim. 5, 227 (1968).
- 94) Bovey, L., and E. B. M. Steers: UK-Atomic Energy Research Establishment Report AERE-R 3118 (1959).
- 94a) Wheat, J. A.: Appl. Spectry. 16, 108 (1962).
- 95) Booman, G. L., Ch. F. Metz, J. E. Rein, and G. R. Waterbury: In I. M. Kolthoff, P. J. Elving, and E. B. Sandell (Eds.), Treatise on Analytical Chemistry, Part II, Vol. 9 (Uranium, The Transuranium Elements). New York: Interscience Publishers 1962.
- 96) Rogosa, G. L., and W. F. Peed: Phys. Rev. 101, 591 (1956).
- 96a) Jørgensen, C. K.: J. Chem. Phys. 23, 399 (1955).
- 97) Gruber, B.: J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 1093 (1963).
- 98) Krupke, W. F., and J. B. Gruber: J. Chem. Phys. 46, 542 (1967).
- 99) Carnall, W. T., and B. G. Wybourne: J. Chem. Phys. 40, 3428 (1964).
- 100) Gruen, D. M.: J. Chem. Phys. 20, 1818 (1952).
- 101) McGlynn, S. P., and J. K. Smith: J. Mol. Spectry. 6, 188 (1961).
- 102) Eisenstein, J. C., and M. H. L. Price: J. Research NBS 69A, 217 (1965).
- 103) — J. Research NBS 70A, 165 (1966).
- 104) Carnall, W. T., and P. R. Fields: Lanthanide and Actinide Absorption Spectra in Solution. In R. F. Gould (Ed.), Lanthanide/Actinide Chemistry, Advances

- in Chemistry Series, Vol. 71, p. 86. Washington, D. C.: American Chemical Society 1967.
- 105) Conway, J. G.: J. Chem. Phys. 41, 904 (1965).
 - 105a) Bell, J. T.: J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 703 (1969).
 - 106) Waggener, W. C.: J. Phys. Chem. 62, 382 (1958).
 - 107) Hagan, P. G., and J. M. Cleveland: J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 2905 (1966).
 - 108) Eberle, S. H., u. U. Wede: private Mitteilung.
 - 109) Colvin, C. A.: Anal. Chem. 35, 806 (1963).
 - 110) Britt jr., R. D.: Anal. Chem. 33, 969 (1961).
 - 111) Burney, G. A., E. K. Dukas, and H. J. Groh: Analytical Chemistry of Neptunium. In D. C. Stewart and H. A. Elion (Ed.), Progress in Nuclear Energy, Ser. IX, Vol. 6, p. 181. Oxford: Pergamon Press 1966.
 - 112) Chudinov, E. G., i G. N. Yakovlev: Radiokhimiya 4, 506 (1962); Radiochemistry (USSR) (Engl. Übersetzung) 4, 443 (1962).
 - 113) Ermolaev, N. P., G. S. Kovalenko, N. N. Krot i V. I. Blokhin: Zh. Analit. Khim. 20, 1336 (1965); J. Anal. Chem. USSR (Engl. Übersetzung) 20, 1371 (1965).
 - 114) Chudinov, E. G.: Zh. Analit. Khim. 20, 805 (1965); J. Anal. Chem. USSR (Engl. Übersetzung) 20, 880 (1965).
 - 115) —, i G. N. Yakovlev: Radiokhimiya 4, 601 (1962); Radiochemistry (USSR) (Engl. Übersetzung) 4, 526 (1962).
 - 115a) — — Radiokhimiya 4, 373 (1963); Radiochemistry (USSR) (Engl. Übersetzung) 4, 329 (1962).
 - 116) Weigel, F., and A. Trinkl: Radiochim. Acta 10, 78 (1968).
 - 117) Zachariasen, W. H.: Crystal Chemistry of the Heavy Elements. In G. T. Seaborg and J. J. Katz (Eds.): The Actinide Elements, National Nuclear Energy Series, Div. IV-14 A, p. 776. New York: McGraw Hill Co. 1949.
 - 118) Figgis, B. N., and J. Lewis: Magnetochemistry. In H. B. Jonassen and A. Weissberger (Eds.), Technique of Inorganic Chemistry, Vol. IV, p. 137. New York: Interscience Publishers 1965.
 - 119) Bagnall, K. W., and J. B. Laidler: J. Chem. Soc. A, 516 (1966).
 - 120) Lam, D. J., and J. W. Ross: US-AEC Report ANL-7299 (1967) p. 225.
 - 121) Gruen, D. M., and C. A. Hutchinson: J. Phys. Chem. 22, 386 (1954).
 - 122) Bleaney, B., P. M. Llewellyn, M. H. L. Pryce, and G. R. Hall: Phil. Mag. 45, 992 (1954).
 - 123) Eisenstein, J. C., and M. H. L. Pryce: Proc. Roy. Soc. (London) A 229, 20 (1955); A 238, 31 (1956).
 - 124) Dyatkina, M. E., V. P. Markov, I. V. Tsaphkina i Y. N. Mikhailov: Zh. Neorgan. Khim. 6, 575 (1961); Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Übersetzung) 6, 293 (1961).
 - 125) Jones, L. H.: J. Chem. Phys. 23, 2105 (1955).
 - 126) —, and R. A. Penneman: J. Chem. Phys. 21, 542 (1953).
 - 127) Ohwada, K.: Spectrochim. Acta 24, 97 (1968).
 - 128) Rabideau, S. W.: J. Phys. Chem. 67, 2655 (1963).
 - 129) Keller, C., and H. Seiffert: Inorg. Nucl. Chem. Letters 5, 51 (1969).
 - 130) Krot, N. N., i A. D. Gelman: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 177, 124 (1967).
 - 131) Spicyn, V. I., N. N. Krot, M. P. Mefod'eva i A. D. Gelman: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 181, 128 (1968); s. a. deutsche Übersetzung KFK-tr-278 (1968).
 - 132) Krot, N. N., M. P. Mefod'eva, T. V. Smirnova u. A. D. Gelman: Radiokhimiya 10, 412 (1968); Radiochimie (franz. Übersetzung) 10, 452 (1968).
 - 132a) — —, F. A. Zakharova, T. V. Smirnova i A. D. Gelman: Radiokhimiya 10, 630 (1968).

- 133) *Cunningham, B. B.*: Compounds of the Actinides. In *W. L. Jolly* (Ed.): Preparative Inorganic Reactions, Vol. 3, p. 79. New York: Interscience Publishers 1966.
- 134) *Thalmayer, C. E.*, and *D. Cohen*: Actinide Chemistry in Saturated Potassium Fluoride Solution. In *R. F. Gould* (Ed.): Lanthanide/Actinide Chemistry, Advances in Chemistry Series, Vol. 71, p. 256. Washington D. C.: American Chemical Society 1967.
- 135) *Fried, S.*, and *N. Davidson*: *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3539 (1948).
- 136) *Baaso, D. L.*, *W. V. Conner*, and *D. A. Burton*: US-AEC Report RFP-1032 (1967).
- 137) *Matthias, B. T.*, *W. H. Zachariasen*, *G. W. Webb*, and *J. J. Engelhardt*: *Phys. Rev. Letters* **18**, 781 (1967).
- 138) *Eick, H. A.*, and *R. N. R. Mulford*: *J. Chem. Phys.* **41**, 1475 (1964).
- 139) *Lee, J. A.*, *P. G. Mardon*, *J. H. Pearce*, and *R. O. A. Hall*: *J. Phys. Chem. Solids* **11**, 177 (1959).
- 140) *Zachariasen, W. H.*: *Acta Cryst.* **5**, 660, 664 (1952).
- 141) *Evans, J. P.*, and *P. G. Mardon*: *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 311 (1959).
- 142) *Stephens, D. R.*: *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1201 (1966).
- 143) *Lee, J. A.*, *J. P. Evans*, *R. O. A. Hall*, and *E. King*: *J. Phys. Chem. Solids* **11**, 278 (1959).
- 144) *King, E.*, *J. A. Lee*, *K. Mendelssohn*, and *D. A. Wigley*: *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 284**, 325 (1965).
- 145) *Griffin, C. S.*, *K. Mendelssohn*, and *M. J. Mortimer*: *Cryogenics* **8**, 110 (1968).
- 145a) *Fuger, J.*: Private Mitteilung.
- 146) *Mardon, P. G.*, *J. H. Pearce*, and *J. A. C. Marples*: *J. Less-Common Metals* **3**, 281 (1961).
- 147) — — *J. Less-Common Metals* **1**, 467 (1959).
- 147a) *Eick, H. A.*, and *R. N. R. Mulford*: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 371 (1969).
- 148) *Cope, R. G.*, *D. G. Hughes*, *R. G. Loasby*, and *D. C. Miller*: The Plutonium-Ruthenium and Plutonium-Neptunium binary Phase Diagrams. In *E. Grison*, *W. B. H. Lord*, and *R. D. Fowler* (Eds.), *Plutonium 1960. Proc. of the 2nd Int. Conf. on Plutonium Metallurgy*, Grenoble (1960). London: Cleaver-Hume Press Ltd. 1961.
- 149) *Mulford, R. N. R.*, and *T. A. Wiewandt*: *J. Phys. Chem.* **69**, 1641 (1965).
- 150) —, and *G. E. Sturdy*: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3897 (1956).
- 151) *Sturdy, G. E.*, and *R. N. R. Mulford*: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1083 (1956).
- 152) *Mansmann, M.*: *Z. Krist.* **122**, 375 (1965).
- 153) —, et *W. E. Wallace*: *J. Physique (Paris)* **25**, 454 (1964).
- 154) *Rast, H. E.*, *H. H. Caspers*, *S. A. Miller*, and *R. A. Buchanan*: *Phys. Rev.* **171**, 1051 (1968).
- 155) *Zalkin, A.*, *D. H. Templeton*, and *T. E. Hopkins*: *Inorg. Chem.* **5**, 1466 (1966).
- 156) *Lorenzelli, R.*: *Compt. Rend.* **266C**, 900 (1968).
- 157) *Nevitt, M. V.*: US-AEC Report ANL-6868 (1963), p. 312.
- 158) *Olson, W. M.*, and *R. N. R. Mulford*: *J. Phys. Chem.* **70**, 2932 (1966).
- 159) *Ackermann, R. J.*, *R. L. Faircloth*, *E. G. Rauh*, and *R. J. Thorn*: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 111 (1966).
- 160) *Bagnall, K. W.*, and *J. B. Laidler*: *J. Chem. Soc.* 2693 (1964).
- 161) *Cohen, D.*, and *A. J. Walter*: *J. Chem. Soc.* 2696 (1964).
- 162) — *Inorg. Chem.* **2**, 866 (1963).
- 163) *Katz, J. J.*, and *D. M. Gruen*: *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2106 (1949).
- 164) *Huber jr., E. J.*, and *C. E. Holley jr.*: *J. Chem. Eng. Data* **13**, 545 (1968).

- 165) *Westrum, E. F., J. B. Hatcher, and D. W. Osborne*: J. Chem. Phys. 21, 419 (1953).
- 166) *Mueller, W. H., L. Heaton, J. Williams, K. Anderson, D. Zauberis, and F. Campos*: US-AEC Report ANL-7299 (1967), p. 222.
- 167) *Dukes, E. K., and G. A. Burney*: J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 899 (1962).
- 168) *Keller, C., L. Koch, and K. H. Waller*: J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1205, 1225 (1965).
- 169) *Koch, L.*: Dissertation T. H. Karlsruhe (1964); siehe auch Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe KFK-196 (1964).
- 170) *Carnall, W. T., S. J. Neufeldt, and A. Walker*: Inorg. Chem. 4, 1808 (1965).
- 171) *Keller, C., H. Engerer, and H. Seiffert*: J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 2727 (1969).
- 172) *Radzewitz, H.*: Dissertation T. H. Karlsruhe (1966), siehe auch Bericht des Kernforschungszentrums KFK-433 (1966).
- 173) *Keller, C.*: Nukleonik 5, 89 (1963).
- 174) — Habilitationsschrift T. H. Karlsruhe (1964), siehe auch Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe KFK-225 (1964).
- 175) — Nukleonik 5, 41 (1963).
- 176) — J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1233 (1965).
- 176a) *Hauck J.*: Z. Naturforsch. 23b, 1603 (1968).
- 177) *Keller, C., u. H. Seiffert*: Angew. Chem. 81, 294 (1969).
- 178) —, *H. Engerer, L. Leitner, U. Sriyotha und U. Berndt*: J. Inorg. Nucl. Chem. (im Druck).
- 179) *Engerer, H.*: Dissertation T. H. Karlsruhe (1967), siehe auch Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe KFK-597 (1967).
- 180) *Leitner, L.*: Dissertation T. H. Karlsruhe (1967), siehe auch Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe KFK-521 (1967).
- 181) *Sriyotha, U.*: Dissertation Univ. Karlsruhe (1968), siehe auch Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe KFK-737 (1968).
- 182) *Keller, C., u. H. Seiffert*: unveröffentlicht.
- 183) *Schmitz, F., and R. Lindner*: J. Nucl. Mat. 17, 259 (1965).
- 184) *Marcon, J. P.*: Compt. Rend. 265C, 235 (1967).
- 185) *Keenan, T. K., and L. B. Asprey*: Inorg. Chem. 8, 235 (1969).
- 186) *Malm, J. G., and B. Weinstock*: Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva (1957) 28, 125 (1958).
- 187) *Bagnall, K. W., D. Brown, and J. F. Easy*: J. Chem. Soc. (A), 2223 (1968).
- 188) *Zachariasen, W. H.*: J. Chem. Phys. 16, 254 (1948).
- 189) *Bagnall, K. W., D. Brown, and J. F. Easy*: J. Chem. Soc. (A), 288 (1968).
- 190) *Brown, D., and J. F. Easy*: In *D. Brown, Halides of the Lanthanides and Actinides*, p. 191. London: John Wiley and Sons Ltd. 1968.
- 191) *Zachariasen, W. H.*: Acta Cryst. 1, 265 (1948).
- 192) *Brown, D., S. Fletcher, and D. G. Holah*: J. Chem. Soc. (A), 1889 (1968).
- 193) *Fried, S., and N. Davidson*: J. Am. Chem. Soc. 70, 3539 (1948).
- 194) *Stacy, J. J., R. D. McLaughlin, N. M. Edelstein, and J. G. Conway*: US-AEC Report UCRL-17989 (1968), p. 185.
- 195) *Weinstock, B.*: Chem. Eng. News 42 (Sept. 1964), 86 (1964).
- 196) *Trevorrow, L. E., T. J. Gerding, and M. J. Steindler*: J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 2671 (1968).
- 197) *Goodman, G. L., and M. Fred*: J. Chem. Phys. 30, 849 (1959).
- 198) *Steindler, M. J., and T. J. Gerding*: Spectrochim. Acta 22, 1197 (1966).
- 199) *Takur, S. N., and D. K. Rai*: J. Mol. Spectry 19, 341 (1966).
- 200) *Weinstock, B., and J. G. Malm*: J. Chem. Phys. 27, 594 (1957).

- 201) *Hutchinson jr., C. A., Tung Tsang, and B. Weinstock*: J. Chem. Phys. **37**, 555 (1962).
- 202) *Weinstock, B., E. E. Weaver, and J. G. Malm*: J. Inorg. Nucl. Chem. **11**, 104 (1959).
- 203) *Kimura, M., V. Schomaker, D. Smith, and B. Weinstock*: J. Chem. Phys. **48**, 4001 (1968).
- 204) *Trevorrow, L. E., T. J. Gerding, and M. J. Steindler*: Inorg. Chem. **7**, 2226 (1968).
- 205) *Hutchinson jr., C. A., and B. Weinstock*: J. Chem. Phys. **32**, 56 (1960).
- 206) *Larry, J. L., and M. J. Steindler*: J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 1591 (1967).
- 207) *Eisenstein, J., and M. H. L. Pryce*: Proc. Roy. Soc. (London) **255A**, 181 (1960).
- 208) *Zachariasen, W. H.*: Acta Cryst. **2**, 388 (1949).
- 209) *Bagnall, K. W., D. Brown, and J. F. Eazy*: In *D. Brown*: Halides of the Lanthanides and Actinides, p. 35. London: John Wiley and Son, Ltd., 1968.
- 210) *Asprey, L. B., T. K. Keenan, R. A. Penneman, and G. D. Sturgeon*: Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 19 (1966).
- 211) *Keenan, T. K.*: Inorg. Chem. **4**, 1500 (1965).
- 212) — *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **2**, 153 (1966).
- 213) *Keller, C., and H. Schmutz*: Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 355 (1966).
- 214) *Keenan, T. K.*: Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 211 (1966).
- 215) *Schmutz, H.*: Dissertation T. H. Karlsruhe (1966), siehe auch Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe KFK-431 (1966).
- 216) *Zachariasen, W. H.*: X-Ray Diffraction Studies of Fluorides of Plutonium and Neptunium. Chemical Identity and Crystal Structure. In *G. T. Seaborg, J. J. Katz, and W. M. Manning* (Eds.), The Transuranium Elements, National Nuclear Energy Series, Div. IV-14B, p. 1463. New York: McGraw Hill Co. 1949.
- 217) *Keenan, T. K.*: Inorg. Nucl. Chem. Letters **3**, 463 (1967).
- 218) *Mooney, R. C.*: US-AEC Report ANL-4082 (1947).
- 219) *Keller, C., and M. Salzer*: J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 2925 (1967).
- 220) *Salzer, M.*: Dissertation T. H. Karlsruhe (1966), siehe auch Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe KFK-385 (1966).
- 221) *Keenan, T. K.*: Inorg. Nucl. Chem. Letters **3**, 391 (1967).
- 222) *Burns, J. H., R. D. Ellison, and H. A. Levy*: Acta Cryst. **B 24**, 230 (1968).
- 223) *Asprey, L. B., and R. A. Penneman*: J. Am. Chem. Soc. **89**, 172 (1967).
- 224) *Choporov, D. Y., i E. G. Chudinov*: Radiokhimiya **10**, 221 (1968); Radiochimie (franz. Übersetzung) **10**, 233 (1968).
- 225) *Brewer, L., L. Bromley, P. W. Gilles, and N. L. Lofgren*: The Halides of Neptunium. In *G. T. Seaborg, J. J. Katz, and W. M. Manning* (Eds.), The Transuranium Elements, National Nuclear Energy Series, Div. IV-14B, p. 1111. New York: McGraw-Hill Co. 1949.
- 226) *Bagnall, K. W., A. M. Dane, T. L. Markin, P. S. Robinson, and M. A. A. Stewart*: J. Chem. Soc. 1611 (1961).
- 227) —, *D. Brown, D. H. Holah, and F. Lux*: J. Chem. Soc. (A), 465 (1968).
- 228) *Brown, D.*: J. Chem. Soc. (A), 766 (1966).
- 229) *Ryan, J. L.*: Inorg. Chem. **2**, 348 (1963).
- 230) *Bagnall, K. W.*: The Coordination Chemistry of the Actinide Halides. Coord. Chem. Rev. **2**, 145 (1967).
- 231) *LaChapelle, Th. J.*: US Patent 3.149.908 (1964) ref.: Nucl. Sci. Abstr. **18**, 43536 (1964).
- 232) *Laidler, J. B.*: J. Chem. Soc. (A), 780 (1966).
- 233) *Brand, J. B.*: Thesis, Purdue Univ. (1967), siehe auch NSA **22**, 37774 (1968).

- 234) Ryan, J. L.: J. Phys. Chem. 64, 1375 (1960).
- 235) Keder, W. E., J. L. Ryan, and A. S. Wilson: J. Inorg. Nucl. Chem. 20, 131 (1961).
- 236) Nigon, J. P., R. A. Penneman, E. Staritzky, T. K. Keenan, and L. B. Asprey: J. Phys. Chem. 58, 403 (1954).
- 237) Keenan, T. K., and F. H. Kruse: Inorg. Chem. 3, 1231 (1964).
- 238) Moskvín, A. I., I. Gel'tseanu i A. V. Lapitski: Dokl. Akad. Nauk SSSR 149, 611 (1963); Dokl. Chemistry (Engl. Übersetzung) 149, 264 (1963).
- 239) Gorbenko-Germanov, D. S., i R. A. Zenkova: Zh. Neorgan. Khim. 11, 520 (1966); Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Übersetzung) 11, 282 (1966).
- 240) —, i V. C. Klimov: Zh. Neorgan. Khim. 11, 516 (1966); Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Übersetzung) 11, 280 (1966).
- 240a) Porter, J. A.: Ind. Eng. Chem., Process Design Develop. 3, 289 (1964).
- 241) Baumgärtner, F., E. O. Fischer u. P. Laubereau: Naturwissenschaften 52, 560 (1965).
- 242) Fischer, E. O., P. Laubereau, F. Baumgärtner, and B. Kanellakopulos: J. Organomet. Chem. 5, 583 (1966).
- 243) Baumgärtner, F., E. O. Fischer, B. Kanellakopulos u. P. Laubereau: Angew. Chem. 80, 661 (1968); Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 7, 634 (1968).
- 244) Samulski, E. T., and D. G. Karraker: J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 993 (1967).
- 245) Sullivan, J. C.: J. Am. Chem. Soc. 84, 4256 (1962).
- 246) — Inorg. Chem. 3, 315 (1964).
- 247) Murmann, R. K., and J. C. Sullivan: Inorg. Chem. 6, 892 (1967).
- 248) Sullivan, J. C., J. C. Hindman, and A. J. Zielen: J. Am. Chem. Soc. 83, 3373 (1961).
- 249) —, and M. J. Burkhart: J. Phys. Chem. 72, 2675 (1968).
- 250) Shiloh, M., and Y. Marcus: J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 2725 (1966).
- 251) Silin, I. V., i V. K. Nazarov: Radiokhimiya 8, 514 (1966); Radiochimie (franz. Übersetzung) 8, 543 (1966).
- 252) Stromatt, R. W., R. M. Peekema, and F. A. Scott: US-AEC Report HW-58212 (1958).
- 253) Musicas, M. C.: Radiochim. Acta 7, 92 (1963).
- 254) Sullivan, J. C., and J. C. Hindman: J. Am. Chem. Soc. 76, 5931 (1954).
- 255) Ahrland, S., and L. Brandt: Acta Chem. Scand. 22, 106 (1968).
- 256) Kondratov, P. I., i A. D. Gelman: Radiokhimiya 2, 315 (1960); Radiochemistry (Engl. Übersetzung) 2(3), 52 (1960).
- 257) Bansal, B. M. L., and H. D. Sharma: J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 799 (1964).
- 258) Zolotov, Y. A., I. N. Marov i A. I. Moskvín: Zh. Neorgan. Khim. 6, 1055 (1961); Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Übersetzung) 6, 539 (1961).
- 259) Gruen, D. M., and J. J. Katz: J. Am. Chem. Soc. 75, 3772 (1953).
- 260) Moskvín, A. I., i V. F. Peretrúkhin: Radiokhimiya 6, 206 (1964); Radiochemistry (Engl. Übersetzung) 6, 197 (1964).
- 261) Eberle, S. H., u. H. Stöber: private Mitteilung.
- 262) Moskvín, A. I., I. Geletseanu i A. V. Lapitskii: Dokl. Akad. Nauk SSSR 149, 611 (1963).
- 263) Cohen, D., J. C. Sullivan, and J. C. Hindman: J. Am. Chem. Soc. 77, 4964 (1955).
- 264) Ahrland, S., et L. Brandt: Acta Chem. Scand. 22, 1579 (1968).
- 265) Mefod'eva, M. P., P. I. Artyukhin i A. D. Gelman: Radiokhimiya 1, 309 (1959); Radiochemistry (Engl. Übersetzung) 1(1), 181 (1959).
- 266) Ahrland, S., and L. Brandt: Acta Chem. Scand. 20, 328 (1966).

- 266a) Krylov, V. N., Y. V. Komarov i M. F. Pushlenkov: Radiokhimiya 10, 717 (1968).
- 267) Zolotov, Y. A., and I. P. Alimarin: J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 691 (1963).
- 268) Sullivan, J. C., and J. C. Hindman: J. Phys. Chem. 63, 1332 (1959).
- 268a) Moskvina, A. I., I. Geletseanu i A. V. Lapitski: Dokl. Akad. Nauk SSSR 149, 611 (1963); Doklady Chemistry (Engl. Übersetzung) 149, 264 (1963).
- 268b) Geletseanu, I., i A. V. Lapitski: Radiokhimiya 7, 280 (1965); Radiochimie (franz. Übersetzung) 7, 293 (1965).
- 268c) Agterdenbos, J.: J. Chem. Educ. 45, 230 (1968).
- 269) Keller, C., et S. H. Eberle: Radiochim. Acta 4, 141 (1965).
- 270) Eberle, S. H.: Dissertation T. H. Karlsruhe (1965), siehe auch Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe KFK-281 (1965).
- 271) Gelman, A. D., i M. P. Mefod'eva: Dokl. Akad. Nauk. 124, 815 (1959).
- 272) Irving, H., and D. N. Edgington: J. Inorg. Nucl. Chem. 20, 321 (1961).
- 273) Keller, C., und S. H. Eberle: Radiochim. Acta 8, 65 (1967).
- 274) Eberle, S. H., and U. Wede: Inorg. Nucl. Chem. Letters 4, 661 (1968).
- 274a) — — Inorg. Nucl. Chem. Letters 5, 5 (1969).
- 275) — — private Mitteilung.
- 276) —, u. E. Brandau: private Mitteilung.
- 277) —, and H. Schäfer: J. Inorg. Nucl. Chem. (im Druck).
- 277a) Keller, C., u. J. Groß: unveröffentlicht.
- 278) Moskvina, A. I., i M. P. Mefod'eva: Radiokhimiya 7, 410 (1965); Radiochimie (franz. Übersetzung) 7, 435 (1965).
- 279) —, I. N. Marov i Y. A. Zolotov: Zh. Neorgan. Khim. 6, 1813 (1961); Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Übersetzung) 6, 926 (1961).
- 279a) Ploek, C. E.: J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 3023 (1968).
- 279b) El-Ezaby, M. S.: Thesis, Univ. of Utah, Salt Lake City (1967), ref.: Nucl. Sci. Abstr. 22, 27893 (1968).
- 280) Eberle, S. H., J. B. Schäfer, und E. Brandau: Radiochim. Acta 10, 91 (1969).
- 281) — — private Mitteilung.
- 282) Irving, H., and D. N. Edgington: J. Inorg. Nucl. Chem. 20, 314 (1961).
- 283) Kondratov, P. I., i A. D. Gelman: Radiokhimiya 2, 659 (1960); Radiochemistry (Engl. Übersetzung) 2(6), 146 (1960).
- 284) Bibler, J. P., and D. G. Karraker: Inorg. Chem. 7, 982 (1968).
- 285) Bagnall, K. W., D. Brown, and D. G. Holah: J. Chem. Soc. (A), 1149 (1968).
- 286) Brown, D., and D. G. Holah: Chem. Commun. 1545 (1968).
- 287) —, C. E. F. Rickard: ref. in 286).
- 288) Eberle, S. H., and W. Robel: Inorg. Nucl. Chem. Letters (im Druck).
- 289) — — private Mitteilung.
- 290) Lee, T. S., and L. G. Sillen: Chemical Equilibrium in Analytical Chemistry. In I. M. Kolthoff, P. J. Elving (Eds.): Treatise on Analytical Chemistry, Part I, Vol. I, p. 185. New York; Interscience Publishers 1959.
- 291) Cohen, D., and J. C. Hindman: J. Am. Chem. Soc. 74, 4679 (1952).
- 292) — — J. Am. Chem. Soc. 74, 4682 (1952).
- 293) Magnusson, L. B., J. C. Hindman, and T. J. LaChapelle: Chemistry of Neptunium(V). Formal Oxidation Potentials of Neptunium Couples. In G. T. Seaborg, J. J. Katz, and W. M. Manning (Eds.): The Transuranium Elements, National Nuclear Energy Series, Div. IV-14B, p. 1059. New York: McGraw-Hill Co. 1949.
- 294) Hindman, J. C., D. Cohen, and J. C. Sullivan: Proc. 1st Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva (1955) 7, 345 (1956).

- 295) Magnusson, L. B., J. C. Hindman, and T. J. LaChapelle: Chemistry of Neptunium. Kinetics and Mechanism of Aqueous Oxidation-Reduction Reactions of Neptunium. In G. T. Seaborg, J. J. Katz, and W. M. Manning (Eds.): The Transuranium Elements, National Nuclear Energy Series, Div. IV-14B, p. 1134. New York: McGraw-Hill Co. 1949.
- 296) Glasstone, S., K. Laidler, and H. Eyring: The Theory of Rate Processes. New York: McGraw-Hill Co. 1941.
- 297) Cleveland, J. M., and G. J. Werkema: *Nature* 215, 732 (1967).
- 298) Newton, T. W., and F. B. Baker: Aqueous Oxidation-Reduction Reactions of Uranium, Neptunium, Plutonium, and Americium. In R. F. Gould (Ed.), Lanthanide/Actinide Chemistry, Advances in Chemistry Series, Vol. 71, p. 268. Washington: American Chemical Society 1967.
- 299) Gourisse, D.: Commissariat à l'Energie Atomique Report CEA-R-3079 (1966).
- 300) Treiman, M.: US-AEC Report LA-3507-MS (1966).
- 301) Thompson, R. C., and J. C. Sullivan: *J. Am. Chem. Soc.* 89, 1096 (1967).
- 302) — — *J. Am. Chem. Soc.* 89, 1098 (1967).
- 303) Ardon, M., and R. A. Plane: *J. Am. Chem. Soc.* 81, 3197 (1959).
- 304) Newton, T. W., and G. E. McCrary, W. G. Clark: *J. Phys. Chem.* 72, 4333 (1968).
- 305) Sheppard, J. C.: *J. Phys. Chem.* 68, 1190 (1964).
- 306) Appelman, E. A., and J. C. Sullivan: *J. Phys. Chem.* 66, 442 (1962).
- 307) Hindman, J. C.: Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva (1957) 28, 349 (1958).
- 308) Vdovenko, V. M.: Chemistry of Uranium and Transuranium Elements. Academy of Sciences USSR, Moskau (1960); engl. Übersetzung AEC-tr-6421.
- 309) Krot, N. N., M. P. Mefod'eva, T. V. Smirnova i A. D. Gelman: *Radiokhimiya* 9, 449 (1967); *Radiochimie* (franz. Übersetzung) 9, 489 (1967).
- 310) Hardy, C. J.: Ion-Exchange Data for the Actinide Elements in Nitric and Hyochloric Acid Solutions. In F. R. Bruce, J. M. Fletcher, and H. H. Hyman (Eds.): Progress in Nuclear Energy, Series III, Process Chemistry, Vol. 2, p. 357. Oxford: Pergamon Press 1958.
- 311) Nelson, F., T. Murase, and K. A. Kraus: *J. Chromatog.* 13, 503 (1964).
- 312) —, and D. C. Michelson: *J. Chromatog.* 25, 414 (1966).
- 313) — —, and J. H. Holloway: *J. Chromatog.* 14, 258 (1964).
- 314) Freiling, E. C., J. Pascual, and A. A. Delucchi: *Anal. Chem.* 31, 330 (1959).
- 315) Wish, L.: *Anal. Chem.* 31, 326 (1959).
- 316) Holloway, J. H., and F. Nelson: *J. Chromatog.* 14, 255 (1964).
- 317) Alcock, K., G. F. Best, E. Hesford, and H. A. C. McKay: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 6, 328 (1958).
- 318) Zemlyanukhin, V. I., G. P. Savoskina i M. F. Pushlenkov: *Radiokhimiya* 6, 714 (1964); *Radiochemistry* (Engl. Übersetzung) 6, 690 (1964).
- 319) Sidall, T. H.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 13, 151 (1960).
- 320) Akatsu, E.: Japan Atomic Energy Research Report IAERI-1099 (1965).
- 320a) Peppard, D. F., G. W. Mason, and R. J. Sironen: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 10, 117 (1959).
- 321) Isaac, N. M., P. R. Fields, and D. M. Gruen: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 21, 152 (1961).
- 322) Keder, W. E., J. C. Sheppard, and A. S. Wilson: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 12, 327 (1960).
- 323) — *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 561 (1962).
- 324) —, J. L. Ryan, and A. S. Wilson: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 20, 131 (1961).
- 325) Schneider, R. A.: *Anal. Chem.* 34, 522 (1962).
- 326) Müller, W.: *Act. Review* 1, 71 (1967).

C. Keller

- 327) *Moseev, L. I., i B. V. Monakhov*: Radiokhimiya 10, 309 (1968); Radiochimie (franz. Übersetzung) 10, 332 (1968).
327a) *Alimarin, I. P., Y. A. Zolotov i E. S. Palshin*: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 124, 328 (1959).
328) *Eschrich, H.*: Z. Anal. Chem. 226, 100 (1967).
329) *Clanet, F.*: Bull. Soc. Chim. France 3484 (1968).
330) — Bull. Soc. Chim. France 3491 (1968).
331) *Keller, C.*: J. Chromatog. 7, 535 (1962).
332) *Stromatt, R. W.*: Anal. Chem. 32, 134 (1960).
333) *Smirnov-Averin, A. P., G. S. Kovalenko, N. P. Ermalaev i N. N. Krot*: J. Anal. Chem. USSR (Engl. Übersetzung) 21, 62 (1966).

Eingegangen am 3. März 1969

Die Chemie des Phosphins

Prof. Dr. E. Fluck und Dr. V. Novobilsky

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

Inhalt

I. Einleitung	125
II. Eigenschaften des Phosphins	126
III. Darstellung des Phosphins	133
IV. Reaktionen des Phosphins	136
1. Thermische Zersetzung, Reaktion mit Sauerstoff, reduzierende Eigenschaften	136
2. Reaktionen mit atomarem Wasserstoff und Stickstoff	137
3. Reaktionen mit Alkali- und Erdalkalimetallen	137
4. Reaktionen mit Halogenen	139
5. Reaktionen mit Natriumhypochlorit	140
6. Reaktionen mit Halogenwasserstoffen	140
7. Reaktionen mit Metall- und Nichtmetallhalogeniden	141
8. Reaktionen mit Diboran und Monobromdiboran	143
9. Reaktionen mit Silan und Alkalialuminiumhydriden	145
10. Reaktionen mit Schwermetallionen	147
11. Reaktionen mit Aldehyden	147
a) Aliphatische Aldehyde	147
b) Aromatische Aldehyde	149
12. Reaktionen mit Ketonen	150
13. Reaktionen mit Olefinen	153
14. Reaktionen mit Isocyanaten	155
15. Reaktionen mit aromatischen Säurechloriden	156
16. Reaktionen mit Trimethylindium	156
17. Phosphin als Ligand in Koordinationsverbindungen	156
V. Literatur	159

I. Einleitung

Seit der Entdeckung des Phosphins durch *Gengembre* und *Kirman* ^{1,2,3)}, den ersten Literaturangaben über seine Bildung ^{264,265)} und den verhältnismäßig frühen Untersuchungen über seine Reaktionen mit erhitzten Alkalimetallen ^{4,5)} wird die Verbindung in allen Lehrbüchern und Sammelwerken erwähnt. Die Erforschung seines chemischen Ver-

haltens wurde jedoch erst in den letzten zwei Jahrzehnten in systematischer Weise betrieben. Kernresonanzuntersuchungen an Phosphin und seinen anorganischen Derivaten und die versuchte Korrelation der Daten mit dem chemischen Verhalten der Verbindungen veranlaßten uns, die Literatur über Phosphin und seine chemischen Eigenschaften zusammenzustellen. Der folgende Artikel stellt das Ergebnis dieser Arbeit dar.

II. Eigenschaften des Phosphins

Phosphin ist bei Zimmertemperatur *ein farbloses Gas* von knoblauchartigem Geruch. Unterhalb $-87,74^{\circ}\text{C}$ ⁶⁾ [$-87,44^{\circ}\text{C}$ ⁷⁾; $-87,78^{\circ}\text{C}$ ⁸⁾] ist es eine farblose Flüssigkeit, die bei $-133,5^{\circ}\text{C}$ ^{7,8,9)} erstarrt. Fester Phosphorwasserstoff existiert in vier oder fünf verschiedenen Zuständen ^{7,8,10)}. Die bei -185 , -224 , -243 und -263°C auftretenden Umwandlungen hängen wahrscheinlich mit der gehemmten Drehbarkeit der Moleküle zusammen. Das Normallitergewicht des Phosphins beträgt $1,5307\text{ g/l}$ ^{11,12)}, die Dichte des flüssigen Phosphins bei -90°C $0,746\text{ g/cm}^3$ ^{11,12,321)} die des festen Phosphins bei -135°C $0,896\text{ g/cm}^3$ ¹³⁾. Der Dampfdruck über flüssigem Phosphin kann unterhalb des Siedepunktes durch die Gleichung

$$\log p(\text{cm Hg}) = -1027,300/T - 0,0178530 T + 0,000029135 T^2 + 9,73075 \quad (1)$$

beschrieben werden ^{8,14,284)}. Dampfdrucke des Phosphins bei Temperaturen $<25^{\circ}$ bestimmten *A. Stock* et al. ¹⁵⁾ und *Stephenson* und *Giaque* ⁸⁾, zwischen 25 und 50°C *Briner* ²⁶⁹⁾. Vgl. auch ^{270,271)}.

Nach den jüngsten Angaben beträgt der kritische Druck 65 at. , die kritische Temperatur 52°C ²⁷²⁾. Frühere Messungen führten zu ähnlichen Werten ^{16,269,273,281)}. Experimentell wurde die Verdampfungswärme des Phosphins am Siedepunkt zu $3493 \pm 3\text{ cal/mol}$ bestimmt ^{6,17)}. Die molare Entropie beträgt am Siedepunkt $46,93\text{ cal}\cdot\text{grad}^{-1}$ ^{7,8)}. Die *Troutonsche* Konstante ist mit $18,8$ auffallend klein ⁷⁾.

Die Oberflächenspannung des flüssigen Phosphins beträgt bei -100°C $22,0\text{ dyn/cm}$ ^{319,320)}.

Thermisch ist Phosphin sehr stabil und zersetzt sich merklich erst oberhalb 550°C ^{274,275)}.

Festes *Phosphin kristallisiert* bei -140°C kubisch-flächenzentriert mit 4 Molekülen in der Elementarzelle ¹³⁾. Die Gitterkonstante beträgt $a = 6,31 \pm 0,01\text{ \AA}$ ¹³⁾. Das Phosphinmolekül hat, wie Untersuchungen nach verschiedenen Methoden übereinstimmend ergeben haben, eine pyramidale Struktur mit der Symmetrie C_{3v} ¹⁸⁻²⁴⁾. Auch Infrarot- und

Tabelle 1. Bindungsabstände und Bindungswinkel im Phosphorwasserstoff-Molekül und einigen seiner Derivate (nach Corbridge³¹⁸)

Verbindung	Abstand [Å] P—H bzw. P—D	Winkel° H—P—H	Methode	Lit.
PH ₃	1,415 ± 0,005		EB/MI	34)
	1,44		ber.	35)
	1,437 ± 0,004		EB	33)
	1,4206 ± 0,005	93,5	MI	27)
	1,419	93,8	IR	20)
	1,419	93,5	MI	28)
	1,418	93,3	ber.	36)
CH ₃ PH ₂	1,414 ± 0,003	93,4	MI	37)
	1,445 ± 0,007	—	EB	31)
(CH ₃) ₂ PH	1,445 ± 0,02	—	EB	31)
PHD ₂	1,4116 ± 0,0001	93,2	MI	29)
PH ₂ D	1,4177 ± 0,0001	93,4	MI	29)
PD ₃	1,4166 ± 0,005	—	MI	27)
PH ₄ J	1,42 ± 0,02	—	NMR	38)
PH	1,43		IR	39)

EB Elektronenbeugung; MI Mikrowellen; IR Infrarot; NMR Kernresonanz.

Raman-^{25,26}), Mikrowellen-²⁷⁻²⁹) und Kernresonanzuntersuchungen³⁰) sowie die Ergebnisse von Elektronenbeugungsversuchen³¹⁻³³) bestätigen diesen Befund. Nach Infrarotuntersuchungen haben die Moleküle wahrscheinlich auch im festen Phosphin die Symmetrie C_{3v} oder C₃^{10,13,328}). Röntgenstrukturuntersuchungen am festen Phosphin wurden bislang nicht durchgeführt.

Die nach verschiedenen Methoden ermittelten Größen für den P—H-Bindungsabstand und den H—P—H-Bindungswinkel sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Rechnungen über die Bindungslängen in PH₃, PH₄⁺ und PH₂⁻ stellten Banyard und Hake an⁴¹).

Ältere Daten über die *Bildungswärme* und die Bindungsenergien des Phosphins wurden einer Revision unterzogen⁴⁰). Die Bildungswärme ΔH_{f0} des Phosphins aus weißem Phosphor und Wasserstoff beträgt 1,30 kcal/mol⁴⁰) (der entsprechende Wert für P₂H₄ beträgt $5,0 \pm 1,0$ kcal/mol), die mittlere Bindungsenergie E(P—H) wurde zu 76,8 kcal bestimmt.

Phosphin hat ein *Dipolmoment* von 0,58 D^{42,43}), das bei der Substitution der Wasserstoffatome durch Methyl- oder Äthylgruppen auf 1,19 bzw. 1,35 D ansteigt⁴³). Im Gegensatz dazu nimmt das Dipol-

moment des Ammoniaks, das 1,47 D beträgt ⁴³⁾ ab, wenn die Wasserstoffatome durch Alkylgruppen substituiert werden. Sowohl Trimethyl- als auch Triäthylamin haben ein Dipolmoment von 0,61 D ⁴³⁾. *Weaver* und *Parry* ⁴³⁾ interpretieren diese Erscheinung so, daß der Beitrag, den das freie Elektronenpaar des Phosphins zum Dipolmoment leistet, sehr klein ist, während der Beitrag des freien Elektronenpaares im Ammoniakmolekül sehr groß ist (vgl. hierzu ^{44,45)}). Diese Annahme steht im Einklang mit den Ergebnissen der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie an Phosphin und seinem chemischen Verhalten, die ebenfalls nahelegen, daß das Phosphoratom für die P-H-Bindungen fast reine p-Orbitale verwendet ⁴⁶⁻⁴⁸⁾.

Im ¹H-Kernresonanzspektrum zeigt in flüssigem Ammoniak gelöstes PH₃ eine chemische Verschiebung $\delta_{\text{H}} = -1,66$ pm (bezogen auf (CH₃)₄Si) und eine Kopplungskonstante $J_{\text{P-H}} = 188,7$ Hz. Die Kopplungskonstante $J_{\text{P-H}}$ in der reinen flüssigen Phase wurde zu $182,2 \pm 0,3$ Hz ermittelt. $J_{\text{H-H}}$ beträgt $13,2 \pm 0,7$ Hz ⁴⁹⁾. Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_{H} und der Kopplungskonstanten $J_{\text{P-H}}$ in Phosphin von der Konzentration, Temperatur und dem Lösungsmittel studierten *Ebsworth* und *Sheldrick* ¹⁴⁵⁾. Unterhalb -30°C bilden ziemlich konzentrierte Lösungen von Phosphin in flüssigem Ammoniak zwei Phasen, eine phosphin- und eine ammoniakreiche. In der phosphinreichen Phase stieg die Kopplungskonstante beim Abkühlen von -32 auf -79°C von 185,2 auf 186,6 Hz an, während sie in der ammoniakreichen Phase zwischen den gleichen Temperaturen von 191,1 auf 195,1 Hz anstieg.

Der Unterschied der chemischen Verschiebung δ_{H} von gasförmigem und flüssigem Phosphin ist klein ²⁶⁶⁾, was auf einen geringen Assoziationsgrad in der flüssigen Phase schließen läßt. Zum gleichen Ergebnis führt die Betrachtung thermischer Daten ^{267,268)}. Phosphin bildet im Vergleich zu Wasser oder Ammoniak praktisch keine Wasserstoffbrückenbindungen aus.

Die ¹H-NMR-Daten benützen *Birchall* und *Jolly*, um die relativen Aciditäten von Phosphin, German, Arsin und einiger Alkylderivate dieser Hydride in flüssigem Ammoniak zu bestimmen ²⁵⁹⁾.

Im ³¹P-Kernresonanzspektrum zeigt Phosphin erwartungsgemäß ein 1:3:3:1-Quadruplett. Die chemische Verschiebung δ_{P} beträgt 241,0 ppm (bezogen auf 85%ige wäbr. Orthophosphorsäure). Die hohe positive chemische Verschiebung des Phosphoratoms hängt offenbar damit zusammen, daß die Bindungen zwischen dem zentralen Phosphoratom und den Wasserstoffatomen fast reine $p_{\sigma}(\text{P})-s_{\sigma}(\text{H})$ -Bindungen sind. Dies steht im Einklang mit dem beobachteten Bindungswinkel von ca. 93° , zahlreichen physikalischen Daten ⁴⁶⁻⁴⁸⁾ und theoretischen Überlegungen ⁵⁰⁻⁵²⁾. Die Berechnung der Überlappungsintegrale der $s-p$ -Funktionen des Phosphoratoms mit der Wasserstoff-1s-Funktion zeigte, daß das

$3s(\text{P})-1s(\text{H})$ -Überlappungsintegral kleiner als das $3p_{\sigma}(\text{P})-1s(\text{H})$ -Überlappungsintegral ist, so daß die kleine Abweichung des Bindungswinkels von 90° wahrscheinlich aus der gegenseitigen Abstoßung der Wasserstoffatome resultiert ⁵²⁾ (vgl. auch ³³⁸⁾). Die beiden freien Elektronen der Valenzschale halten sich in einem relativ kernnahen s-Orbital auf, was die starke Abschirmung des Phosphor-Atomkerns und damit dessen hohe chemische Verschiebung zur Folge hat. Diese spezielle Elektronenkonfiguration drückt sich im chemischen Verhalten dadurch aus, daß der nukleophile Charakter des Moleküls nicht sonderlich groß und damit das Phosphin in vieler Hinsicht sehr reaktionsträge ist. Die Reaktionsträgheit fällt besonders auf, wenn man das chemische Verhalten des Phosphins mit dem der Alkylphosphine vergleicht. In letzteren ist das σ -Bindungssystem unter starker Beteiligung des $3s$ -Orbitals aufgebaut, so daß auch das freie Elektronenpaar ein Orbital mit erheblichen p -Anteilen besetzt. Es ist daher im Vergleich zu dem im Phosphinmolekül viel weitreichender und kann aus diesem Grunde viel leichter den ersten Schritt eines nukleophilen Angriffs ausführen.

Das *Infrarot-Spektrum* des gasförmigen Phosphins wurde von verschiedenen Autoren ^{19,25,53-56)}, das des festen Phosphins von *Heinemann* ³²⁸⁾ beschrieben und interpretiert. Das Infrarot-Spektrum von festem Phosphin im Temperaturbereich von 4°K bis 68°K haben *Hardin* und *Harvey* ¹⁰⁾ gemessen. Bei 10°K tritt ein bislang nicht beschriebener Übergang auf.

Die aus den IR-Spektren ermittelten Moleküldaten (vgl. Tabelle 1) sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der *Mikrowellen-Spektren* ^{28,29)}.

Das *UV-Absorptionsspektrum* des Phosphins und einer Reihe anderer Phosphorverbindungen in der Gasphase wurde im langwelligen Bereich mehrfach ⁵⁷⁻⁵⁹⁾ und neuerdings im Bereich von $1850-2500\text{ \AA}$ von *Halmann* ⁶⁰⁾ studiert. Im allgemeinen wird angenommen, daß der energetisch niedrigste elektronische Anregungsprozeß bei Substanzen wie NH_3 , H_2O , PH_3 , H_2S oder HCl und deren Alkylderivaten derjenige ist, der mit der Promotion eines nichtbindenden Elektrons des elektronegativsten Atoms in ein antibindendes Orbital verbunden ist, d. h. daß es sich um einen $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang handelt. *Halmann* ⁶⁰⁾ führt die starke Absorptionsbande im Spektrum des PH_3 bei $1910\text{ \AA}$ jedoch auf einen $n \rightarrow \delta^*$ -Übergang zurück. Die Wellenlängen, bei denen maximale Absorption auftritt und die zugehörigen Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt und mit den entsprechenden Größen bei Ammoniak und Aminen verglichen ^{57,61)}.

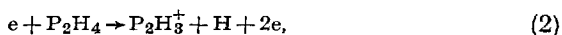
Die Absorption des Phosphins bei noch kürzeren Wellenlängen (bis $1250\text{ \AA}$) wurde von *Walsh* und *Warsop* gemessen ⁶²⁾.

Eingehende *massenspektrometrische Untersuchungen* an Phosphin und Biphosphin führten *Wada* und *Kiser* ⁶³⁾ durch. Das Ionisierungspotential

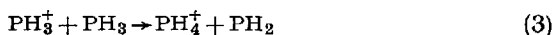
Tabelle 2. UV-Daten von Phosphinen und Aminen ⁶⁰⁾

$\lambda_{\text{max.}}$ [Å]	ϵ [l.mol ⁻¹ cm ⁻¹]
PH ₃	1910
CH ₃ PH ₂	2010 ± 3
	1960
	schwach
	1870
	1500 ± 200
(CH ₃) ₂ PH	1890
	6300 ± 500
(CH ₃) ₃ P	2010 ± 5
	18800 ± 100
NH ₃	1942
	5600
	1515
	stark
CH ₃ NH ₂	2150
	600
	1737
	2200
(CH ₃) ₂ NH	2200
	100
	1905
	3300
(CH ₃) ₃ N	2273
	900
	1990
	3950

des Phosphins wurde von ihnen in Übereinstimmung mit Versuchen von *Neuert* und *Clasen* ⁶⁴⁾ zu $10,2 \pm 0,2$ eV bestimmt. Abweichende Werte berichten *Saalfeld* und *Svec* ^{65,66)}. Das Ionisierungspotential von Biphosphin beträgt $8,7 \pm 0,3$ eV. Die entsprechenden Ionisierungspotentiale von Ammoniak und Hydrazin sind 10,15–10,5 eV ^{67–69)} bzw. $9,00 \pm 0,1$ eV ⁷⁰⁾. Die im Massenspektrum von Biphosphin auftretenden P_2H_3^+ -Ionen entstehen nach *Wada* und *Kiser* nicht aus der Reaktion



sondern durch einfache Ionisierung von P_2H_3 -Radikalen, die als Zwischenprodukt der thermischen Zersetzung von Biphosphin zu PH_3 und einem Festkörper der ungefähren Zusammensetzung P_2H angesehen werden. Das Auftreten von PH_4^+ -Ionen im Massenspektrum von Phosphin ist eine Folge der Reaktion ²⁶²⁾:

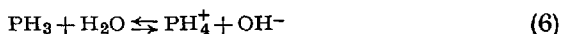


Bei der *Blitzlichtphotolyse* des Phosphins treten nach spektroskopischen Aussagen zwei phosphor- und wasserstoffhaltige Radikale auf, die dem Zerfall des PH_3 nach den Gl. (4) und (5) entsprechen ⁷¹⁾.

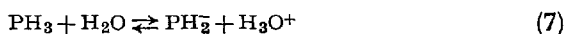


Daneben beobachteten *Norrish* und *Oldershaw* ⁷²⁾ P₂-Radikale. Phosphin, das der 10,59 μ -Linie eines CO₂-Lasers unterworfen wurde, zersetzte sich in die Elemente ²⁶¹⁾.

Die *Wasserlöslichkeit* von Phosphin ist im Vergleich zu Ammoniak sehr klein ^{73,74)}. In 100 ml Wasser lösen sich bei 17° C nur 22,8 ml gasförmiges PH₃ ⁷³⁾ a). Die wäßrige Lösung zeigt weder saure noch basische Eigenschaften. *Weston* und *Bigeleisen* ⁷⁴⁾ untersuchten den Austausch von Deuterium zwischen D₂O und PH₃. Danach verläuft dieser Austausch in saurer Lösung über ein PH₄⁺-Ion, in basischer Lösung über ein PH₂⁻-Ion. Aus den kinetischen Daten und dem angenommenen Austauschmechanismus berechneten die Autoren für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (6)



$K_b \approx 4,10 \cdot 10^{-28}$, und für die der Reaktion (7)



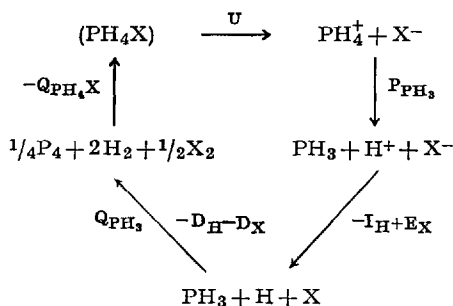
$K_s \approx 1,6 \cdot 10^{-29}$ bei 27° C.

Diese kleinen Konstanten lassen erwarten, daß sich die sauren bzw. basischen Eigenschaften des Phosphins nur unter besonderen Umständen äußern. So erweist sich PH₃ beispielsweise tatsächlich als Base, wenn es in sehr starken Säuren gelöst ist. Phosphin lagert, in konzentrierter Schwefelsäure, in BF₃·H₂O (mit überschüssigem BF₃) oder in BF₃·CH₃OH (mit überschüssigem BF₃) gelöst, ein Proton an und bildet ein Phosphoniumion, das mittels der Protonen- und Phosphor-Kernresonanzspektroskopie erstmals in Lösung identifiziert werden konnte. Das Protonenspektrum, das dem in Schwefelsäure vorliegenden PH₄⁺-Ion zugeschrieben wird, besteht aus einem 1:1-Dublett mit einer Kopplungskonstanten von etwa 547 Hz. Ähnliche Dubletts traten auch in den anderen erwähnten Lösungsmitteln auf. Lösungen von Phosphin in BF₃·H₂O und BF₃·CH₃OH, die bei Zimmertemperatur stabil sind, zeigen im ³¹P-Spektrum ein 1:4:6:4:1-Quintett, was die Existenz der PH₄⁺-Ionen in diesen Lösungen eindeutig beweist. Die chemische Verschiebung δ_P beträgt +217 ppm (bezogen auf P₄O₆), während τ zu 3,84 bestimmt worden ist [PH₃ in 98%iger H₂SO₄ + (CH₃)₄PCl bei -43° C] ⁷⁵⁾.

Banyard und *Hake* ⁴¹⁾ berechneten die *Molekülenergie* für PH₃, PH₄⁺ und PH₂⁻. Aus der Differenz zwischen den Energien für PH₃ und PH₄⁺ ergibt sich die Protonenaffinität des Phosphins zu 236 kcal/mol. Dieser

a) In Cyclohexanol ist Phosphin wesentlich leichter löslich als in Wasser. Bei 25° C und 766 mm Hg lösen sich 286 ml Phosphin in 100 ml Cyclohexanol ³²²⁾. Zur Löslichkeit von Phosphin in nichtpolaren Lösungsmitteln vgl. auch ^{312,315)}.

Wert stimmt befriedigend mit der Protonenaffinität des Phosphins, die *Wendlandt* unter Anwendung des Born-Haber-Zyklus berechnet hat, überein ⁷⁶⁾:



Die Protonenaffinität P_{PH_3} bei 0° K ist gegeben durch

$$P_{PH_3} = U + Q_{PH_4X} - Q_{PH_3} + D_H + I_H + D_X - E_X - 5/2 RT, \quad (8)$$

wobei U die Gitterenergie von PH_4X , Q_{PH_4X} die Bildungswärme von PH_4X , Q_{PH_3} die Bildungswärme des Phosphins, D_H die Dissoziationswärme des Wasserstoffs, I_H das Ionisierungspotential des Wasserstoffs, D_X die Dissoziationswärme des Halogenmoleküls, E_X die Elektronenaffinität des Halogens und R die Gaskonstante ($1,987 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) bedeuten. Mit den Werten für das Phosphoniumjodid, PH_4J ,

U (CsCl-Gitter)	131,5 kcal/mol
$-Q_{PH_4X}$	15,8
Q_{PH_3}	2,21
$-D_H$	52,1
$-I_H$	311,9
$-D_X$	25,5
E_X	74,6
$5/2 RT$	1,5

ergibt Gl. (8) eine Protonenaffinität des Phosphins von $200 \pm 10 \text{ kcal/mol}$. Zu dem größenordnungsmäßig gleichen Wert gelangte mit $194,5 \pm 5 \text{ kcal/mol}$ *Waddington* ⁷⁷⁾. Die Protonenaffinität des Phosphins ist damit ähnlich groß wie die des Ammoniaks, die zu $206,8 \text{ kcal/mol}$ angegeben wurde. Auf jeden Fall scheinen die Protonenaffinitäten von Ammoniak und Phosphin größer als z. B. die von Wasser zu sein. Letztere beträgt 182 kcal/mol . Trotzdem sind Phosphoniumionen in Wasser nicht beständig. Als treibende Kraft für die spontane Zersetzung des Phosphoniumions muß

die Differenz in den Hydratationsenergien zwischen Phosphonium- und Hydroxoniumionen angesehen werden.

Die Substitution der Wasserstoffatome des Phosphins durch organische Reste verstärkt die basischen Eigenschaften, so daß beispielsweise Trimethylphosphoniumsalze in wäßriger Lösung stabil sind ⁷⁸⁾.

Phosphin ist *außerordentlich giftig*. Die maximale Konzentration von Phosphin in der Atemluft darf bei 8stündigem Arbeitstag die Grenze von 0,3 ppm nicht überschreiten. Durch den Geruch ist Phosphin erst wahrnehmbar, wenn die Konzentration etwa 2 ppm oder mehr beträgt. Eine Konzentration von 50–100 ppm ist nur sehr kurze Zeit ohne Schädigung erträglich, eine solche von 400 ppm führt rasch zum Tode ^{225–227)}. Die bei mittelschweren Vergiftungen beobachteten Symptome sind Angstgefühl, Druckgefühl in der Brust, Atemnot, Schmerzen hinter dem Brustbein, bisweilen trockener Husten, verstärktes Atemgeräusch, Benommenheit, Schwindel und Ohnmacht. Als erste Hilfe sollen Vergiftete an die frische Luft gebracht und, wenn möglich, mit Sauerstoff beatmet werden. Zur Toxikologie des Phosphins, vgl. ^{225, 226, 228, 229)}, sowie einen Beitrag mit umfangreichen Literaturangaben von O. R. Klimmer „Zur Frage der sog. chronischen Phosphorwasserstoffvergiftung“ ²³⁰⁾.

Geringe Mengen Phosphin in Luft oder anderen Gasen können durch Einleiten der Gase in eine 5%ige wäßrige HgCl_2 -Lösung bestimmt werden. Die bei der Bildung von $\text{P}(\text{HgCl})_3$ freiwerdende HCl wird anschließend potentiometrisch titriert ³²⁹⁾. Auf der gleichen Grundlage arbeitet ein Verfahren zur halbquantitativen Bestimmung von Phosphin in Luft ³³⁰⁾. Dabei wird die Luft durch 5 ml einer 1,5%igen HgCl_2 -Lösung vom pH 4,2 geleitet. Die Lösung ist mit einem Mischindikator versetzt. Es wird das Volumen gemessen, das den pH-Wert der Lösung von 4,2 auf 3,4 erniedrigt. Unter Verwendung einer Eichkurve kann der Phosphingehalt zwischen 0,1 und 2,5 mg PH_3 /Liter Luft mit $\pm 5\%$ Genauigkeit geschätzt werden. Ein größerer Konzentrationsbereich von 0,03–150 ppm PH_3 läßt sich meßbar mit einer einfachen Methode erfassen. Hierbei wird eine bestimmte Luftmenge durch ein Röhrchen gesaugt, das eine Füllung von mit AuCl_3 imprägniertem Silicagel enthält. Aus der Länge der entfärbten Zone wird der Phosphingehalt abgeschätzt ³³¹⁾. Die gravimetrische Bestimmung von Phosphin beschreiben Moser und Bruhl ⁹⁸⁾.

III. Darstellung des Phosphins

Zur Darstellung von Phosphin im Laboratorium eignen sich von den zahlreichen Bildungsweisen nur einige wenige. Unter diesen spielen die Hydrolyse von Calciumphosphid ^{79, 80–83)}, Magnesiumphosphid ^{84–87)},

Aluminiumphosphid ⁸⁸⁾, Zinkphosphid und Zinnphosphid ^{84–86,89,90)} die Hauptrolle. Zur Hydrolyse werden neben Wasser, Säuren oder Basen auch wäßrige Mischungen von Säuren oder Basen mit organischen Lösungsmitteln wie z.B. Dioxan, Alkoholen usw. vorgeschlagen ^{91–93)}.

Bei der *Hydrolyse von Calciumphosphid* entstehen neben Phosphin beträchtliche Mengen von Biphosphin und höheren Phosphinen, so daß diese Reaktion zur Darstellung solcher Verbindungen benützt wird ⁹⁴⁾. Nach einer Vorschrift von *Quesnel* ⁸⁹⁾ kann andererseits die Bildung von Biphosphin bei der Hydrolyse von Calciumphosphid vermieden werden, wenn man zu einem Gemisch von Calciumphosphid und Kupferchlorid in siedendem Alkohol, z.B. Methanol, oder in Dioxan (Gewichtsverhältnis $\text{Ca}_3\text{P}_2:\text{CuCl}_2 = 10:1$) wäßrige Salzsäure tropfenweise zusetzt.

Ist das Calciumphosphid durch Reduktion von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ mit Kohlenstoff gewonnen, so enthält das bei der Hydrolyse entstehende Phosphin meist bis zu 3% Acetylen.

Nach unseren Erfahrungen ⁹⁵⁾ erwies sich die Hydrolyse von *Aluminiumphosphid* mit kaltem Wasser am geeignetsten für die Darstellung von Phosphin im Laboratorium. Dabei ist es wichtig, von möglichst reinem Aluminiumphosphid auszugehen, wenn nicht selbstentzündliches Phosphin entstehen soll. Für die Selbstentzündlichkeit werden geringe Beimischungen von Biphosphin ^{96,276–278)} und evtl. höheren Phosphinen verantwortlich gemacht. Es scheint so, daß diese jedoch nur gebildet werden, wenn in den Phosphiden schon P–P-Bindungen vorgebildet sind. Dementsprechend führt die Hydrolyse von Aluminiumphosphid, das aus den Elementen mit einem geringen Überschuß von Phosphor hergestellt worden ist, immer zu selbstentzündlichem Phosphin.

Darstellung von Phosphin durch Hydrolyse von Aluminiumphosphid

Die Entwicklungsapparatur besteht aus einem 1-Liter-Dreihalskolben, der, mit einem Gaseinleitungsrohr versehen, über einem Magnetrührer montiert wird. Ein weiterer Kolbenhals ist über ein ca. 2 m langes P_4O_{10} /Glaswolle-Trockenrohr mit einer Kühlfalle verbunden, die mit CO_2 /Methanol gekühlt wird. Zwischen das Entwicklungsgefäß und das Trockenrohr wird eine Gaswaschflasche mit konzentrierter H_3PO_4 eingeschaltet, die zur Kontrolle des Gasdurchtritts dient. Es ist darauf zu achten, daß das Einführungsrohr in der Waschflasche nur wenig unter die Oberfläche der Phosphorsäure eintaucht.

Der Entwicklungskolben wird mit 650 ml Wasser gefüllt. Anschließend wird die ganze Apparatur mit Stickstoff gut gespült. Unter starkem Rühren und unter Einleiten eines mäßigen Stickstoffstroms setzt man schließlich 20 g pulverisiertes Aluminiumphosphid zu. Nach einigen Minuten entwickelt sich ein kontinuierlicher Strom von Phosphin. Das

Ende der PH_3 -Entwicklung erkennt man an der Farbänderung der Suspension von grün nach grau. Es kann dann nach Bedarf eine weitere Portion von ca. 20 g Aluminiumphosphid eingebracht werden.

Unter den angegebenen Bedingungen wurde *nie* ein *explosionsartiger Zerfall* von Phosphin beobachtet. Es ist jedoch darauf zu achten, daß in der Apparatur, bedingt durch die Art der Abnahme des Phosphins oder durch Verschuß des Trockenrohrs, keine raschen Druckänderungen eintreten, die einen spontanen Zerfall des Phosphins in die Elemente auslösen.

Die Hydrolyse des Aluminiumphosphids mit Säuren ^{89,97,98}) oder Laugen ^{99,100}) zur Darstellung von Phosphin scheint uns weniger geeignet zu sein.

Zur Darstellung von Phosphin im Laboratorium kann auch seine schon frühzeitig beschriebene Bildung bei der Einwirkung heißer konzentrierter Laugen wie NaOH, KOH oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auf weißem Phosphor benützt werden, bei der ein gleichmäßiger Strom von PH_3 erhalten wird, der jedoch bis zu 90% durch Wasserstoff und spurenweise durch P_2H_4 verunreinigt sein kann ^{1,3,85,101–106}). Durch Wasserstoff verunreinigt ist auch Phosphin, das bei der thermischen Zersetzung von phosphoriger und unterphosphoriger Säure oder deren Salzen erhalten wird. In Fällen, bei denen der Wasserstoff stört, kann das Phosphin kondensiert und durch Destillation gereinigt werden.

Eine genaue Vorschrift für die Darstellung von Phosphin durch Pyrolyse von phosphoriger Säure ist in *Inorganic Syntheses*, Bd. IX, S. 56, beschrieben ^{107,108}).

Sehr reines Phosphin entsteht bei der *Hydrolyse von Phosphoniumjodid*, PH_4J , mit Wasser, verdünnten Säuren oder Laugen ^{2,14,17,107,109–114}) oder bei der Reduktion von Phosphortrichlorid mit Lithiumalanat in Diäthyläther ^{87,115–117}). Verwandt mit der letzteren Methode ist ein in der Patentliteratur beschriebenes Verfahren, wonach man zur Darstellung von Phosphin gasförmiges, mit Stickstoff verdünntes Phosphortrichlorid über eine Säule von Lithiumhydrid leitet, das mit einem inerten Material wie Sand, NaCl, KCl oder dergleichen gemischt ist ¹¹⁸).

Nach einem Verfahren von *Horner et al.* wird Phosphin in 70%iger Ausbeute durch Reduktion von PCl_3 mit feinverteiltem Natrium in Toluol und anschließender Hydrolyse des Reaktionsproduktes erhalten ²⁸⁷).

Schließlich werden in der neuen *Patentliteratur* einige weitere Verfahren zur Gewinnung von Phosphin beschrieben, so z. B. die Behandlung von weißem Phosphor mit Dampf in Gegenwart von Phosphorsäure bei 275–285°. Nach einem britischen Patent entsteht Phosphin, wenn weißer Phosphor in wäßriger Säure mit Quecksilber oder Zinkamalgam in Kontakt gebracht wird ¹¹⁹). Andere Patente benützen elektrolytische Verfahren. Schließlich sei noch erwähnt, daß Phosphin kathodisch auch bei

der Elektrolyse von phosphoriger und unterphosphoriger Säure, besonders an Quecksilber- und Bleikathoden gebildet wird ¹²⁰).

Die Reinigung des Phosphins von den bei seiner Darstellung am häufigsten auftretenden gasförmigen Stoffen erfolgt durch fraktionierte Destillation ^{14,121,122}). Acetylen läßt sich mit Hilfe von Molekularsieben entfernen ¹²³).

IV. Reaktionen des Phosphins

1. Thermische Zersetzung, Reaktion mit Sauerstoff, reduzierende Eigenschaften

Phosphin zersetzt sich erst bei höheren Temperaturen. Die thermische Zersetzung unter verschiedenen Bedingungen wurde eingehend studiert. Sie verläuft nach erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante für die Zersetzung des Phosphins beträgt bei 500° C etwa $8 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ ^{57,231-233}).

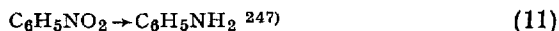
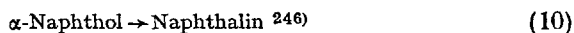
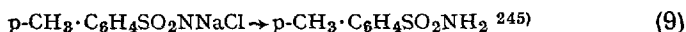
Die Bedingungen, unter denen Gemische von Phosphin und Sauerstoff gezündet werden, untersuchten *Trautz* ²³⁴) und *Shantarovich* ²³⁵). Der Zünddruck hängt von der Zusammensetzung des Gemisches, dem Wassergehalt und der Anwesenheit von Fremdgasen sowie der Temperatur ab. Mit größer werdendem Partialdruck des Phosphins steigt der Zünddruck im allgemeinen an.

Eine große Zahl von Arbeiten sind kinetischen Studien der Oxidation des Phosphins gewidmet ²³⁶⁻²⁴³). Die Verhältnisse, bei denen Phosphin unter Druck durch Wasser oxidiert wird, beschreiben *Bushmakin* und *Frost* ²⁴⁴).

Ein der Blitzlichtphotolyse unterworfenen Gemisch von Phosphin und Sauerstoff oberhalb und unterhalb der Explosionsgrenzen ließ im Spektrum die Gegenwart von PH_2 -, PH -, OH - und PO -Radikalen erkennen ²⁵⁵).

Besonders interessant erscheint, daß Lösungen von Wasserstoffperoxid verschiedener Konzentration Phosphin nicht zu oxidieren vermögen ²⁵⁶). Selbst in 100%igem H_2O_2 scheint sich Phosphin lediglich (in geringem Maße) zu lösen, ohne damit zu reagieren ²⁸²). Festes Schwefeltrioxid oxidiert Phosphin zu rotem Phosphor ²⁸³). Mit NO und N_2O tritt unter gewöhnlichen Bedingungen keine Reaktion ein ^{79,285,286}).

Die reduzierende Wirkung des Phosphins wird in der organischen Chemie verschiedentlich benützt. In der Literatur beschriebene Reaktionen seien durch die folgenden Gleichungen angedeutet:



Eine umfassende Studie über das reduzierende Verhalten des Phosphins, hauptsächlich gegenüber aromatischen Nitroverbindungen und aromatischen Sulfonsäurechloriden veröffentlichten *Buckler et al.* ²⁴⁸⁾.

2. Reaktionen mit atomarem Wasserstoff und Stickstoff

Die Reaktion zwischen Phosphin und Deuterophosphin einerseits und durch Hochspannungsentladungen erzeugtem atomarem Wasserstoff andererseits wurde auf spektroskopischem Wege sehr eingehend von *Guenebaut und Pascat* untersucht ^{249–252)}. Die stabilen Endprodukte der Reaktion sind nach Studien von *Wiles und Winkler* ²⁵³⁾ roter Phosphor und molekularer Wasserstoff.

Das Hauptprodukt der Umsetzung zwischen Phosphin und atomarem Stickstoff ist molekularer Wasserstoff und Phosphornitrid $(\text{PN})_n$, das in der α -Form anfällt ²⁵³⁾. Für die Umwandlung eines Mols PH_3 in (PN) scheinen 2 Stickstoffatome notwendig zu sein. Der primäre Schritt ist die Bildung von PH_2 -Radikalen, die mit Stickstoffatomen zum Nitrid weiterreagieren ²⁵⁴⁾.

3. Reaktionen mit Alkali- und Erdalkalimetallen

Mit Alkalimetallen setzt sich Phosphin unter Bildung von Alkalidihydrogenphosphiden um. Im allgemeinen führt man die Reaktion so durch, daß Phosphin in eine Lösung des Alkalimetalls in flüssigem Ammoniak eingeleitet wird ^{124–129)}. Nach einer Patentvorschrift kann Phosphin auch in die Suspension des Alkalimetalls in einer Mischung eines Kohlenwasserstoffs und Methoxypolyäthers eingeleitet werden ¹³⁰⁾. Natriumdihydrogenphosphid entsteht schließlich auch beim Einleiten von Phosphin in eine ätherische Lösung von Triphenylmethylnatrium ¹³¹⁾.

Ein stufenweiser Ersatz aller drei Wasserstoffatome des Phosphins durch Lithium gelingt durch Umsetzung von Phosphin mit Alkylolithium in entsprechenden Molverhältnissen. Die Darstellung von Li_3P und Na_3P aus den Elementen beschreiben *Brauer und Zintl* ¹³⁴⁾.

Von den Alkalidihydrogenphosphiden wurde das Kaliumdihydrogenphosphid, KPH_2 , am eingehendsten studiert. Es kristallisiert in einem Steinsalzgitter, das in Richtung einer der Raumdiagonalen pseudorhombisch verzerrt ist ¹³²⁾. Ein analoger Bau wurde auch für Rubidiumdihydrogenphosphid nachgewiesen. Die Dichte des Kaliumdihydrogenphosphids beträgt bei 25° C 1,435 g/cm³ ¹³²⁾. Kaliumdihydrogenphosphid löst sich in stark polaren organischen Lösungsmitteln wie Tetramethylensulfon und Dimethylacetamid ¹³³⁾. Sehr gut ist es in Trimethylamin und Dimethylformamid (10–15 g/100 ml) löslich. KPH_2 zeigt in flüssigem Ammoniak eine chemische Verschiebung von $\delta_P = 279 \pm 2$ ppm (bezogen

auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure) und eine Kopplungskonstante $J_{\text{PH}} = 139 \text{ Hz}$ ⁹⁵⁾. In Dimethylformamid gelöst, zeigt KPH_2 im Protonenkernelnresonanzspektrum ein Dublett mit der chemischen Verschiebung $\delta_{\text{H}} = +1,12 \text{ ppm}$ [bezogen auf $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$], im ^{31}P -Kernresonanzspektrum ein Triplett mit der chemischen Verschiebung $\delta_{\text{P}} = +255,3 \text{ ppm}$ (bezogen auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure). Die dem Protonenspektrum entnommene Kopplungskonstante J_{PH} beträgt $136,8 \text{ Hz}$ ¹³³⁾. Lösungen von KPH_2 in Trimethylamin zeigen ein gut aufgelöstes Triplett mit einer chemischen Verschiebung von $272 \pm 2 \text{ ppm}$ ⁹⁵⁾. Sehr eingehend untersuchte *Sheldrick* ¹⁴⁴⁾ die ^1H - und ^{31}P -Resonanzspektren der Lösungen von NaPH_2 und KPH_2 in flüssigem Ammoniak. Das Protonenspektrum besteht, wie gesagt, aus einem Dublett, das Phosphorspektrum aus einem 1:2:1-Triplett. Sind in der Lösung erhebliche Mengen von PH_3 zugegen, so kollabieren die Multipletts. Die chemische Verschiebung einer 4%igen Lösung von NaPH_2 in flüssigem Ammoniak wurde bei Zimmertemperatur zu $11,487 \pm 0,004 \tau$ bestimmt. Sie ist wenig temperaturabhängig und beträgt bei $+2^\circ \text{C}$ $11,469 \pm 0,003 \tau$ und bei -23°C $11,444 \pm 0,004 \tau$. Die Kopplungskonstante J_{PH} beträgt bei $+22^\circ \text{C}$ $138,71 \pm 0,007 \text{ Hz}$. Sie wächst mit abnehmender Temperatur und beträgt bei 2°C $138,86 \pm 0,05$ und bei -23°C $139,05 \pm 0,07 \text{ Hz}$. Die Messung einer 2%igen NaPH_2 -Lösung in flüssigem Ammoniak bei -60°C ergab den Wert von $140,08 \pm 0,04 \text{ Hz}$. Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte eine 5%ige Lösung von KPH_2 in flüssigem Ammoniak bei 22°C eine chemische Verschiebung $\delta_{\text{P}} = +393 \text{ ppm}$ (bezogen auf P_4O_{10} als äußeren Standard). Die aus diesem Spektrum entnommene Kopplungskonstante J_{PH} betrug $139 \pm 2 \text{ Hz}$.

In Dimethylformamid gelöst, ist Kaliumdihydrogenphosphid wahrscheinlich in Ionen dissoziiert. Dafür spricht die Äquivalentleitfähigkeit, die für eine Lösung mit $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ zu $77,0 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ gefunden wurde. PH_2^- ist ein stark nucleophiles Reagenz. Das Studium seines chemischen Verhaltens gegenüber Sauerstoff, Schwefel und weißem Phosphor lieferte bislang kein abgeschlossenes Ergebnis. Bei der Umsetzung mit dem zuletzt genannten Element wurde ein amorpher, rotbrauner Stoff der Zusammensetzung KP_5H_2 erhalten, der in Dimethylformamid löslich ist ¹³³⁾.

Li_3P und Na_3P haben die gleiche Struktur wie Na_3As . Jedes Phosphoratom ist von 5 Alkalimetallatomen trigonal-bipyramidal umgeben. Das Gitter enthält zwei Sorten von Alkalimetallatomen. Die eine Sorte ist trigonal-prismatisch von anderen Metallatomen umgeben, wobei die Zentren der drei vertikalen Flächen des Prismas durch drei Phosphoratom besetzt sind. Die andere Sorte der Alkalimetalle ist von 4 Phosphoratom verzernt-tetraedrisch umgeben. Sieben Alkalimetallatome befinden sich in weiterem Abstand. Im Natriumphosphid beträgt

der Abstand zwischen dem zentralen Phosphoratom der trigonalen Bipyramide und einem axialen Natriumatom 2,93 Å, der zwischen dem Phosphoratom und einem äquatorialen Natriumatom 2,88 Å ¹³⁴).

Außer für die Herstellung der *Alkaliphosphide* geht man in neuerer Zeit vielfach auch für die Darstellung verschiedener anderer Phosphide, die insbesondere in der Halbleitertechnik eine Rolle spielen, von Phosphin aus, das man bei erhöhten Temperaturen in Quarzrohren auf die Elemente, deren Oxide oder Halogenide einwirken läßt. Die Darstellung von Phosphiden auf diesem Wege ist z.B. für NdP ^{135,136}), BP ^{137,138}), GaP ^{139,140}), SmP, LaP ^{136,141}), TiP, Ti₂P (evtl. Ti₃P) ^{142,143}) und InP ¹³⁹) beschrieben. Vgl. hierzu Abschnitt IV,7.

Mit Calcium reagiert Phosphin in analoger Weise wie mit den Alkalimetallen. In flüssigem Ammoniak entsteht unter Wasserstoffentwicklung festes Ca(PH₂)₂·nNH₃ ^{128,280}). Die entsprechende Umsetzung mit einer Lösung von elementarem Strontium in flüssigem Ammoniak führt nicht zu einem einheitlichen Reaktionsprodukt ²⁸⁰).

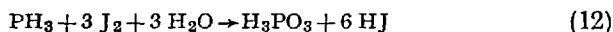
4. Reaktionen mit Halogenen

In einer Chlor-Atmosphäre verbrennt Phosphin zu PCl₅ und Chlorwasserstoff ^{79,311,313}). Eine wäßrige Chlorlösung oxidiert PH₃ zu Phosphorsäure (s. auch Abschnitt IV,5) ³¹⁴).

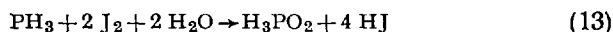
Als Umsetzungsprodukte von überschüssigem Phosphin mit Brom bei tiefen Temperaturen fanden *Royen* und *Hill* Phosphoniumbromid und festen Phosphorwasserstoff ³⁰⁹).

Aus Jod und trockenem Phosphin bilden sich P₂J₄ und Jodwasserstoff, der mit überschüssigem Phosphin zu Phosphoniumjodid weiterreagiert ^{316,317}).

In wäßriger Lösung reagiert Jod mit Phosphin nach der Bruttogl. (12) zu phosphoriger Säure und Jodwasserstoff ²²⁰):



Nach älteren Angaben ²²¹) soll sich nach Gl. (13)



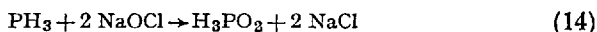
unterphosphorige Säure bilden. Tatsächlich ist dies zunächst der Fall. In Gegenwart der bei der Reaktion freiwerdenden Protonen tritt dann aber die Oxidation zu phosphoriger Säure ein. Hält man dagegen das Reaktionsmedium während der ganzen Umsetzung nur schwach sauer, so bildet sich in der Lösung tatsächlich nur Hypophosphit.

Horak und Ettel ²²²⁾ beschreiben zwei Methoden für die Bestimmung von Phosphin in organischen Lösungsmitteln, die auf der Gl. (13) beruhen. Danach wird a) PH_3 mit überschüssigem Jod in bicarbonathaltiger Lösung zu H_3PO_2 oxidiert und der Überschuß von Jod mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert, b) PH_3 mit der zwölffachen Menge Methanol gemischt und in Gegenwart von Pyridin mit einer wäßrigen Jodlösung titriert, wobei H_3PO_2 gebildet wird.

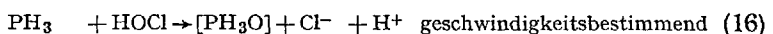
5. Reaktionen mit Natriumhypochlorit

Natriumhypochlorit setzt sich in wäßriger Lösung praktisch momentan mit Phosphin um, so daß sich solche Lösungen dazu eignen, Spuren von Phosphin aus einem Gasstrom zu entfernen ²¹⁹⁾.

In einem pH-Bereich von 12–13 folgt die Reaktion der Gleichung



Die Reaktion ist sowohl hinsichtlich der Konzentration des Phosphins als auch des Hypochlorits von erster Ordnung. Es wird vermutet, daß sie gemäß den Gl. (15)–(17) voranschreitet:



6. Reaktionen mit Halogenwasserstoffen

Beim Einleiten von Phosphin in flüssigen Chlorwasserstoff bildet sich PH_4Cl ^{295,328)}, das schon frühzeitig ^{307,308)} beobachtet worden ist. Ähnlich entsteht aus Bromwasserstoff und Phosphin PH_4Br ^{307,309,328)}. Beide Phosphoniumhalogenide liegen bei Zimmertemperatur und normalem Druck fast vollkommen dissoziiert vor.

Die Reaktion zwischen trockenem Phosphin und Jodwasserstoff, die erstmals 1817 von *J. J. Houton de la Billardière* ¹⁰⁹⁾ beschrieben ist, führt zu Phosphoniumjodid. Im Laboratorium wird die Verbindung am einfachsten durch Hydrolyse einer innigen Mischung von Diphosphortetrajodid und weißem Phosphor hergestellt ²⁷⁹⁾. Phosphoniumjodid kristallisiert nach Röntgenstrukturuntersuchungen in einer Art Caesiumchloridgitter ^{324,325)}; vgl. auch ³²⁶⁾. Die Wasserstoffatome sind tetraedrisch um das Phosphoratom angeordnet, was durch Raman- und IR-Spektren ^{327,328)} bestätigt wird.

7. Reaktionen mit Metall- und Nichtmetallhalogeniden

Mit Metallhalogeniden wie AlCl_3 oder InJ_3 ^{93,146)} und Nichtmetallhalogeniden wie BCl_3 oder BBr_3 bildet PH_3 1:1-Addukte, die bei der thermischen Zersetzung Halogenwasserstoff abspalten und in die entsprechenden Phosphide übergehen ¹⁴⁷⁾. Diese Methode zur Darstellung von Phosphiden findet praktische Anwendung für die Herstellung von Halbleiterkristallen. Die 1:1-Additionsverbindung $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PH}_3$ setzt sich mit Alkylhalogeniden in exothermer Reaktion zu Chlorwasserstoff und primären Phosphinen um. Diese Reaktion bietet eine verhältnismäßig bequeme Möglichkeit zur Darstellung primärer Phosphine. Die Ausbeuten sind, besonders beim Einsatz von Alkylhalogeniden mit längeren Resten (von mehr als 5 C-Atomen), günstig und betragen mehr als 50% ⁹³⁾.

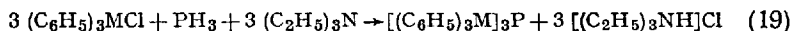
Mit B_2Cl_4 reagiert Phosphin bei Zimmertemperatur nach der Reaktions-Gl. (18)



1

zu dem farblosen Festkörper 1, der bis 65° C stabil, gegen Luft jedoch sehr empfindlich ist ³³⁴⁾.

*Tris-(triorganylmetall)*phosphine sind die Produkte der Reaktion zwischen Triphenylzinn-, Triphenylgermanium- und Triphenylbleichlorid einerseits und Phosphin andererseits ^{148,149)}. Die Umsetzung verläuft in benzolischer Lösung in Gegenwart von Triäthylamin als Akzeptor für Chlorwasserstoff:

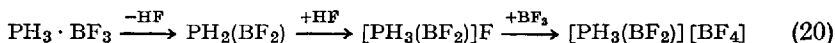


M = Sn, Ge, Pb

Bis heute sind jedoch nur wenige Reaktionen zwischen Phosphin und einem Nichtmetallhalogenid bekannt, bei denen durch HCl-Kondensation die Knüpfung einer chemischen Bindung zwischen Phosphor und einem Nichtmetall gelang. Dazu gehört neben den oben erwähnten Reaktionen auch die Umsetzung mit CF_3SCl ²²³⁾, die je nach den gewählten Mengenverhältnissen bei –95° im zugeschmolzenen Rohr zu $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{PH}$ oder $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{P}$ führt ²²⁴⁾. Beide Verbindungen sind thermisch nicht sehr stabil und zerfallen bei 40–50° C. Tris(trifluormethylthio)phosphin bildet mit Chlor ein instabiles Addukt, das sich bei 0° C zu einem Gemisch von PCl_3 , Bis(trifluormethyl)disulfid und Trifluormethylsulfenylchlorid zersetzt.

Mit SiH_3J bildet Phosphin vermutlich Silylphosphine ²⁸⁸⁾, mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ kristallines $\text{H}_2\text{PB}(\text{CH}_3)_2$ ²⁸⁹⁾. Die Germaniumhalogenide reagieren nicht mit Phosphin ²⁹⁰⁾.

Das Zustandsdiagramm des Systems PH_3/BF_3 zeigt die Existenz zweier Verbindungen an ²⁹⁰⁾. Bei der Einwirkung von BF_3 auf PH_3 bei -130°C bildet sich $\text{BF}_3 \cdot \text{PH}_3$ ^{291,292)}, das sich vermutlich auf dem folgenden Reaktionsweg in $[\text{PH}_3(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$ umwandelt ^{290,291,293)}:



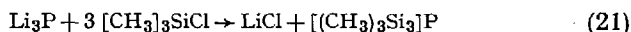
In einer Reihe anderer Fälle sind der Verlauf der Reaktion und die Natur der Reaktionsprodukte zwischen dem Nichtmetallhalogenid und Phosphin nicht im einzelnen aufgeklärt. Hierzu gehören die in Tabelle 3 verzeichneten Reaktionsprodukte.

Tabelle 3. Umsetzungsprodukte von Phosphin mit Nichtmetallhalogeniden

Reaktion von PH_3 mit	Reaktionsbedingungen	Reaktionsprodukt	Lit.
BCl_3	$<20^\circ\text{C}$	$\text{PH}_3 \cdot \text{BCl}_3$	147,158, 294)
B_2Cl_4	-78°C	$2 \text{PH}_3 \cdot \text{B}_2\text{Cl}_4$	296)
BBr_3	20°C	$\text{PH}_3 \cdot \text{BBr}_3$	147,297)
BBr_3	1250°C	BP	298)
SiF_4	-22°C , 50 at		293)
SiCl_4	-60°C	keine Reaktion	299)
SiBr_4	unter Druck	farbl., amorphe Verbindung	300)
PCl_3		fester Phosphorwasserstoff	301)
PCl_5	in fl. HCl gelöst	keine def. Reaktion	302,303)
PBr_5	-90°C	PH_4Br , fester Phosphorwasserstoff	301,303)
AsF_3 , AsCl_3 , AsBr_3 , AsJ_3		Arsenphosphid	304–306)

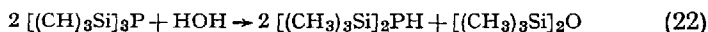
Der Vollständigkeit halber sei hier noch kurz auf die *Alkylsilylphosphine* eingegangen, eine Substanzklasse, deren erste Vertreter *Parshall* und *Lindsey* ¹⁵⁰⁾ synthetisiert haben. Die Alkylsilylphosphine $(\text{CH}_3)_3\text{SiPH}_2$ (Kp. $69-73^\circ\text{C}$), $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{PH}$ (Kp. $170-172^\circ\text{C}$) und

$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{P}$ (Kp. 242–243° C) entstehen durch Reaktion der Alkylchloresilane mit den Lithiumphosphiden LiPH_2 , Li_2PH und Li_3P , z. B. ¹⁵⁰⁾

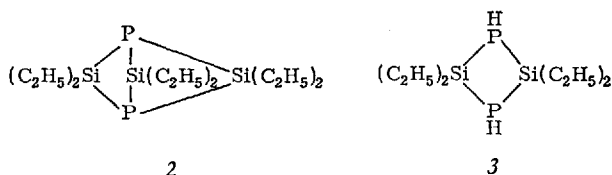


Leffler und *Teach* ³³²⁾ beschreiben die Herstellung von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{P}$ aus NaPH_2 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$.

Bis-Trimethylsilylphosphin und Trimethylsilylphosphin entstehen auch bei der Hydrolyse des Tris-Trimethylsilylphosphins mit der erforderlichen Menge Wasser in Diglyme bzw. Tetrahydrofuran ¹⁵¹⁾:



Durch Behandeln einer Mischung von Li_2PH und Li_3P mit Diäthylchlorosilan wurden die Verbindungen 2 und 3 dargestellt ¹⁵⁰⁾:



Die Alkylsilylphosphine sind farblose Flüssigkeiten oder niedrig schmelzende Festkörper, die sehr wasser- und sauerstoffempfindlich, thermisch jedoch sehr stabil sind.

8. Reaktionen mit Diboran und Monobromdiboran

Ähnlich wie Ammoniak mit Borwasserstoff unter Bildung einer Verbindung mit der Bruttozusammensetzung $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2 \text{NH}_3$ reagiert ^{152–154)}, vereinigen sich Phosphin und Diboran in der Gasphase oberhalb –30° C, in der flüssigen Phase im abgeschmolzenen Rohr schon oberhalb –110° C zu einem weißen, instabilen Festkörper der Zusammensetzung BH_3PH_3 (Fp. 32–35° C) ^{155,156)}. Kernresonanz-Spektren zeigen, daß die Verbindung im geschmolzenen Zustand monomer vorliegt; IR- und Raman-Daten der festen Verbindung sprechen für die gleiche Molekülstruktur im Festkörper ¹⁵⁶⁾. Die ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren von geschmolzenem BH_3PH_3 ergaben die in Tabelle 4 verzeichneten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten ²⁶⁰⁾.

Tabelle 4. NMR-Daten von geschmolzenem BH_3PH_3 bei 37°C

Chemische Verschiebungen [ppm]	Kopplungskonstanten [Hz]
δ_{BH} $-0,53^*)$	J_{BH} 104
δ_{PH} $-4,31$	J_{PH} 372
δ_{B} $60,8^{**})$	J_{PB} 27
	J_{HBPB} 8
	J_{PBH} 16

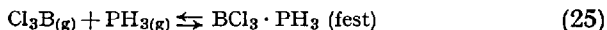
*) bezogen auf TMS.

**) bezogen auf Borsäuretrimethylester.

Trimethylamin verdrängt PH_3 quantitativ unter Bildung von $\text{BH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$. Auch flüssiges oder gasförmiges Ammoniak verdrängt Phosphin aus der Verbindung $\text{BH}_3 \cdot \text{PH}_3$ zu 52–58% bzw. bis zu 75%, während Chlorwasserstoff die an Bor gebundenen Wasserstoffatome je nach den Reaktionsbedingungen teilweise oder ganz durch Chlor substituiert ¹⁵⁵⁾. Zunächst wird bei der Umsetzung mit Chlorwasserstoff die Verbindung $\text{BH}_2\text{Cl} \cdot \text{PH}_3$ als farblose, viscose Flüssigkeit gebildet,

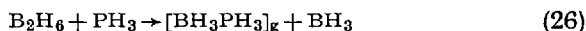


die mit weiterem Chlorwasserstoff in ein farbloses, kristallines Produkt der Zusammensetzung $\text{BHCl}_2 \cdot \text{PH}_3$ übergeht. Die letztgenannte Verbindung schmilzt bei etwa 68°C . Unter hohem Druck läßt sich diese Verbindung schließlich oberhalb 0°C in $\text{BCl}_3 \cdot \text{PH}_3$ überführen, eine farblose Verbindung, die schon von *Besson* ¹⁵⁷⁾ bei der Umsetzung gleicher Volumina von BCl_3 und PH_3 unterhalb 20°C erhalten worden war und deren Eigenschaften später eingehend von *Tierney* ¹⁵⁸⁾ untersucht worden sind. Danach ist $\text{BCl}_3 \cdot \text{PH}_3$ ein wohlkristallisierter Festkörper, der in der Gasphase teilweise dissoziiert (bei 31° zu ungefähr 90%) vorliegt. Die Enthalpie der Reaktion

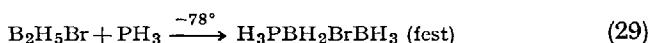


beträgt 26 kcal/mol. In Benzol liegt die Verbindung wahrscheinlich monomer und im wesentlichen undissoziiert vor. Das Dipolmoment von $\text{BCl}_3 \cdot \text{PH}_3$ in benzolischer Lösung wurde zu $5,2 \pm 0,1 \text{ D}$ gemessen [die Dipolmomente von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PBCl}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{PBCl}_3$ betragen $7,01 \pm 0,06$ bzw. $7,03 \pm 0,01 \text{ D}$] ¹⁵⁹⁾.

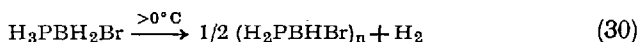
Durch eine kinetische Untersuchung der Reaktion zwischen Diboran und Phosphin bei 0° C in der Gasphase konnten *Brumberger* und *Marcus* ¹⁶⁰⁾ den durch die folgenden Gleichungen beschriebenen Reaktionsverlauf wahrscheinlich machen:



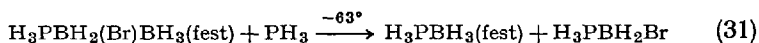
Monobromdiboran bildet mit Phosphin bei -78° C ein 1:1-Addukt,



das sich bei -45° unter Bildung von Diboran und $\text{H}_3\text{PBH}_2\text{Br}$ zu zersetzen beginnt ¹⁶¹⁾. Die letztere Verbindung ist bis 0° stabil. Bei dieser Temperatur polymerisiert es langsam unter Abspaltung von Wasserstoff



Vereinigt man Monobromdiboran und Phosphin bei -78° C im Verhältnis 1:2, so entstehen beim Auftauen des Reaktionsproduktes äquimolare Mengen von $\text{H}_3\text{PBH}_2\text{Br}$ und H_3PBH_3 . Primär wird dabei vermutlich wieder $\text{H}_3\text{PBH}_2\text{BrBH}_3$ gebildet, das bei höherer Temperatur mit Phosphin gemäß Gl. (31) weiterreagiert:

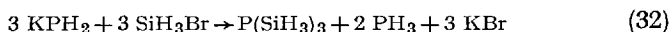


In jüngster Zeit untersuchten *Drake* und *Simpson* ²⁶³⁾ die Produkte der Reaktion zwischen PH_3BH_3 und $\text{PH}_3\text{BH}_2\text{Br}$ einerseits und HCl und HBr andererseits sehr eingehend.

9. Reaktionen mit Silan und Alkalialuminiumhydriden

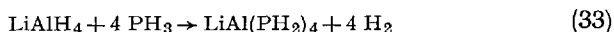
Leitet man ein Gemisch aus gleichen Teilen Phosphin und Silan durch ein auf 500° C erhitztes Reaktionsgefäß und werden die austretenden Gase sofort auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgeschreckt, so läßt sich Silylphosphin, SiH_3PH_2 , isolieren. In einem geschlossenen Reaktionsgefäß wurde darüber hinaus bei 450° C und einem Druck von etwa 200 mm Hg die Bildung weiterer P- und Si-haltiger Produkte beobachtet, die jedoch nicht im einzelnen untersucht worden sind ^{162,163)}.

Silylphosphin bildet sich neben Disilylphosphin, $(\text{SiH}_3)_2\text{PH}$ und Disilanylphosphin, $\text{Si}_2\text{H}_5\text{PH}_2$, auch bei der Einwirkung einer stillen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Silan und Phosphin. Bei der analogen Behandlung der Mischungen von Disilan, Si_2H_6 , und PH_3 einerseits und Disilylphosphin und Silan andererseits, entstehen Disilanylphosphin und Silylphosphin ^{164,165}. Hinweise auf die Existenz von Trisilylphosphin fanden erstmals *Aylett, Emeléus* und *Maddock* ¹⁶⁶ bei Umsetzungen zwischen Silyljodid, H_3SiJ , und Phosphin oder zwischen Silyl-Trialkylammonium-jodid und Phosphin. Für die Darstellung von Trisilylphosphin eignet sich nach *Amberger* ¹⁶⁷ die Reaktion von Kaliumdihydrogenphosphid mit Silylbromid bei tiefen Temperaturen. Die bereits unterhalb -100°C offensichtlich über mehrere Stufen ablaufende Reaktion läßt sich durch die folgende Bruttogleichung beschreiben:

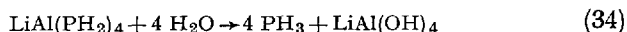


Trisilylphosphin ist bei Zimmertemperatur eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft spontan entzündet. [Siedepunkt (extrapol.) 114°]. Nach Elektronenbeugungsuntersuchungen beträgt der Bindungswinkel $\text{Si}-\text{P}-\text{Si}$ in Trisilylphosphin $95 \pm 2^\circ$ ¹⁶⁸. Der zu $2,247 \pm 0,005 \text{ \AA}$ bestimmte $\text{P}-\text{Si}$ -Abstand ¹⁶⁸ entspricht dem nach *Beagley* für eine $\text{Si}-\text{P}$ -Einfachbindung zu erwartenden Abstand von $2,25 \text{ \AA}$ ¹⁶⁹. Aus dem ^{31}P -Kernresonanzspektrum der Verbindung folgt, daß das seitens des Phosphoratoms für die Ausbildung des σ -Bindungssystems benützte Orbitalhybrid weitgehend aus p-Orbitalen aufgebaut ist ³³⁹. Die chemische Verschiebung des $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$ von $+378 \text{ ppm}$ (bezogen auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure) ist übrigens die positivste, die bislang für eine Verbindung des Phosphors beobachtet worden ist.

Lithiumaluminiumhydrid reagiert mit Phosphin in Diglyme oder Tetrahydrofuran unter Wasserstoffentwicklung zu $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$ ¹⁷⁰:



Das in Diglyme lösliche Lithium-tetrakis(dihydrogenphosphido)-aluminat ergibt typische organische und anorganische Substitutionsreaktionen und kann verwendet werden, um PH_2 -Gruppen in Moleküle einzuführen. Die Hydrolyse der Verbindungen verläuft quantitativ nach der folgenden Gleichung:



Mit Äthyljodid wird  thylphosphin neben Phosphin gebildet.

10. Reaktionen mit Schwermetallionen

Schwermetallsalzlösungen reagieren mit Phosphin in vielen Fällen unter Bildung der normalen Phosphide. Auf diese Weise wurden z. B. Ag_3P , Au_3P , Hg_3P_2 , Pb_3P_2 und Cd_3P_2 dargestellt ^{256, 257}. Bei der Einwirkung von Phosphin auf Nickelsalzlösungen werden im allgemeinen Niederschläge mit wechselnder Zusammensetzung $\text{NiP}_{0,4}$ - NiP gebildet. Nur unter bestimmten Bedingungen können die Nickelphosphide Ni_5P_2 , Ni_2P und NiP isoliert werden ²⁵⁸.

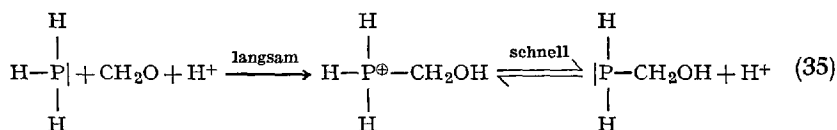
11. Reaktionen mit Aldehyden

a) Aliphatische Aldehyde

Reaktionen zwischen Phosphin und Aldehyden wurden schon frühzeitig von *Messinger* und *Engels* beobachtet ^{171, 172}. Beim Einleiten von Phosphin in ätherische Lösungen von Acetaldehyd, Propylaldehyd und Butylaldehyd in Gegenwart von Halogenwasserstoffen erhielten sie Tetrakis(hydroxyäthyl)-, Tetrakis(hydroxypropyl)- bzw. Tetrakis(hydroxybutyl)-phosphonium-halogenide. Tetrakis(hydroxyäthyl)-phosphoniumjodid war schon einige Jahre zuvor von *Girard* als Reaktionsprodukt von Phosphoniumjodid und Acetaldehyd isoliert worden ¹⁷³.

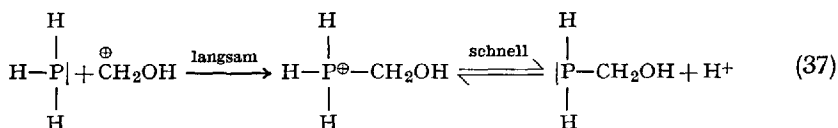
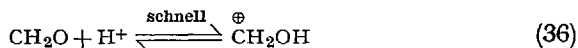
Größere Aufmerksamkeit fand die Reaktion jedoch erst, als 1921 *Hoffman* ¹⁷⁴⁻¹⁷⁶ durch Einleiten von Phosphin in eine warme, wäßrige, salzsaure Lösung von Formaldehyd das Tetrakis(hydroxymethyl)-phosphonium-chlorid herstellte, das beim Eindampfen der Reaktionslösung in Form farbloser Kristalle zurückbleibt.

Die kinetische Untersuchung der Reaktion zwischen Phosphin und Formaldehyd ergab, daß sie bezüglich des Phosphins und des Aldehyds erster Ordnung ist. Sie wird durch HCl katalysiert. Bei Chlorwasserstoffkonzentrationen von weniger als 0,2 mol/l ist die Reaktionsgeschwindigkeit dem HCl -Gehalt der Lösung proportional, bei höheren Konzentrationen wird sie vom HCl -Gehalt unabhängig ¹⁷⁷. Die gefundenen Abhängigkeiten lassen sich sowohl mit einem bimolekularen wie mit einem trimolekularen Mechanismus vereinbaren. Im letzten Fall muß die gleichzeitige Wechselwirkung zwischen einem Molekül Aldehyd und Phosphin und einem Proton angenommen werden:



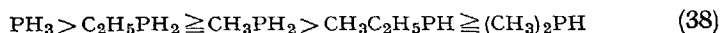
Das primär gebildete Hydroxymethyl-phosphonium-ion geht unter Abgabe eines Protons in das Monohydroxymethyl-phosphin über, das

in analoger Weise wie Phosphin selbst weiterreagiert, bis schließlich das quartäre Phosphonium-ion gebildet ist. Für den bimolekularen Reaktionsmechanismus ist als erste Stufe der Reaktion die Bildung eines Carboniumions aus dem Aldehydmolekül und einem Proton anzunehmen, das sich dann mit dem Phosphin umsetzt:



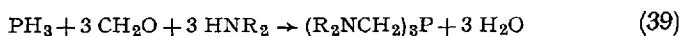
In Gegenwart von Schwermetallsalzen wie HgCl_2 , AgNO_3 oder PtCl_4 wird die Umsetzung zwischen Phosphin und Formaldehyd auch schon durch Säuren, die schwächer als die Salzsäure sind, katalysiert, so daß auf diese Weise direkt die Phosphoniumacetate, -oxalate, -laktate oder -fluoride gewonnen werden können. Nach Untersuchungen *Ravers* ¹⁷⁸⁻¹⁸⁰ setzt sich Phosphin sogar in Abwesenheit von Säuren mit Formaldehyd um, wenn Metallsalze wie HgCl_2 , NiCl_2 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, PtCl_4 oder fein verteilte Metalle in katalytischen Mengen zugegen sind ^{310,323}. Es entsteht dabei Tetrakis(hydroxymethyl)-phosphonium-hydroxid.

Daß der nucleophile Charakter des Phosphoratoms für die Reaktionsgeschwindigkeit entscheidend ist, wurde durch die Umsetzung substituierter Phosphine mit Formaldehyd gezeigt. Die Aktivierungsenergie nimmt in der Reihe



ab ¹⁸⁰. Fluorhaltige Substituenten setzen andererseits die Elektronendonorfähigkeit des Phosphoratoms herab.

1,1,2,2-Tetrafluoräthylphosphin reagiert mit CH_2O nur noch in Gegenwart von Salzsäure zu $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ [Kp (0,18 mm Hg) 100–110° C unter Zersetzung]. Die entsprechende Phosphoniumverbindung wird nicht mehr gebildet ¹⁸¹. In Gegenwart von sekundären Aminen reagiert Phosphin mit wäßriger Formaldehydlösung in guter Ausbeute zu Tris-dialkylaminomethylphosphin ¹⁸²:

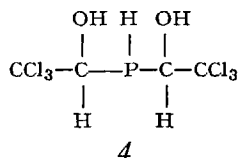


Sekundäre Phosphine vom Typ $(\text{CHCl}_2\text{CHOH})_2\text{PH}$, $(\text{CCl}_3\text{CHOH})_2\text{PH}$ oder $(\text{CH}_3\text{CHClCCl}_2\text{CHOH})_2\text{PH}$ entstehen durch Umsetzung von Phosphin

mit den entsprechenden Aldehyden in Tetrahydrofuran als Reaktionsmedium und in Gegenwart von HCl ^{183,184}.

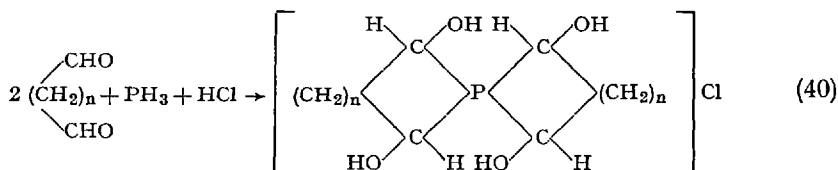
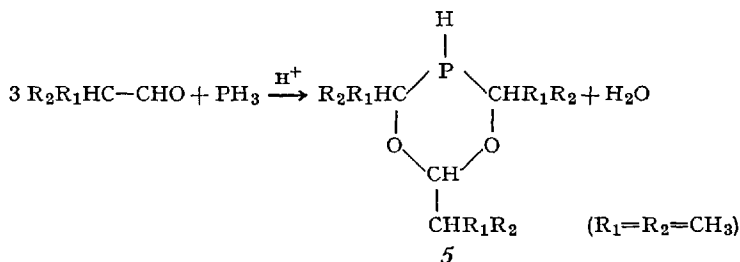
Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wurden aus PH_3 durch Reaktion mit verschiedenen aliphatischen Aldehyden Tetrakis(1-hydroxyalkyl)-phosphonium-Salze hergestellt ¹⁸⁵.

Chloralhydrat und Chloralalkoholate bilden mit Phosphin in Gegenwart von HCl die schon von *Girard* ¹⁸⁴) aus Chloralhydrat und Phosphoniumjodid dargestellte und beschriebene Verbindung ⁴ ³³³)



in Form des Monohydrats.

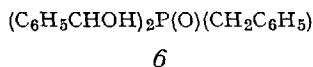
Einen anderen Reaktionsverlauf nimmt die Umsetzung von Phosphin mit α -verzweigten Aldehyden. Sie führt zu sekundären Phosphinen, die Heterocyclen vom folgenden Typ 5 darstellen, und die stabile Verbindungen sind ¹⁸⁶). Mit geeigneten Dialdehyden werden spirocyclische Phosphoniumsalze gebildet ^{186,187}), die auf anderen Wegen nur schwer zugänglich sind ¹⁸⁸):



b) Aromatische Aldehyde

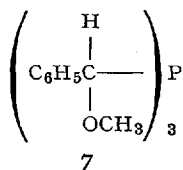
Wie oben erwähnt, wurden die ersten Umsetzungen von Phosphin mit aromatischen Aldehyden schon von *Messinger* und *Engels* ^{171,172}) durchgeführt, wenn auch die Natur der Reaktionsprodukte erst in den letzten Jahren aufgeklärt werden konnte.

Leitet man Phosphin in eine mit HCl gesättigte ätherische Lösung von Benzaldehyd ein, so bildet sich ein im Reaktionsmedium fast unlöslicher, farbloser, kristalliner Körper, bei dem es sich nach Aussage des Infrarotspektrums, in dem die für P=O-Gruppierungen in tertiären Phosphinoxiden charakteristische Absorptionsbande bei 1145 cm^{-1} auftritt, und im Einklang mit seinem chemischen Verhalten um Benzyl-bis-(α -hydroxybenzyl)-phosphinoxid, 6, handelt ¹⁸⁹⁾:



p-Tolualdehyd und p-Chlorbenzaldehyd liefern bei der Umsetzung mit Phosphin in analoger Weise die entsprechenden Phosphinoxide ¹⁸⁹⁾.

Wählt man als Reaktionsmedium für die Umsetzung zwischen Phosphin und Benzaldehyd jedoch Methanol, so entsteht Tris-(α -methoxybenzyl)-phosphin, 7, ¹⁹⁰⁾:

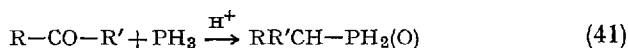


Die Verwendung von Äthanol oder Isopropanol als Lösungsmittel führt zu Tris(α -äthoxybenzyl)- und Tris(α -isopropoxybenzyl)phosphin mit Ausbeuten bis zu 85% ¹⁹⁰⁾.

Reaktionskinetische Untersuchungen zu den hier diskutierten Umsetzungen wurden von *Ettel* und *Horak* durchgeführt ¹⁹⁰⁾.

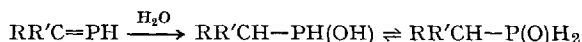
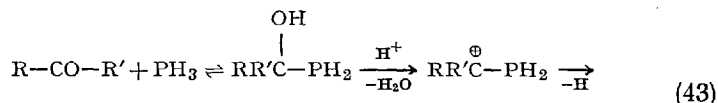
12. Reaktionen mit Ketonen

Einfache Ketone reagieren in stark saurem Medium mit PH_3 unter Bildung von primären Phosphinoxiden und 1-Hydroxyalkyl-sek. Phosphinoxiden ¹⁹¹⁻¹⁹³⁾.



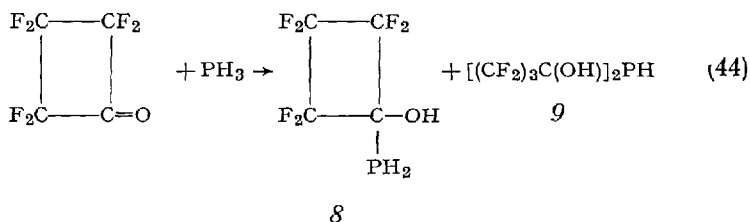
Das Mengenverhältnis, in dem primäre und sekundäre Phosphinoxide gebildet werden, ist im wesentlichen durch sterische Effekte bestimmt.

Buckler und *Epstein* haben den folgenden Reaktionsweg für die Bildung der primären Phosphinoxide vorgeschlagen ^{192,193}:

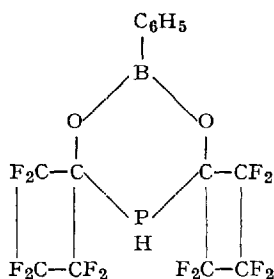


Der erste Schritt entspricht der normalen Carbonyladdition, wie sie auch bei aliphatischen Aldehyden beobachtet wird, wenn auch hier das Gleichgewicht weniger weit nach rechts verschoben ist. Für den nächsten Schritt, die Bildung des Carboniumions, ist ein sehr stark saures Medium erforderlich. Tatsächlich reagiert PH_3 beispielsweise mit Aceton nur in Lösungen, die mehr als 8-molar an Salzsäure sind ¹⁹²). Als dritter Schritt wird aus Analogiegründen die unserer Ansicht nach jedoch unwahrscheinliche Ausbildung einer Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Phosphor angenommen, dem schließlich die Anlagerung von Wasser und die tautomere Umlagerung zum primären Phosphin folgt.

Eines der in bezug auf PH_3 reaktionsfreudigsten Ketone, das Hexafluorocyclobutanon, liefert mit Phosphin keine Phosphinoxide, sondern primäre und sekundäre 1-Hydroxyhexafluoro-cyclobutylphosphine ¹⁹⁴:

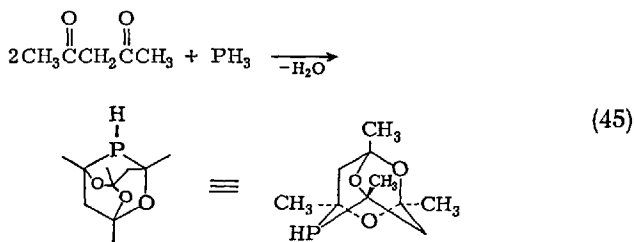


Das Verhältnis, in dem das primäre und sekundäre Phosphin gebildet werden, hängt vom Molverhältnis der Reaktionspartner ab. Ein Überschuß von Phosphin führt vornehmlich zu 8, während ein Überschuß an Keton in fast quantitativer Ausbeute 9 liefert. Die beiden Phosphine 8 und 9 sind gegen Hydrolyse sehr stabil, werden an der Luft jedoch zu öligen Produkten oxidiert. Das sekundäre Phosphin 9 bildet mit Diäthylphenylboronat den Ester 10 in hoher Ausbeute ¹⁹⁴:



10

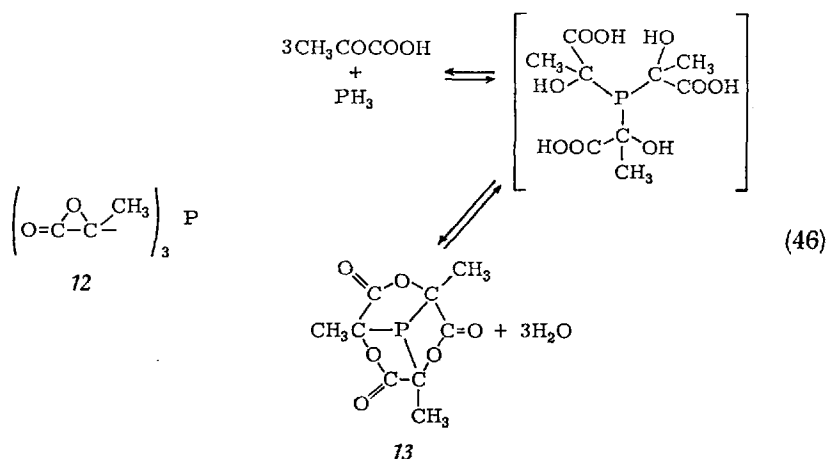
Ähnlich leicht wie Ketone reagieren auch Diketone in wäßrigem, stark salzsaurem Medium mit Phosphin ¹⁹⁵⁾. 2,4-Pentadion liefert hierbei mit guten Ausbeuten eine farblose, kristalline Substanz mit der Bruttozusammensetzung $C_{10}H_{17}O_3P$, der die Autoren aufgrund spektroskopischer Untersuchungen und aufgrund ihres chemischen Verhaltens die Struktur 11 zuschreiben.



11

Ähnliche Verbindungen entstehen bei Reaktionen zwischen verschiedenen primären Phosphinen und 2,4-Pentadion.

Für das Produkt der Umsetzung zwischen Brenztraubensäure, einer α -Ketosäure, und Phosphin, die beim Einleiten eines Stromes von PH_3 und HCl in eine ätherische Lösung von Brenztraubensäure abläuft, und das die Zusammensetzung $C_9H_9O_6P$ hat, war ursprünglich die Struktur 12 vorgeschlagen worden ^{171,172)}. Infrarot- und Kernresonanzdaten lassen sich jedoch nur mit der neuerdings von Buckler angenommenen Struktur 13 interpretieren, die auch das chemische Verhalten der Verbindung erklären kann ¹⁸⁹⁾. Für die Bildung der Verbindung 13 kann eine normale Carbonyladdition mit anschließender Cyclisierung unter Wasserabspaltung angenommen werden:



13. Reaktionen mit Olefinen

Die Anlagerung von Phosphin an Olefine stellt heute eine allgemein anwendbare Methode für die Synthese von Organophosphinen dar. Die Reaktion wurde erstmals von *Stiles, Rust* und *Vaughan* systematisch studiert ¹⁹⁶⁾. Sie wird durch organische Peroxide, wie z.B. Di-*t*-butylperoxid, α, α' -Azobisisobutyronitril ¹⁹⁷⁾ oder andere Lieferanten freier Radikale, oder durch Belichtung der Reaktionsmischung mit ultravioletter Strahlung oder Röntgenstrahlung ¹⁹⁷⁾ eingeleitet. Die nach der Gl. (47)

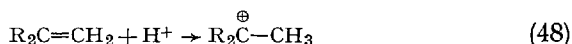


gebildeten PH_2 -Radikale reagieren dann mit dem Olefin, wobei immer wieder PH_2 -Radikale nachgebildet werden.

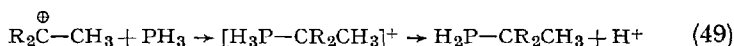
Bei Umsetzungen von Phosphin mit 1-Buten, Cyclohexen, Allylalkohol, Allylamin und Allylchlorid zu entsprechenden primären, sekundären und tertiären Organophosphinen wurden Ausbeuten von 2–67% erzielt. Die Reaktion zwischen Phosphin und 1-Buten wird u.a. für die industrielle Erzeugung von Tributylphosphin benützt ¹⁹⁸⁾.

Die Anlagerung von Phosphin an Olefine wird durch saure ¹⁹⁹⁾ und basische ²⁰⁰⁾ Katalysatoren beschleunigt. Unter dem Einfluß nicht-oxidierender Säuren bzw. Lewis-Säuren, wie z.B. Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Trifluoressigsäure oder Bortrifluorid ²⁰¹⁾ wird Phosphin unter einem Druck von 20–40 at und bei Temperaturen von 30–

60° rasch an Olefine addiert. Es wird angenommen, daß die Reaktion über primär gebildete Carboniumionen verläuft,

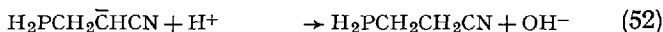
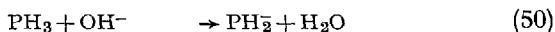


die dann ihrerseits mit dem Phosphin zu einem Monoalkyl-Phosphoniumsalz weiterreagieren. Dieses geht schließlich unter Abspaltung eines Protons in das entsprechende Phosphin über:

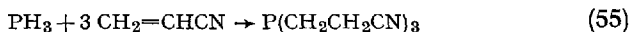


Diese Ansicht wird dadurch gestützt, daß tertiäre Phosphine unter analogen Bedingungen besonders leicht reagieren.

Bei der Katalyse der Umsetzung durch starke Basen wird dagegen angenommen, daß die Reaktion trotz des extrem schwachen Säurecharakters des Phosphins formal dem Michael-Mechanismus folgt, d.h. in der Reihenfolge der Gl. (50), (51) und (52) abläuft ²⁰²⁾



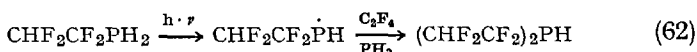
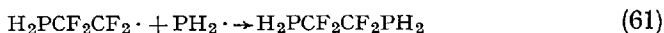
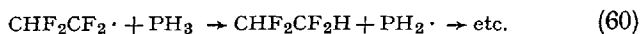
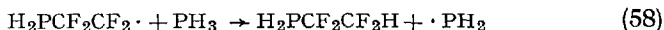
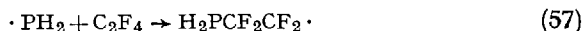
Unter Verwendung basischer Katalysatoren lassen sich beispielsweise Phosphin und Phenylphosphin cyanoäthylieren. Die Umsetzung zwischen Acrylnitril und Phosphin findet bei Zimmertemperatur in Gegenwart von wäßriger Kalilauge statt und führt nach den Reaktionsbedingungen zu primärem, sekundärem und tertiärem 2-Cyanoäthylphosphin ²⁰⁰⁾:



Anstelle von Kaliumhydroxid können auch eine starke organische Base oder ein geeigneter Ionenaustauscher wie z.B. Dowex-2 benützt werden.

Einer sehr gründlichen Untersuchung unterzogen *Haszeldine* u. Mitarb. die Reaktion zwischen Phosphin und Polyfluorolefinen ^{203,204)}. Sie führt, eingeleitet durch UV-Bestrahlung ^{203,204)}, oder auch bei höheren Temperaturen in zugeschmolzenen Röhren ^{205,206)}, zu primären und sekundären Polyfluoralkylphosphinen. 1,1,2,2-Tetrafluoräthylen bildet beispielsweise in 86%iger Ausbeute 1,1,2,2-Tetrafluoräthylphosphin. Da-

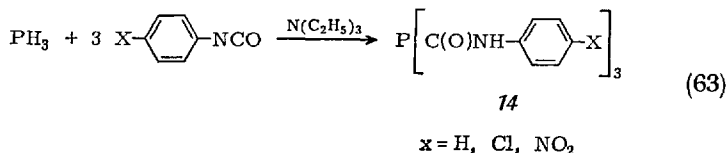
neben enthält das Reaktionsprodukt auch Tetrafluoräthylendiphosphin, während die Umsetzung von Äthylen mit Phosphin kein Äthylen-diphosphin bildet. Aus den Bedingungen, unter denen die Reaktion abläuft, und dem Charakter der Endprodukte läßt sich auf den durch die folgenden Gleichungen beschriebenen Mechanismus schließen ²⁰³⁾:



Eine äquimolare Mischung von Chlortrifluoräthylen und Phosphin ergibt im UV-Licht mit 91% Ausbeute Chlortrifluoräthylphosphin, $\text{ClCHFCF}_2\text{PH}_2$, d.h. der Angriff des Phosphins erfolgt an der CF_2 -Gruppe, wie dies auch von anderen Radikalen bekannt ist ²⁰³⁾. Dagegen ergibt 1,1-Difluoräthylen mit Phosphin als Hauptprodukt $\text{CHF}_2\text{—CH}_2\text{PH}_2$ neben sekundärem Phosphin $(\text{CHF}_2\text{CH}_2)_2\text{PH}$, d.h. hier erfolgt der Angriff ausschließlich an der CH_2 -Gruppe des 1,1-Difluoräthylens. FCIC=CFCl reagiert merkwürdigerweise praktisch nicht mit Phosphin. Die photochemische Reaktion von Phosphin mit Trifluoräthylen führt schließlich zu $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{PH}_2$ und $\text{CF}_3\text{CF}(\text{PH}_2)\text{CHF}_2$ in einem Verhältnis von 85:15.

14. Reaktionen mit Isocyanaten

Mit Arylisocyanaten reagiert Phosphin unter Bildung von Tri-carbamoylphosphinen **14** ^{207,208)}:



Die Ausbeuten der bei Zimmertemperatur unter einem Druck von 2–4 at. Druck verlaufenden Umsetzungen nehmen mit steigender Elektronegativität von X zu und betragen bei Phenylisocyanat **13**, bei p-

Chlor-Phenylisocyanat 55 und bei p-Nitro-Phenylisocyanat 100%. Primäre und sekundäre Carbamoylphosphine ließen sich nicht isolieren, auch nicht, wenn äquimolare Mengen von Phosphin und Isocyanat eingesetzt wurden. Ihre intermediäre Bildung ist zwar wahrscheinlich, doch sind sie offenbar gegenüber den Isocyanaten sehr viel reaktiver als Phosphin selbst. So reagiert Phosphin auch nicht mit freier Cyansäure, während primäre und sekundäre Phosphine sich mit Cyansäure in analoger Weise wie die Isocyanate zu den entsprechenden Carbamoylphosphinen umsetzen ²⁰⁹). Ohne Erfolg blieben Versuche, Phosphin mit Phenylisothiocyanat zur Reaktion zu bringen ²¹⁰).

15. Reaktionen mit aromatischen Säurechloriden

Aromatische Säurechloride reagieren in absolutem Pyridin bei 50° C mit Phosphin unter Bildung von Mono-, Di- und Triacylphosphinen. Aus PH_3 und Benzoylchlorid wurde beispielsweise Tribenzoylphosphin erhalten, dessen gelbe Kristalle gegenüber Wasser und verdünnten Säuren beständig sind, das jedoch durch Alkali zu PH_3 und Alkalibenzoat hydrolysiert wird ^{217,218}).

16. Reaktionen mit Trimethylindium

Wird Phosphin bei 0–23° durch eine benzolische Lösung von Trimethylindium geleitet, so bildet sich in exothermer Reaktion ein hellgelber Niederschlag, bei dem es sich wahrscheinlich um $[\text{CH}_3\text{In} \cdot \text{PH}]_n$ handelt und der in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich und an der Luft selbstentzündlich ist.

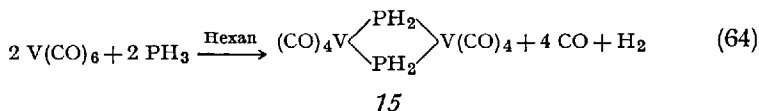
Mit Wasser tritt Zersetzung zu Methan und Phosphin ein. Bei Temperaturen von 100–120° C zerfällt der Stoff manchmal unter Verpuffen oder Explosion. Beim Erhitzen auf 250–270° C bleibt Indiumphosphid zurück ²¹²).

In flüssigem Phosphin ist Trimethylindium leicht löslich. Vermutlich wird bei –123° C ein 1:1-Addukt, $(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{PH}_3$, gebildet. Oberhalb dieser Temperatur, ab etwa –112° C, zersetzt sich dieses zu $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ und Phosphin. Bei noch höheren Temperaturen, etwa oberhalb –78° C, tritt unter Entwicklung von Methan Kondensation der monomeren Moleküle ein. Das dabei gebildete Polymere mit der Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{In} \cdot \text{PH}$ ist bis etwa 95° C stabil und zersetzt sich bei höheren Temperaturen zu CH_4 und InP ²¹³).

17. Phosphin als Ligand in Koordinationsverbindungen

Mit Vanadinhexacarbonyl bildet PH_3 in Hexan bei Zimmertemperatur eine tiefblaugrüne Lösung von $\text{V}(\text{CO})_4\text{PH}_2$ ²¹¹). Die Molekulargewichts-

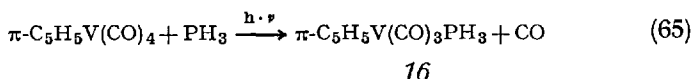
bestimmung der in benzolischer Lösung diamagnetischen Verbindung ergab das doppelte Formelgewicht. Danach handelt es sich offenbar um einen zweikernigen Komplex. Nach dem Infrarot-Spektrum ist zu schließen, daß PH_2 -Brücken mit σ -Bindungen zwischen Vanadin und Phosphor vorliegen:



Di- μ -phosphino-bis(tetracarbonylvanadin), 15, ist in Hexan, Benzol und Methylenchlorid sehr gut löslich und in einer Stickstoffatmosphäre haltbar.

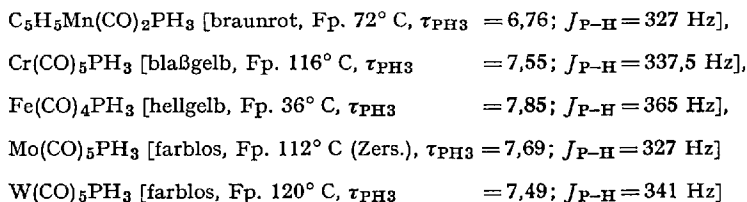
Entsprechende zweikernige Komplexe bilden auch Mono- und Diphenylphosphin mit Vanadinhexacarbonyl.

Während bei der gerade beschriebenen Umsetzung nur die zweikernige Verbindung 15 entsteht, gelang *E. O. Fischer* u. Mitarb.³³⁵⁾ in jüngster Zeit auch der Einbau von Phosphin als einzähnigem Liganden in Carbonyl-Verbindungen. Bei mehrstündiger UV-Bestrahlung einer Lösung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ in Tetrahydrofuran oder Benzol unter Phosphinatmosphäre entsteht nach der Reaktions-Gl. (65) Tricarbonylcyclopentadienyl-phosphin-vanadin(I), $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{PH}_3$ (16):



Die chemische Verschiebung des durch den Phosphin-Liganden verursachten Dubletts im ^1H -NMR-Spektrum beträgt $\tau = 6,81$, die Kopplungskonstante $J_{\text{P-H}} = 324 \text{ Hz}$.

Auf analoge Weise konnten auch die Verbindungen

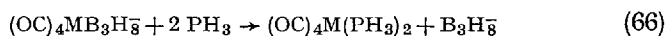


gewonnen werden.

Auch im Bromo-mangan-pentacarbonyl vermag Phosphin eine Carbonylgruppe zu verdrängen ³³⁶). Die Verbindung $\text{BrMn}(\text{CO})_4\text{PH}_3$ zeigt im ^1H -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von $\tau = 6,58$ und eine Kopplungskonstante $J_{\text{P-H}} = 355$ Hz.

Auf ähnliche Weise wie CO läßt sich auch PF_3 als Ligand in Koordinationsverbindungen teilweise durch PH_3 verdrängen ³³⁷). $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{PH}_3$ entsteht als hellgelbe, sublimierbare Verbindung (Fp. 25°C), wenn ein Gemisch aus $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ und PH_3 dem Sonnenlicht oder der UV-Strahlung einer Quecksilberlampe ausgesetzt oder $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$ mit PH_3 umgesetzt wird. Das ^1H -NMR-Spektrum der flüssigen Substanz zeigt ein von der PH_3 -Gruppe herrührendes Doppelquartett bei $\tau = 6,12$ ($J_{\text{P-H}} = 352$ Hz und $J_{\text{F}_3\text{P-H}} = 17,6$ Hz) und ein breites von dem an Cobalt gebundenen Wasserstoffatom stammendes Signal bei $\tau = 24,4$. Das Wasserstoffatom und die PH_3 -Gruppe besetzen wahrscheinlich die axialen Positionen, die drei PF_3 -Gruppen die äquatorialen Positionen der trigonalen Bipyramide.

Die Einführung zweier Phosphinliganden in eine Carbonyl-Verbindung beschreiben *Klanberg* und *Muetterties* ³³⁶). In Tetrahydrofuran reagieren die Octahydro-triborotetracarboxyl-Metallat-Anionen (17), wobei $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ oder W sein kann, mit Phosphin zu sublimierbaren, an der Luft stabilen Bis(phosphino)-metall-tetracarboxylen (18):



17

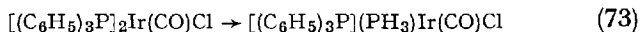
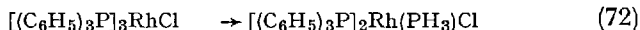
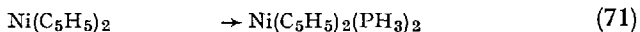
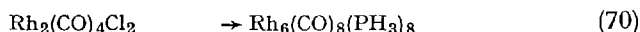
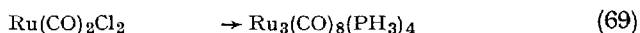
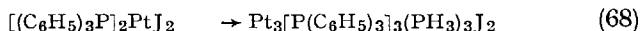
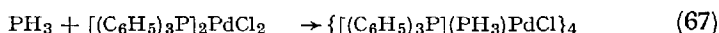
18

 $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$

Die chemischen Verschiebungen in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der Molybdän- und Wolfram-Verbindungen betragen $\tau = 6,31$ und $5,98$, $\delta_{\text{P}} = 155$ und 175 ppm (bezogen auf H_3PO_4). Die Kopplungskonstanten sind $J_{\text{P-H}} = 324$ und 338 Hz.

In allerjüngster Zeit ist auch eine Verbindung bekannt geworden, in der drei PH_3 -Liganden an ein Zentralatom gebunden sind. Phosphin reagiert mit Tricarbonyl-hexamethylborazinchrom(O), $[\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6]\text{Cr}(\text{CO})_3$ in Cyclohexan bei Zimmertemperatur rasch und quantitativ zu oktaedrisch gebautem, cis-konfiguriertem Tricarbonyltris(phosphin)chrom(O) ³⁴⁰).

Die Struktur einer Reihe anderer Koordinationsverbindungen mit PH_3 als Liganden, deren Bildung von *Klanberg* und *Muetterties* ³³⁶) durch die folgenden Gl. (67–73) beschrieben wird, ist noch nicht im einzelnen bekannt.



Die Autoren heben besonders die Leichtigkeit hervor, mit der bei diesen Umsetzungen offenbar Metall-Cluster gebildet werden.

V. Literatur

- 1) *Gengembre, P.*: Hist. Mém. Acad. Roy. Soc. 10, 651 (1785).
- 2) — Chem. Ann. Crell 1789, I, 450.
- 3) *Kirwan, R.*: Phil. Trans. Royal Soc. (London) 76, 11 (1786).
- 4) *Gay-Lussac, L. J.*, et *L. J. Thénard*: Rech. Phys.-Chim. 1, 184 (1811).
- 5) *Davy, H.*: Schweiggers J. Chem. Phys. 7, 473 (1811); 7, 494 (1813).
- 6) *Rossini, F. D.*, *D. D. Wagman*, *W. H. Evans*, *S. Levine*, and *I. Jaffé*: Natl. Bur. Std. (U.S.), Circ. Nr. 500,571 (1952).
- 7) *Clusius, K.*, u. *A. Frank*: Z. Physik. Chem. B 34, 405 (1936).
- 8) *Stephenson, C. C.*, and *W. F. Giauque*: J. Chem. Phys. 5, 149 (1937).
- 9) *Clusius, K.*, u. *K. Weigand*: Z. Physik. Chem. B 46, 1 (1940).
- 10) *Hardin, A. H.*, and *K. B. Harvey*: Can. J. Chem. 42, 84 (1964).
- 11) *Ritchie, M.*: Proc. Soc. (London) A 128, 551 (1930).
- 12) *Moles, E.*: Bull. Soc. Chim. Belgique 62, 67 (1953).
- 13) *Natta, G.*, e *E. Casazza*: Gazz. Chim. Ital. 60, 851 (1930).
- 14) *Ter Gazarin, G.*: J. Chim. Phys. 7, 337 (1909), 9, 101 (1911); Compt. Rend. 148, 1397.
- 15) *Stock, A.*, *F. Henning* u. *E. Kuss*: Ber. Deut. Chem. Ges. 54 B, 1119 (1921).
- 16) *Skinner, S.*: Proc. Roy. Soc. (London) 42, 283 (1887).
- 17) *Frank, A.*, u. *K. Clusius*: Z. Physik. Chem. B 42, 395 (1939).
- 18) *Herzberg, G.*: The Structure of Diatomic Molecules. New York: Van Nostrand 1950.
- 19) *McConaghie, V. M.*: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 34, 455 (1948).
- 20) —, and *H. H. Nielsen*: J. Chem. Phys. 21, 1836 (1953).
- 21) *Nielsen, H. H.*: J. Chem. Phys. 20, 759 (1952).
- 22) *Weston, R. E.*, and *M. H. Sirvetz*: J. Chem. Phys. 20, 1820 (1952).
- 23) *Morse, P. M.*, u. *E. C. G. Stückelberg*: Helv. Phys. Acta 4, 337 (1931).
- 24) *Sundaram, S.*, *F. Suszek*, and *F. F. Cleveland*: J. Chem. Phys. 32, 251 (1960).
- 25) *Siebert, H.*: Z. Anorg. Allgem. Chem. 274, 24 (1953).
- 26) *Yost, M.*, and *T. F. Anderson*: J. Chem. Phys. 2, 624 (1934).
- 27) *Burrus, C. A.*, *A. Jacke*, and *W. Gordy*: Phys. Rev. 95, 706 (1954).
- 28) *Loomis, C. C.*, and *M. W. P. Strandberg*: Phys. Rev. 81, 798 (1951).

- 29) *Sirvetz, M. H., and R. E. Weston*: J. Chem. Phys. 21, 898 (1953).
- 30) *Van Wazer, J. R., C. F. Callis, J. N. Shoolery, and R. C. Jones*: J. Am. Chem. Soc. 78, 5715 (1956).
- 31) *Bartell, L. S.*: J. Chem. Phys. 32, 832 (1960).
- 32) —, and *L. O. Brockway*: J. Chem. Phys. 32, 512 (1960).
- 33) —, and *R. C. Hirst*: J. Chem. Phys. 31, 449 (1959).
- 34) *Kuchitsu, K.*: J. Mol. Spectry. 7, 399 (1961).
- 35) *Lippincott, E. R., and M. O. Dayhoff*: Spectrochim. Acta 16, 807 (1960).
- 36) *Moccia, R.*: J. Chem. Phys. 37, 910 (1962).
- 37) *Kojima, T., E. L. Breig, and C. C. Lin*: J. Chem. Phys. 35, 2139 (1960).
- 38) *Pratt, L., and R. E. Richards*: Trans. Faraday Soc. 50, 670 (1954).
- 39) *Van Wazer, J. R.*: Phosphorus and its Compounds, Vol. I. New York: Interscience Publ. 1958.
- 40) *Cottrell, T. L.*: The Strength of Chemical Bonds, S. 271. London: Butterworth's 1958.
- 41) *Banyard, K. E., and R. B. Hake*: J. Chem. Phys. 43, 2684 (1965).
- 42) *Burrus, C. A.*: J. Chem. Phys. 28, 427 (1958).
- 43) *Weaver, J. R., and R. W. Parry*: Inorg. Chem. 5, 718 (1966).
- 44) *Gibbs, J. H.*: J. Phys. Chem. 59, 644 (1955).
- 45) — *J. Chem. Phys.* 22, 1460 (1954).
- 46) *Wilmshurst, J. K.*: J. Chem. Phys. 33, 813 (1960).
- 47) *Van Wazer, J. R.*: J. Am. Chem. Soc. 78, 5709 (1956).
- 48) *Paddock, N. L.*: Structure and Reactions in Phosphorus Chemistry, The Royal Institute of Chemistry, Lecture Serie 1962, Nr. 2, S. 4.
- 49) *Lynden-Bell, R. M.*: Trans. Faraday Soc. 57, 888 (1961).
- 50) *Gillespie, R. J.*: J. Am. Chem. Soc. 82, 5978 (1960).
- 51) *Mulliken, R. S.*: J. Am. Chem. Soc. 77, 887 (1955).
- 52) *Hutchinson, D. A.*: Can. J. Chem. 44, 2711 (1966).
- 53) *Fung, L. W., and E. F. Barker*: Phys. Rev. 45, 238 (1934).
- 54) *Howard, J. B.*: J. Chem. Phys. 3, 207 (1935).
- 55) *Lee, E., and C. K. Wu*: Trans. Faraday Soc. 35, 1366 (1939).
- 56) *McKean, D. C., and P. N. Schatz*: J. Chem. Phys. 24, 316 (1956).
- 57) *Melville, H. W.*: Nature 129, 546 (1932).
- 58) *Cheesman, G. H., and H. J. Emeléus*: J. Chem. Soc. 1932, 2847.
- 59) *Mayor, L., A. D. Walsh, and P. Warsop*: J. Mol. Spectry. 10, 320 (1963).
- 60) *Halmann, M.*: J. Chem. Soc. 1963, 2853.
- 61) *Stevenson, D. P., G. M. Coppinger, and J. W. Forbes*: J. Am. Chem. Soc. 83, 4350 (1961).
- 62) *Walsh, A. D., and P. A. Warsop*: Adv. Mol. Spectry. 2, 582 (1962).
- 63) *Wada, Y., and R. W. Kiser*: Inorg. Chem. 3, 174 (1964).
- 64) *Neuert, H., u. H. Clasen*: Z. Naturforsch. 7a, 410 (1952).
- 65) *Saalfeld, F. E., and H. J. Svec*: Inorg. Chem. 2, 46 (1963).
- 66) — — *Inorg. Nucl. Chem.* 18, 98 (1961).
- 67) *Watanabe, K.*: J. Chem. Phys. 26, 542, 1773 (1957).
- 68) *Frost, D. C., and C. A. McDowell*: Can. J. Chem. 36, 39 (1958).
- 69) *Varsel, C. J., F. A. Morrell, F. E. Resnik, and W. A. Powell*: Anal. Chem. 32, 182 (1960).
- 70) *Dibeler, V. H., J. L. Franklin, and R. M. Reese*: J. Am. Chem. Soc. 81, 68 (1959).
- 71) *Kley, D., u. K. H. Welge*: Z. Naturforsch. 20a, 124 (1965).
- 72) *Norrish, R. G. W., and G. A. Oldershaw*: Proc. Roy. Soc. (London) A 262, 1 (1961).
- 73) *Weston, R. E.*: J. Am. Chem. Soc. 76, 1027 (1954).

- 74) —, and J. Bigeleisen: J. Am. Chem. Soc. 76, 3074 (1954).
- 75) Sheldrick, G. M.: Trans. Faraday Soc. 1967, 1077.
- 76) Wendlandt, W.: Science 122, 831 (1955).
- 77) Waddington, F. C.: Trans. Faraday Soc. 61, 2652 (1965).
- 78) Sheldon, J. C., and S. Y. Tyree: J. Am. Chem. Soc. 80, 2117 (1958).
- 79) Thomson, T.: Ann. Phil. Thomson [2], 8, 87 (1816).
- 80) Pearson, G.: Phil. Trans. Roy. Soc. (London) 1792, 289.
- 81) Thénard, P.: Compt. Rend. 18, 652 (1844); 19, 313 (1844); Ann. Chim. Phys. [3], 14, 5 (1845).
- 82) Moissan, H.: Compt. Rend. 128, 787 (1899).
- 83) Dalton, J.: Ann. Phil. Thomson [2], 11, 7 (1818).
- 84) Schwarz, H.: Dinglers Polytech. J. 191, 396 (1869).
- 85) Brandstätter, F.: Z. Phys. Chem. Unterricht 11, 65 (1898).
- 86) Lüpke, R.: Z. Phys. Chem. Unterricht 3, 280 (1890).
- 87) Saalfeld, F. E., and H. J. Svec: IS-386, 68 (1961); C.A. 57, 236 (1962).
- 88) Fonzes-Diacon, H.: Compt. Rend. 130, 1314 (1900).
- 89) Quesnel, G.: Compt. Rend. 253, 1450 (1961).
- 90) Bodroux, F.: Bull. Soc. Chim. France [3], 27, 568 (1902).
- 91) Kuznetsov, E. V., R. K. Valetdinov u. P. M. Zavlina: USSR Pat. 125 551 (1960).
- 92) —, T. Ya. Roitburd, u. L. B. Zakharova: Tr. Kazakhsk. Khim.-Tekhnol. Inst. 1960, 20; C.A. 58, 547 (1963).
- 93) Pass, F., E. Steininger, u. H. Zorn: Monatsh. Chem. 93, 230 (1962).
- 94) Baudler, M., H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel, u. J. Dobbers: Naturwissenschaften 53, 106 (1966).
- 95) Fluck, E., u. V. Novobilsky: unveröffentlicht.
- 96) Landolt, H.: Liebigs Ann. Chem. 116, 193 (1860).
- 97) Matignon, C.: Compt. Rend. 130, 1391 (1900).
- 98) Moser, L., u. A. Brukl: Z. Anorg. Allgem. Chem. 121, 73 (1922).
- 99) White, W. E., and A. H. Bushey: J. Am. Chem. Soc. 66, 1666 (1944).
- 100) Montignie, E.: Bull. Soc. Chim. France 1946, 276.
- 101) Dumas, J. B. A.: Ann. Chim. Phys. [2], 31, 113 (1826).
- 102) Rose, H.: Ann. Physik [2], 24, 109, 295 (1832); 32, 467 (1834).
- 103) Weyl, T.: Ber. Deut. Chem. Ges. 39, 1307 (1906).
- 104) Commaille, A.: J. Pharm. [2], 8, 321 (1868).
- 105) Hofmann, A. W.: Ber. Deut. Chem. Ges. 4, 200 (1871).
- 106) Wartik, T., and E. F. Apple: J. Am. Chem. Soc. 80, 6155 (1958).
- 107) Rose, H.: Ann. Physik [2], 8, 191 (1826); 24, 109 (1832).
- 108) Martin, D. R., and R. E. Dial: J. Am. Chem. Soc. 72, 852 (1950).
- 109) Houton de la Billardière, J. J.: Ann. Chim. Phys. 6, 304 (1817).
- 110) Lepsius, B.: Ber. Deut. Chem. Ges. 23, 1642 (1890).
- 111) Rammelsberg, C.: Ber. Deut. Chem. Ges. 6, 88 (1873).
- 112) Messinger, J., u. C. Engels: Ber. Deut. Chem. Ges. 21, 326 (1888).
- 113) Stock, A., F. Henning u. E. Kuss: Ber. Deut. Chem. Ges. 54 B, 1119 (1921).
- 114) Robertson, R., J. J. Fox, and E. S. Hiscocks: Proc. Roy. Soc. (London) A 120, 149 (1928).
- 115) Paddock, N. L.: Nature 167, 1070 (1951).
- 116) Gunn, S. R., and L. G. Green: J. Phys. Chem. 65, 779 (1961).
- 117) Wiberg, E., u. G. Müller-Schiedmayer: Chem. Ber. 92, 2372 (1959).
- 118) Niederl. Pat.-Anm. 6 504 634 (1965); C.A. 64, 13803 (1966).
- 119) Palmer, M. G.: Brit. Pat. 943 281 (1963); C.A. 60, 6524 (1964).
- 120) Baudler, M., u. D. Schellenberg: Z. Anorg. Allgem. Chem. 340, 113 (1965).
- 121) Matignon, C., et R. Trannoy: Compt. Rend 148, 167 (1909).

- 122) Royen, P., u. K. Hill: Z. Anorg. Allgem. Chem. 229, 112 (1936).
- 123) Addison, W. E., and J. Plummer: Chem. Ind. (London) 1961, 935.
- 124) Joannis, A.: Ann. Chim. Phys. [8], 7, 101 (1906).
- 125) — Compt. Rend. 119, 557 (1894).
- 126) Royen, P., W. Zschaage u. A. Wutschel: Angew. Chem. 67, 75 (1955).
- 127) Knunyants, I. L., u. R. N. Sterlin: Dokl. Akad. Nauk SSSR 56, 49 (1947); C. A. 42, 519 (1948).
- 128) Wagner, R. I., and A. B. Burg: J. Am. Chem. Soc. 75, 3869 (1953).
- 129) Legoux, C.: Compt. Rend. 207, 634 (1938).
- 130) Teach, E. G., and A. J. Leffler: USP 2964379.
- 131) Albers, H., u. W. Schuler: Ber. Deut. Chem. Ges. 76, 23 (1943).
- 132) Bergerhoff, G., and E. Schultze-Rhonhof: Acta Cryst. 15, 420 (1962).
- 133) Knoll, F., u. G. Bergerhoff: Monatsh. Chem. 97, 808 (1966).
- 134) Brauer, G., u. E. Zintl: Z. Physik. Chem. 37 B, 323 (1937).
- 135) Endrzhhevskaya, S. N., u. G. V. Samsonov: Zh. Obshch. Khim. 35, 1983 (1965); C. A., 64, 6064 (1966).
- 136) Samsonov, G. V., L. L. Vereikina, S. N. Endrzhhevskaya, u. N. N. Tikhonova: Ukr. Khim. Zh. 32, 115 (1966); C. A. 64, 15 348 (1966).
- 137) Vickery, R. C.: Nature 184, 268 (1959).
- 138) Williams, F. V., and R. A. Ruehrwein: J. Am. Chem. Soc. 82, 1330 (1960).
- 139) Effer, D., and G. R. Antell: J. Electrochem. Soc. 107, 252 (1960).
- 140) Samsonov, G. V., L. L. Vereikina, u. Yu. V. Titkov: Zh. Neorgan. Khim. 6, 749 (1961); C. A. 56, 15 125 (1962); Pat. USSR 136327 (1961); 55, 21511 (1961).
- 141) Tikhonova, N. N.: Azerb. Khim. Zh. 1965, 139; C. A. 64, 18935 (1966).
- 142) Vereikina, L. L., u. G. V. Samsonov: Zh. Neorgan. Khim. 5, 1888 (1960); C. A. 57, 1834 (1962).
- 143) Samsonov, G. V., u. L. L. Vereikina: USSR Pat. 127028 (1960); C. A. 54, 18912 (1960).
- 144) Sheldrick, G. M.: Trans. Faraday Soc. 1967, 1065.
- 145) Ebsworth, E. A. V., and G. M. Sheldrick: Trans. Faraday Soc. 1967, 1071.
- 146) Fischer, H., u. E. Wiberg: DBP 1042539 (1958); C. A. 54, 20519 (1960); C. Z. 1959, 6593.
- 147) Vickery, R. C.: Nature 184, 268 (1959).
- 148) Schumann, H., P. Schwabe, and M. Schmidt: Inorg. Nucl. Chem. Letters 2, 309 (1966).
- 149) —, A. Roth, O. Stelzer, and M. Schmidt: Inorg. Nucl. Chem. Letters 2, 311 (1966).
- 150) Parshall, G. W., and R. V. Lindsey: J. Am. Chem. Soc. 81, 6273 (1959).
- 151) Bürger, H.: Privatmitteilung.
- 152) Stock, A., u. E. Kuss: Ber. Deut. Chem. Ges. 56 B, 789 (1923).
- 153) —, u. E. Pohland: Ber. Deut. Chem. Ges. 59 B, 2215 (1926).
- 154) —, E. Wiberg, H. Martini u. A. Nicklas: Ber. Deut. Chem. Ges. 65 B, 1711 (1932).
- 155) Gamble, E. L., and P. Gilmont: J. Am. Chem. Soc. 62, 717 (1940).
- 156) Rudolph, R. W., R. W. Parry, and C. G. Farran: Inorg. Chem. 5, 723 (1966).
- 157) Besson, A.: Compt. Rend. 110, 516 (1890).
- 158) Tierney, P. A., D. W. Lewis, and D. Berg: J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1163 (1962).
- 159) Phillips, G. M., J. S. Hunter, and L. E. Sutton: J. Chem. Soc. 1945, 146.
- 160) Brumberger, H., and R. A. Marcus: J. Chem. Phys. 24, 741 (1956).
- 161) Drake, J. E., and J. Simpson: Inorg. Nucl. Chem. Letters 3, 87 (1967).
- 162) Fritz, G.: Z. Naturforsch. 8b, 776 (1953).
- 163) — Z. Anorg. Allgem. Chem. 280, 332 (1955).
- 164) Gokhale, S. D., and W. L. Jolly: Inorg. Chem. 4, 596 (1965).
- 165) — — Inorg. Chem. 3, 1141 (1964).

- 166) *Aylett, B. J., H. J. Emeléus, and A. G. Maddock*: J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 187 (1955).
- 167) *Amberger, E., u. H. D. Boeters*: Chem. Ber. 97, 1999 (1964).
- 168) *Beagley, B., A. G. Robiette, and G. M. Sheldrick*: Chem. Commun. 1967, 601.
- 169) — Chem. Commun. 1966, 388.
- 170) *Finholt, A. E., C. Helling, V. Imhof, L. Nielsen, and E. Jacobson*: Inorg. Chem. 2, 504 (1963).
- 171) *Messinger, J., u. C. Engels*: Ber. Deut. Chem. Ges. 21, 326 (1888).
- 172) — — Ber. Deut. Chem. Ges. 21, 2919 (1888).
- 173) *de Girard, J.*: Ann. Chim. Phys., Ser. VII, 2, 2 (1884).
- 174) *Hoffman, A.*: J. Am. Chem. Soc. 43, 1684 (1921).
- 175) — J. Am. Chem. Soc. 52, 2995 (1930).
- 176) *Reeves, W. A., F. F. Flynn, and J. D. Guthrie*: J. Am. Chem. Soc. 77, 3923 (1955).
- 177) *Horak, J., u. V. Ettel*: Collection Czech. Chem. Commun. 26, 2401 (1961).
- 178) *Raver, K. R., A. B. Bruker, u. L. Z. Soborovskii*: Zh. Obshch. Khim. 32, 588 (1962); C.A. 58, 6857 (1963).
- 179) —, u. L. Z. Soborovskii: USSR Pat., 143395; C.A. 57, 9882 (1962).
- 180) *Bruker, A. B., M. K. Baranaev, E. I. Grinshtein, R. I. Novoselova, V. V. Prokhorova u. L. Z. Soborovskii*: Zh. Obshch. Khim. 33, 1919 (1963); C.A., 59, 11207 (1963).
- 181) *Emeléus, H. J.*: J. Chem. Soc. 1954, 2979.
- 182) *Coates, H., and P. A. Hoyer*: Brit. Pat., 854.182 (1960).
- 183) *Buckler, S. A., and L. Doll*: U.S. Pat., 2.999.882 (1959).
- 184) *de Girard, A.*: Ann. Chim. [6], 2, 11 (1884).
- 185) *Buckler, S. A.*: U.S. Pat., 3.013.085 (1961); C.A. 57, 11236 (1962).
- 186) —, and V. P. Wystrach: J. Am. Chem. Soc. 80, 6454 (1958).
- 187) — — J. Am. Chem. Soc. 83, 168 (1961).
- 188) *Hart, F. A., and F. G. Mann*: J. Chem. Soc. 1955, 4107.
- 189) *Buckler, S. A.*: J. Am. Chem. Soc. 82, 4215 (1960).
- 190) *Ettel, V., u. J. Horak*: Collection Czech. Chem. Commun. 26, 1949 (1961).
- 191) *Buckler, S. A., and M. Epstein*: J. Am. Chem. Soc. 82, 2076 (1960).
- 192) — — Tetrahedron 18, 1211 (1962).
- 193) — — Tetrahedron 18, 1221 (1962).
- 194) *Parshall, G. W.*: Inorg. Chem. 4, 52 (1965).
- 195) *Epstein, M., and S. A. Buckler*: J. Am. Chem. Soc. 83, 3279 (1961).
- 196) *Stiles, A. R., F. F. Rust, and W. E. Vaughan*: J. Am. Chem. Soc. 74, 3282 (1952); U.S. Pat. 2.803.597 (1959).
- 197) *Rauhut, M. M., H. A. Currier, A. M. Semsel, and V. P. Wystrach*: J. Org. Chem. 26, 5138 (1961).
- 198) *Bereslavsky, E. V.*: U.S. Pat. 2.797.153 (1957).
- 199) *Brown, H. C.*: U.S. Pat. 2.584.112 (1952).
- 200) *Rauhut, M. M., I. Hechenbleikner, H. A. Currier, F. C. Schaefer, and V. P. Wystrach*: J. Am. Chem. Soc. 81, 1103 (1959).
- 201) *Hoff, M. C., and P. Hill*: J. Org. Chem. 24, 356 (1959).
- 202) *Ingold, C. K.*: Structure and Mechanism in Organic Chemistry, S. 691. Ithaca, N. Y.: Cornell University Press 1953.
- 203) *Burch, G. M., H. Goldwhite, and R. N. Haszeldine*: J. Chem. Soc. 1963, 1083.
- 204) *Fields, R., H. Goldwhite, R. N. Haszeldine, and J. Kirman*: J. Chem. Soc. 1966, 2075.
- 205) *Parshall, G. W., D. C. England, and R. V. Lindsey*: J. Am. Chem. Soc. 81, 4801 (1959).

- 206) England, D. C., and G. W. Parshall: U.S. Pat. 2.879.302 (1959).
- 207) Buckler, S. A.: J. Org. Chem. 24, 1460 (1959).
- 208) — U.S. Pat. 2.969.390 (1961).
- 209) Papp, G. P., and S. A. Buckler: J. Org. Chem. 31, 588 (1966).
- 210) Hunter, R. F.: Chem. News 1930, 50.
- 211) Hieber, W., u. E. Winter: Chem. Ber. 97, 1037 (1964).
- 212) Coates, G. E. and R. A. Whitcombe: J. Chem. Soc. 1956, 3351.
- 213) Didchenko R., J. E. Alix, and R. M. Toeniskoetter: J. Inorg. Nucl. Chem. 14, 35 (1960).
- 214) Job, A., et G. Dusollier: Compt. Rend. 184, 1454 (1927).
- 215) Lecog: Bull. Soc. Chim. Belges 42, 199 (1933).
- 216) Mann, F. G., and I. T. Miller: J. Chem. Soc. 1952, 3039.
- 217) Tyka, R., et E. Plazek: Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. 9, 577 (1961).
- 218) Plazek, E., and R. Tyka: Roczniki Chem. 33, 549 (1959).
- 219) Lawless, J. J., and H. T. Searle: J. Chem. Soc. 1962, 4200.
- 220) Svehla, P.: Collection Czech. Chem. Commun. 31, 4712 (1966); C.A. 66, 61329 (1967).
- 221) Paris, R., et P. Tardý: Compt. Rend. 223, 242 (1946).
- 222) Horak, J., u. V. Ettel: Sb. Vysoke Skoly Chem.-Technol. Praze, Org. Technol. 5, 93 (1960); C.A. 62, 12440 (1965).
- 223) Haszeldine, R. N., and J. M. Kidd: J. Chem. Soc. 1953, 3219.
- 224) Emeléus, H. J., and S. N. Nabi: J. Chem. Soc. 1960, 1103.
- 225) Flury, F., u. F. Zernik: Schädliche Gase, S. 170. Berlin 1931.
- 226) — Arch. Exptl. Pathol. Pharmacol. 138, 71 (1928).
- 227) Kloos, E. J., L. Spinetti, and L. D. Raymond: U.S. Bureau of Mines, Inform. Circ. Nr. 8291, 7 (1966).
- 228) Wiesner, H.: Monatsschr. Kinderheilk. 105, 312 (1957).
- 229) Hallermann, W., u. O. Pribilla: Arch. Toxikol. 17, 219 (1959).
- 230) Klimmer, O. R.: Arch. Toxikol. 24, 164 (1969).
- 231) Trautz, M., u. D. S. Bhandarkar: Z. Anorg. Allgem. Chem. 106, 95 (1919).
- 232) Hinshelwood, C. N., and B. Topley: J. Chem. Soc. 125, 393 (1924).
- 233) Melville, H. W., and H. L. Roxburgh: J. Chem. Soc. 1933, 586.
- 234) Trautz, M., u. W. Gabler: Z. Anorg. Allgem. Chem. 180, 321 (1929).
- 235) Shantarovich, P. S.: Acta Physiochim. USSR 6, 65 (1937); C.A. 31, 7304 (1937).
- 236) Melville, H. W., and H. L. Roxburgh: J. Chem. Soc. 1934, 264.
- 237) Andreev, E. A., u. N. N. Kavtaradze: Probl. Kinetiki i Kataliza, Akad. Nauk USSR 6, 293 (1949); C.A. 47, 5776 (1953).
- 238) — — Izv. Akad. Nauk USSR, Otd. Khim. Nauk 1952, 1021; C.A. 47, 5777 (1953).
- 239) Dalton, R. H., and C. N. Hinshelwood: Proc. Roy. Soc. (London) A 125, 294 (1929).
- 240) — Proc. Roy. Soc. (London) A 128, 263 (1930).
- 241) Gray, S. C., and H. W. Melville: Trans. Faraday Soc. 31, 452 (1935).
- 242) Melville, H. W., and H. L. Roxburgh: J. Chem. Phys. 2, 739 (1934).
- 243) Bushmakín, I. N., A. A. Vvedenskii u. A. V. Frost: J. Gen. Chem. (USSR) 2, 415 (1932); C.A. 27, 1806 (1933).
- 244) —, u. A. V. Frost: J. Appl. Chem. (USSR) 6, 607 (1933); C.A. 28, 3677 (1934).
- 245) Bendall, J. R., F. G. Mann, and D. Purdie: J. Chem. Soc. 1942, 157.
- 246) Wichelhaus, H.: Ber. Deut. Chem. Ges. 38, 1725 (1905).
- 247) Weyl, T.: Ber. Deut. Chem. Ges. 39, 4340 (1906).
- 248) Buckler, S. A., L. Doll, F. K. Lind, and M. Epstein: J. Org. Chem. 27, 794 (1962).
- 249) Guenebaut, H., et B. Pascal: J. Chim. Phys. 61, 592 (1964).
- 250) — — Compt. Rend. 267, 677 (1963).

- 251) — — Compt. Rend. 295, 2412 (1964).
- 252) — — et J. M. Berthou: J. Chim. Phys. 62, 867 (1965).
- 253) Wiles, D. M., and C. A. Winkler: J. Phys. Chem. 61, 620 (1957).
- 254) Guenebaut, H., et B. Pascat: Compt. Rend. 256, 2850 (1963).
- 255) Norrish, R. G. W., and G. A. Oldershaw: Proc. Roy. Soc. (London) A 262, 10 (1961).
- 256) Moser, L., u. A. Brukl: Z. Anorg. Allgem. Chem. 121, 78 (1922).
- 257) Brukl, A.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 125, 252 (1922).
- 258) Scholder, R., A. Apel, u. H. L. Haken: Z. Anorg. Allgem. Chem. 232, 1 (1937).
- 259) Birchall, T., and W. L. Jolly: Inorg. Chem. 5, 2177 (1966).
- 260) Rudolph, R. W., and R. W. Parry: J. Am. Chem. Soc. 89, 1621 (1967).
- 261) Borde, C., A. Henry et L. Henry: Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, Ser. A, B, 263 B, 619 (1966).
- 262) Halmann, M., and I. Platzner: J. Phys. Chem. 71, 4522 (1967).
- 263) Drake, J. E., and J. Simpson: J. Chem. Soc. (London) A 1968, 974.
- 264) Fourcroy, A. F., et L. D. de Vauquelin: Ann. Chim. (Paris) 21, 189 (1797).
- 265) Davy, H.: Phil. Trans. Roy. Soc. (London) 1809, 39, 450.
- 266) Schneider, W. G., H. J. Bernstein, and J. A. Pople: J. Chem. Phys. 28, 601 (1958).
- 267) Staveley, L. A. K., and W. J. Tupman: J. Chem. Soc. 1950, 3597.
- 268) Durrant, A. A., T. G. Pearson, and P. L. Robinson: J. Chem. Soc. 1934, 730.
- 269) Briner, E.: J. Chim. Phys. 4, 476 (1906).
- 270) Berl, E.: Chem. Met. Eng. 53, 130 (1946).
- 271) Kordeš, E.: Z. Elektrochem. 57, 731 (1953).
- 272) Pickering, S. F.: Natl. Bureau Std. (U.S.) Circular Nr. 279, 1 (1926).
- 273) Leduc, A., et P. Sacerdote: Compt. Rend. 125, 379 (1897).
- 274) Fritz, G.: Z. Naturforsch. 8b, 776 (1953).
- 275) — Z. Anorg. Allgem. Chem. 280, 332 (1955).
- 276) Leverrier, U. J. J.: Ann. Chim. Phys. 60, 174 (1835).
- 277) Amato, D.: Gazz. Chim. Ital. 14, 57 (1884).
- 278) Reigers, J. W.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 7, 265 (1894).
- 279) Inorganic Syntheses, Vol. II, 141. New York: McGraw-Hill Book Co. 1946.
- 280) Legoux, C.: Compt. Rend. 209, 47 (1939).
- 281) de Guye, P.: Bull. Soc. Chim. France 5, 339 (1909).
- 282) Matheson, G. L., and O. Maass: J. Am. Chem. Soc. 51, 674 (1929).
- 283) Rose, H.: Ann. Physik [2] 24, 109 (1832).
- 284) Kelley, K. K.: U.S. Bur. Mines Bull. Nr. 383, 1 (1935).
- 285) Dalton, J.: Ann. Phil. Thomson [2] 11, 7 (1818).
- 286) Steacie, E. W. R., and R. D. McDonald: Can. J. Res. 12, 711 (1924).
- 287) Horner, L., P. Beck u. H. Hoffmann: Chem. Ber. 92, 2088 (1959).
- 288) Aylett, B. J., H. J. Emeléus, and A. G. Maddock: J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 187 (1955).
- 289) Burg, A. B., and I. Wagner: J. Am. Chem. Soc. 75, 3872 (1953).
- 290) Martin, D. R., and R. E. Dial: J. Am. Chem. Soc. 72, 852 (1950).
- 291) Wiberg, E., u. U. Heubaum: Z. Anorg. Allgem. Chem. 225, 270 (1935).
- 292) Parry, R. W., and T. C. Bissot: J. Am. Chem. Soc. 78, 1524 (1956).
- 293) Besson, A.: Compt. Rend. 110, 80 (1890).
- 294) — Compt. Rend. 110, 516 (1890).
- 295) Waddington, T. C., and F. Klanberg: J. Chem. Soc. 1960, 2332.
- 296) Wartik, T., and E. F. Apple: J. Am. Chem. Soc. 80, 6155 (1958).
- 297) Besson, A.: Compt. Rend. 113, 78 (1891).
- 298) Fischer, A.: Z. Naturforsch. 13a, 105 (1958).

- 299) *Höltje, R.*: Z. Anorg. Allgem. Chem. **190**, 241 (1930).
- 300) *Besson, A.*: Compt. Rend. **110**, 240 (1890).
- 301) *Stock, A., W. Böttcher, u. W. Lenger*: Ber. Deut. Chem. Ges. **42**, 2839 (1909).
- 302) *Waddington, T. C., and S. N. Nabi*: Proc. Pakistan Sci. Conf. **12**, Pt 13, C 7 (1960); C.A. **56**, 9678 (1962).
- 303) *Royen, P., u. K. Hill*: Z. Anorg. Allgem. Chem. **229**, 112 (1936).
- 304) *Besson, A.*: Compt. Rend. **110**, 1258 (1890).
- 305) *Janovsky, J. V.*: Ber. Deut. Chem. Ges. **8**, 1936 (1875).
- 306) *Gutmann, V.*: Z. Anorg. Allgem. Chem. **266**, 331 (1951).
- 307) *Ogier, J.*: Bull. Soc. Chim. France [2], **32**, 483 (1879); Compt. Rend. **89**, 705 (1879); Ann. Chim. Phys. [5] **20**, 5 (1880).
- 308) *Skinner, S.*: Proc. Roy Soc. (London) **42**, 283 (1887).
- 309) *Sérullas, G. S.*: Ann. Chim. Phys. **48**, 87 (1831).
- 310) *Reuter, M., u. L. Orthner*: DBP 1041957 (1958); C.A. **55**, 1444 (1961).
- 311) *de Fourcroy, A. F.*: Ann. Chim. Phys. **4**, 249 (1790).
- 312) *Horak, J.*: Chem. Listy **55**, 1278 (1961).
- 313) *Stock, A.*: Ber. Deut. Chem. Ges. **53**, 837 (1920).
- 314) *Solovev, V. K.*: Gorn. Zh. **115**, 34 (1939); Chem. Z. **1940**, I, 3967.
- 315) *Devyatikh, G. G., A. E. Ezheleva, A. D. Zorin, u. M. V. Zueva*: Zh. Neorgan. Khim. **8**, 1307 (1963).
- 316) *Hofmann, A. W.*: Liebigs Ann. Chem. **103**, 355 (1857).
- 317) *Holt, A., u. J. E. Myers*: Z. Anorg. Allgem. Chem. **82**, 278 (1913).
- 318) *Corbridge, D. E. C.*: Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 3, S. 91. New York: Interscience Publ. 1966.
- 319) *Durrant, A. A., T. G. Pearson, and P. L. Robinson*: J. Chem. Soc. **1934**, 730.
- 320) *Steele, B. D., and D. McIntosh*: Z. Phys. Chem. **55**, 140 (1906).
- 321) *Dobinski, S.*: Z. Physik **83**, 129 (1933).
- 322) *Cauquil, G.*: J. Chim. Phys. **24**, 53 (1927).
- 323) *Reuter, M., u. L. Orthner*: DBP 1035135 (1958); C.A. **54**, 14125 (1960).
- 324) *Coniglio, L., e V. Caglioti*: Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Soc. Nazl. Sci. Napoli **33**, 154 (1927).
- 325) *Dickinson, R. G.*: J. Am. Chem. Soc. **44**, 1489 (1922).
- 326) *Levy, H. A., and S. W. Peterson*: J. Am. Chem. Soc. **75**, 1536 (1953).
- 327) *Gopal, N.*: Indian J. Phys. **7**, 285 (1932).
- 328) *Heinemann, A.*: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **68**, 280 (1964).
- 329) *Zugravescu, P. G., u. M. A. Zugravescu*: Rev. Chim. (Bukarest) **17**, 704 (1966); C.A. **66**, 101326 (1967).
- 330) *Taylor, R. W. D.*: Chem. Ind. (London) **33**, 1116 (1968).
- 331) *Kobayashi, Y., u. T. Meguro*: Bunseki Kagaku **16**, 1359 (1967); C.A. **68**, 107679 (1968).
- 332) *Leffler, A. J., and E. G. Teach*: J. Am. Chem. Soc. **82**, 2710 (1960).
- 333) *Ettel, V., u. J. Horak*: Collection Czech. Chem. Commun. **26**, 2087 (1961).
- 334) *Wartik, T., and E. F. Apple*: J. Am. Chem. Soc. **80**, 6155 (1958).
- 335) *Fischer, E. O., E. Louis, u. R. J. J. Schneider*: Angew. Chem. **80**, 122 (1968).
- 336) *Klanberg, F., and E. L. Muetterties*: J. Am. Chem. Soc. **90**, 3296 (1968).
- 337) *Campbell, J. M., u. F. G. A. Stone*: Angew. Chem. **81**, 120 (1969).
- 338) *Boyd, D. B., and W. N. Lipscomb*: J. Chem. Phys. **46**, 910 (1967).
- 339) *Siebert, H., J. Eints u. E. Fluck*: Z. Naturforsch. **23b**, 1006 (1968).
- 340) *Fischer, E. O., E. Louis u. C. G. Kreiter*: Angew. Chem. **81**, 397 (1969).

Eingegangen am 1. April 1969

Isostere metallorganische Verbindungen

mit einem Überblick über Entwicklung und Bedeutung des
Isosteriebegriffs: 50 Jahre Isosterie

Prof. Dr. H. Schmidbaur

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Inhalt

A. Zur Geschichte und Entwicklung des Isosteriebegriffs: 50 Jahre Isosterie..	167
I. Die Prägung des Begriffs durch I. Langmuir (1919)	168
II. Die Beiträge von W. Hückel, H. G. Grimm, H. Erlenmeyer, A. Stock, E. Wiberg und J. Goubeau	170
III. Die Entwicklung in den letzten beiden Jahrzehnten	177
IV. Die künftige Entwicklung (1969)	178
B. Isostere metallorganische Verbindungen	180
I. Einleitung	180
II. Organosiloxane, -heterosiloxane und ihre Isosteren	181
1. Isostere einfacher Disiloxan-Verbindungen	181
2. Isostere einfacher Trisiloxan-Verbindungen	188
3. Isostere cyclischer Siloxane	191
4. Isostere verzweigt-kettiger Siloxane	195
5. Isostere von Heterosiloxanen	197
III. Silylamine, Silazane, Trisilylamine und ihre Isosteren	200
1. Isostere einfacher Silazan-Verbindungen	200
2. Isostere der Cyclosilazane	207
IV. Isostere von Silylphosphaten, -sulfaten und -perchloraten.....	214
V. Isosterie bei anorganischen Polymeren	215
VI. Isostere mit komplizierteren Strukturgegebenheiten	217
VII. Isostere mit nicht-stationären Liganden	217
C. Literatur	220

A. Zur Geschichte und Entwicklung des Isosteriebegriffs: 50 Jahre Isosterie

In die Chemie wurden im Laufe ihrer Entwicklung immer wieder Begriffe eingeführt, die ihrem Fortschritt entweder sehr dienlich oder aber in hohem Maße hinderlich waren. Zu den ersteren sind etwa die *Kékulé'sche* Formulierung des Benzols oder *Werners* Vorstellungen von den Komplexverbindungen zu zählen, zu letzteren die Spekulationen um das Phlogiston.

Im Jahre 1969 sind fünfzig Jahre vergangen, seit ein Begriff in die Chemie eingeführt wurde, der dem Fortschritt dieser Wissenschaft immer förderlich geblieben ist, obwohl er nie spektakulär in ihre Entwicklung eingegriffen hat. Der Begriff der *Isosterie*, der 1919 von I. Langmuir erstmals vor der Öffentlichkeit entwickelt und diskutiert wurde ¹⁾, gehört zu den gedanklichen Konzeptionen, die über lange Zeiträume hinweg mehr oder weniger im Stillen ihre Wirkung entfalten konnten, ohne daß sie gleichzeitig durch allzu orthodoxe Anwendung den nötigen geistigen Wandlungen entgegengestanden hätten. Bezeichnenderweise ist der Isosteriegedanke im Laufe der letzten 50 Jahre nie für längere Zeit völlig vergessen oder gar verteufelt worden, wie das bei einigen Vorstellungen aus der Valenzlehre fast regelmäßig der Fall war. Es haben sich im Gegenteil viele Forscher immer wieder ernsthaft um ihn bemüht, haben seine Grenzen neu abgesteckt und mit großem Vorteil von ihm Gebrauch gemacht.

Man möchte vermuten, daß der Isosteriebegriff sich aus diesem Grund sehr bald recht stark gewandelt haben müßte, damit der Fortentwicklung vor allem der theoretischen Chemie in entsprechender Weise Rechnung getragen wurde. Dies ist aber erstaunlicherweise fast nicht der Fall. Die Ursache dafür liegt in der klugen und vorsichtigen Abfassung, die Langmuir diesem Begriff gegeben hat.

I. Die Prägung des Begriffs durch I. Langmuir (1919)

Langmuir berichtet über die Erkenntnis ¹⁾, daß immer dann, wenn eine chemische Species und ihr "Comolekül" über die gleiche Zahl von Atomen und Elektronen verfügen, sich diese Elektronen in vergleichbarer Weise anordnen und eine bemerkenswerte Ähnlichkeit der Eigenschaften der beiden Stoffe bewirken. Die Paradebeispiele, mit denen er seine These belegt, sind die Molekelpaare Kohlenmonoxid/Stickstoff und Kohlendioxid/Lachgas (Tabelle 1). Die Beziehung, die zwischen solchen Verbindungen offenbar besteht, nennt er „*Isosterismus*“.

Langmuir räumt von Anfang an ein, daß eine wirklich enge Verwandtschaft nur dann zu erwarten ist, wenn die zu vergleichenden Isosteren „isoelektrisch“ sind und eine ähnliche Gesamtladung und Ladungsverteilung aufzuweisen haben.

Seine Überlegungen lassen ihn u. a. für das damals noch unbekannte *Keten* ähnliche Eigenschaften postulieren, wie sie für das isostere *Diazomethan* angegeben werden: $\text{CH}_2=\text{N}=\text{N}/\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$.

Dieses Detail kennzeichnet bereits einen wichtigen Gesichtspunkt, unter dem der Schöpfer des Isosteriebegriffs diesen verstanden haben wollte: als ein *gedankliches Hilfsmittel* des Chemikers für die Vorhersage

Tabelle 1. *Physikalische Daten der Isosterenpaare N₂/CO und N₂O/CO₂ (Original nach Langmuir ¹⁾)*

	CO	N ₂
Schmelzpunkt, ° K	66	63
Siedepunkt, ° K	83	78
Kritische Temperatur, ° K	122	127
Kritischer Druck, atm	35	33
Kritisches Volumen	5,05	5,17
Löslichkeit in Wasser, 0° C(%)	3,5	2,4
Dichte der Flüssigkeit am Siedepunkt	0,793	0,796
Viscosität, $\eta \times 10^6$ bei 0° C	163	166
	N ₂ O	CO ₂
Kritischer Druck, atm	75	77
Kritische Temperatur, ° C	35,4°	31,9°
Viscosität bei 20° C	148 · 10 ⁻⁶	148 · 10 ⁻⁶
Wärmeleitfähigkeit bei 100° C	0,0506	0,0506
Dichte der Flüssigkeit bei - 20° C	0,996	1,031
Dichte der Flüssigkeit bei + 10° C	0,856	0,858
Brechungsindex der Flüssigkeit, D-Linie, 16° C	1,193	1,190
Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit bei 0° C	1,598	1,582
Magnetische Suszeptibilität des Gases bei 40 Atm., 16° C	0,12 · 10 ⁻⁶	0,12 · 10 ⁻⁶
Löslichkeit in Wasser bei 0° C	1,305	1,780
Löslichkeit in Alkohol bei 15° C	3,25	3,13

von Eigenschaften noch unbekannter Verbindungen auf der Grundlage des vorhandenen Tatsachenmaterials. Hier konnten und sollten unter „Eigenschaften“ nicht nur die simplen physikalischen Konstanten, wie Schmelz- und Siedepunkte verstanden werden, denen heutzutage zur Charakterisierung neuer Substanzen ohnehin immer weniger Gewicht beigemessen wird. Es ging wohl vielmehr um die Struktur- und Bindungsverhältnisse der zu vergleichenden Atomverbände, in die wir jetzt durch die Weiterentwicklung der physikalischen Methoden glücklicherweise in steigendem Maße Einblick bekommen. So sieht auch *Langmuir* den Isosterismus, wenn er bei ionischen Feststoffen das Kriterium der *Mitscherlich'schen* Isomorphie besonders herausstellt, auf andere physikalische Konstanten aber weit weniger Wert legt (Tabelle 2).

Es ist verständlich, daß in den Gedanken *Langmuirs* die von ihm mit geschaffene Oktett-Theorie der Valenz eine beherrschende Stellung einnimmt. Aus diesem Grunde bleibt ihm eine Ausweitung seines Konzepts auf Verbindungen der Übergangselemente und auf Moleküle mit kom-

Tabelle 2. *Isostere nach Langmuir* ¹⁾, 1919

„Typ“	
1	H ⁻ , He, Li ⁺
2	O ²⁻ , F ⁻ , Ne, Na ⁺ , Mg ²⁺ , Al ³⁺
3	S ²⁻ , Cl ⁻ , Ar, K ⁺ , Ca ²⁺
4	Cu ⁺ , Zn ²⁺
5	Br ⁻ , Kr, Rb ⁺ , Sr ²⁺
6	Ag ⁺ , Cd ²⁺
7	J ⁻ , Xe, Cs ⁺ , Ba ²⁺
8	N ₂ , CO, CN ⁻
9	CH ₄ , NH ₄ ⁺
10	CO ₂ , N ₂ O, N ₃ ⁻ , CNO ⁻
11	NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻
12	NO ₂ , O ₃
13	HF, OH ⁻
14	ClO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻
15	ClO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , PO ₃ ³⁻
16	SO ₃ , PO ₃ ⁻
17	S ₂ O ₆ ²⁻ , P ₂ O ₆ ⁴⁻
18	S ₂ O ₇ ²⁻ , P ₂ O ₇ ⁴⁻
19	SiH ₄ , PH ₄ ⁺
20	MnO ₄ ⁻ , CrO ₄ ²⁻
21	SeO ₄ ²⁻ , AsO ₄ ³⁻

plizierten Bindungs- und Strukturverhältnissen vorerst verwehrt. Die kritische Sichtung dieses Materials unter dem Aspekt der Isosterie war späteren Jahren vorbehalten.

II. Die Beiträge von W. Hückel, H. G. Grimm, H. Erlenmeyer, A. Stock, E. Wiberg und J. Goubeau

W. Hückel

W. Hückel hat nur wenige Jahre später ²⁾ ähnliche Vorstellungen entwickelt, wonach aus einer Reihe von Analogien in physikalischen und chemischen Eigenschaften auf eine weitgehende Ähnlichkeit in den Bindungsverhältnissen von Isosteren zu schließen ist. Bei *Hückel* finden in diesem Zusammenhang vor allem die Strukturen kristalliner Feststoffe stärkere Beachtung („Isosterismus höherer Art!“). Unter diesen sind

ihm die Substanzpaare Siliciumdioxid/Berylliumdifluorid, Graphit/Bornitrid und Diamant/Berylliumoxid charakteristische Beispiele. In der Tat ist die Ähnlichkeit der Zustandsdiagramme von SiO_2 und BeF_2 wirklich so eindrucksvoll, daß sie den Bearbeiter zu entsprechenden gedanklichen Folgerungen geradezu verleiten mußte (Tabelle 3, Reihe 5).

Tabelle 3. *Isomorphie von Isosteren nach Hückel* ²⁾
Vertreter der Reihen 1–4 kristallisieren im Diamant-Typ

Reihe 1	CuBr, ZnSe, GaAs, Ge
Reihe 2	AgJ, CdTe, InSb, Sngrau
Reihe 3	LiF, BeO, (BN *), C _{Diamant}
Reihe 4	AlN, SiC
Reihe 5	BeF ₂ , SiO ₂

*) BN galt damals noch als Ausnahme in der Reihe, deren übrige Vertreter im Diamantgitter kristallisieren, da seine kubische Modifikation noch nicht bekannt war. Hückel betont deshalb die Isosterie von hexagonalem Bornitrid und Graphit.

Es ist uns heute geläufig, daß es des Isosteriebegriffs zur Erklärung dieser Analogien nicht bedarf, da auch eine Behandlung nach den allgemein für Ionenkristalle erarbeiteten Gesetzmäßigkeiten zu befriedigenden Resultaten führt. Bemerkenswert bleibt jedoch, zu wievielen richtigen Schlüssen die Betrachtung der Gegebenheiten unter diesem Aspekt geführt hat.

H. G. Grimm

Grimm hat dann wiederum kurze Zeit später ³⁾ in umfangreichen Arbeiten die Aufmerksamkeit seiner Zeitgenossen auf die Bedeutung isoelektronischer Beziehungen gelenkt. Er vermochte auch selbst zu dieser Thematik wichtige Beiträge zu leisten, indem er die *Langmuirschen* Gedankengänge u.a. um den nach ihm benannten „Hydrid-Verschiebungssatz“ erweiterte. In diesem wird bekanntlich die These aufgestellt, daß ein Atom bei der Addition eines Wasserstoffatoms die Eigenschaften des Atoms mit der nächsthöheren Ordnungszahl annimmt (Beispiele hierfür wären die Kombinationen $=\text{NH}/=\text{O}$ oder $-\text{OH}/-\text{F}$, Tabelle 4). Es sollte hier nicht unerwähnt bleiben, daß auch der *Grimmsche* Verschiebungssatz bereits seine Vorläufer hatte in den Verschiebungssätzen,

die *Anschütz* im Jahre 1909 für die „metallorganischen Radicale“ aufstellte und in denen er auf die Ähnlichkeit von funktionellen Gruppen wie $\text{CH}_3\text{Hg-}$, $(\text{CH}_3)_2\text{Tl-}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Pb-}$ aufmerksam macht (Tabelle 5) ⁴⁾.

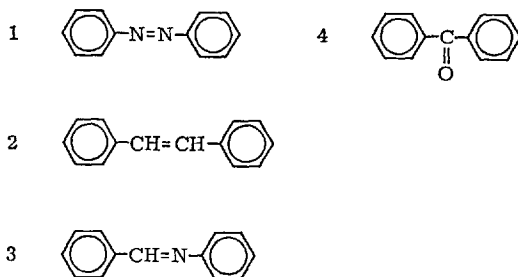
Tabelle 4. *Isostere im Sinne des Grimmschen Hydrid-Verschiebungssatzes* ³⁾ *und der Verschiebungsregel nach Anschütz/Garzuly* ⁴⁾

	4	5	6	7	0
0	C	N	O	F	Ne
1		CH	NH	OH	FH
2			CH ₂	NH ₂	OH ₂
3				CH ₃	NH ₃
4					CH ₄

	0	1	2	3	4	5
			Hg	Tl	Pb	Sb
		HgCH ₃	TlCH ₃	—	Sb(C ₂ H ₃)	
	Hg(CH ₃) ₂	Tl(CH ₃) ₂	Pb(CH ₃) ₂	Sb(C ₆ H ₅) ₂		
	Tl(CH ₃) ₃	Pb(CH ₃) ₃	Sb(CH ₃) ₃			
	Pb(CH ₃) ₄	Sb(CH ₃) ₄				

Tabelle 5. *Isosterie nach Grimm-Erlenmeyer* ^{3, 5)}

C≡O	O=C=O	HN=C=NH	H ₂ C=C=CH ₂
	O=C=NH	HN=C=CH ₂	
N≡N	N≡N=O	HC≡N=O	
N≡CH	N≡N=NH	HC≡N=NH	
HC≡CH	N≡N=CH ₂	HC≡N=CH ₂	

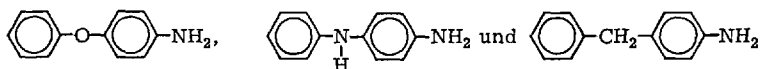


1, 2 und 3 bilden miteinander Mischkristalle, mit 4 jedoch nicht!

Wenngleich diese und andere der *Grimmschen* Erweiterungen des Isosteriegedankens ebenso von Fall zu Fall zum besseren Verständnis nicht sofort offener chemischer Zusammenhänge beigetragen haben, so gingen sie doch über das hinaus, was *Langmuir* mit seinem Isosterismus zum Ausdruck gebracht hatte. Es spricht für das Gespür der Chemiker der folgenden Jahrzehnte, daß sie den Isosteriebegriff doch meist weiterhin im *Langmuirschen* Sinne verstanden und benützt haben.

H. Erlenmeyer

Es war vor allem *Erlenmeyer* ⁵⁾, der sich in den dreißiger Jahren um eine Erkenntnis der Tragweite des Isosteriebegriffs in der *Organischen Chemie* bemühte (Tabelle 5). Auch er erweiterte die klassische Konzeption in vieler Hinsicht und gab den einschlägigen Gedankengängen neue Impulse. So übernimmt er den von *Walden* oft benützten Begriff des „Pseudoatoms“ und führt ihn in die isostere Denkweise ein mit allen sich daraus ergebenden Konsequenzen. Unter Verwendung solcher Pseudoatome baut *Erlenmeyer* z.B. „*Isostere Farbstoffe*“ auf, bei denen er eine „außerordentliche Übereinstimmung im Farbcharakter“ feststellen kann. Die Diazotierung und Kupplung (mit β -Naphthol) der drei Isosteren



seien als Beispiele benannt. O, NH und CH₂ fungieren hier als Pseudoatome! *Erlenmeyer* findet aber auch, daß die drei genannten aromatischen Amine sich in biologisch-biochemischer Hinsicht analog verhalten und sich damit serologisch, z.B. in der *Antikörperreaktion*, nicht differenzieren lassen. Er geht sogar so weit, die bekannte Ähnlichkeit physikalischer Eigenschaften von *Benzol* und *Thiophen* durch die Klassifizierung der $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppierung als „Pseudoschwefelatom“ zu deuten und aus diesen beiden Aromaten „isostere“ Derivate zu synthetisieren.

Unabhängig davon konzipiert der Autor die Vorstellung, daß bei den genannten biologischen Tests eine „Feldwirkung“ der Moleküle bedeutsam sei, der ein bestimmtes Strukturmerkmal zugrunde liegen muß. So wird ihm verständlich, daß isostere Moleküle, die meist auch als isostrukturell anzusehen sind, vergleichbare Wirkungen zeigen.

Eine interessante Parallele zu den Gedanken *Erlenmeyers* findet sich in den Arbeiten von *Lettré* ¹⁴⁾, in denen die *Isomorphie und Mischkristallbildung* von Isosteren im *Grimmschen* Sinne untersucht werden. Die Ergebnisse zeigten hier die begrenzte Anwendbarkeit des *Grimmschen* Verschiebungssatzes.

Erlenmeyer stellte auch Überlegungen über rein anorganische Isostere an ⁵⁾. Es nimmt nicht Wunder, daß er hier, wie viele vor ihm, durch das klassische Isosterenpaar CO/N₂ angelockt wurde. Bei der Behandlung der Frage der Metallcarbonyle, wo er feststellen muß, daß vergleichbare Stickstoffkomplexe nicht existent zu sein scheinen, gibt er in einer Art Vorahnung zu bedenken, daß es gerade diejenigen Metalle sind, die bei der Ammoniaksynthese nach *Haber-Bosch* als gute *Katalysatoren* wirken, die auch am leichtesten Carbonyle zu bilden vermögen. Er zieht daraus den Schluß, daß sich beim Haber-Bosch-Prozeß deshalb entgegen der damals vorherrschenden Meinung ⁶⁾ intermediär keine Oberflächen-nitride sondern Stickstoff-Metallverbindungen bilden, die den Carbonylen entsprechen ⁵⁾ (s. u.).

Mit Ansichten *Mullikens* ⁷⁾, der kurz vorher die Moleküle CO und N₂ gar als „Pseudomagnesiumatome“ auffaßte, konnte sich *Erlenmeyer* nicht befreunden. Er weist hier auf die offensichtlichen Diskrepanzen hin, die aus einer zu weiten Auslegung der Analogien entstehen können. Galten doch die gleichen Moleküle nach der *Langmuir*schen Vorstellung gleichzeitig als „Pseudo-Edelgase“!

Bei *Erlenmeyer* tritt erstmals die *praktische Verwendbarkeit* des Isosterie-Begriffs im wahrsten Sinne des Wortes klar in den Vordergrund. Bei der Entwicklung neuer Farbstoffe und *Pharmazeutika*, aber auch bei der Konzipierung neuer *Polymerer* hat seither der Isosteriebegriff in zahllosen Fällen, zuweilen auch ohne das Bewußtsein der Beteiligten — gewissermaßen unausgesprochen —, unschätzbare Dienste geleistet. Wohl kaum eine andere Form des chemischen Analogiedenkens läßt sich in so einfacher Weise für die verschiedensten Zwecke nutzvoll anwenden wie das „isoelektronische“ bzw. „isostere“ Denken.

Goubeau hat das später, in seiner inhaltsreichen kritischen Abhandlung über die Isosterie ⁹⁾, für die simpelsten Fälle in eine einfache Regel gefaßt: Danach können isostere Verbindungspaare dadurch erhalten werden, daß von zwei Atomen einer beliebigen Verbindung das eine durch ein Atom mit einer um *n* kleineren, das andere durch ein Atom mit einer um *n* größeren Ordnungszahl ersetzt wird. Der Mannigfaltigkeit dieser Gedankenexperimente sind kaum Grenzen gesetzt, wenn auch der Experimentator wohl nicht alle gedanklich möglichen Operationen nachzuvollziehen vermag.

A. Stock, E. Wiberg und J. Goubeau

Der Anfang der dreißiger Jahre brachte auch noch aus anderem Anlaß eine Neubelebung des Interesses am Isosteriebegriff: Mit der Synthese des *Borazols* durch *Stock* u. Mitarb. ⁸⁾ wurde den Chemikern eine Substanz beschert, die als neues Paradebeispiel für Isosterismus in alle wich-

tigen Lehrbücher eingehen sollte. Die enge Beziehung des Borazols zum Benzol wurde von den verschiedensten Seiten her beleuchtet und gab vielfach eine so glanzvolle Bestätigung der Erwartungen, daß man das übergroße Interesse an diesen Zusammenhängen auch nachträglich gut verstehen kann (Tabelle 6).

Tabelle 6. Vergleich der Eigenschaften von Borazol und Benzol nach Wiberg-Stock ^{11, 12)}

	Borazol	Benzol
Molekulargewicht	80,5	78,1
Siedepunkt, ° K	328	353
Schmelzpunkt, ° K	216	279
Troutonkonstante	21,4	21,1
Parachor	208	206
Kritische Temperatur, ° K	525	561
Dichte der Flüssigkeit beim Siedepunkt	0,81	0,81
Dichte der Kristalle beim Schmelzpunkt	1,00	1,01
Oberflächenspannung am Schmelzpunkt dyn/cm	31,1	31,0

Unter Zugrundelegung „Wibergscher Anschauungen über die Struktur der Borverbindungen“ ¹⁰⁾ entwirft Stock eine Borazol-Formel ¹¹⁾, die ihre Analogiebeziehung zur Kékulé'schen Benzolformel nicht verleugnen kann ¹¹⁾. Auch ein Hinweis auf die Grimmsche Vorstellung von B—H als „Pseudo-C“ durfte nicht fehlen ¹¹⁾:



Die Tatsache, daß sich theoretisch jede beliebige C—C-Struktureinheit organischer Verbindungen durch eine B—N-Gruppierung isoster ersetzen lassen sollte, hat seither die Phantasie der anorganischen und organischen Chemiker immer von neuem angeregt ^{11a)}. Durch zahlreiche Experimentalarbeiten Wibergs zieht sich dieses Konzept wie ein roter Faden und auch Arbeiten von Goubeau ¹³⁾ u. Mitarb. waren häufig dieser Thematik gewidmet.

Diese Untersuchungen galten keineswegs nur den Alkan-, Alken- und Alkin-analogen Borazanen, Borazenen bzw. Borazinen ¹⁵⁾ oder dem benzol-isosteren Borazol. Vielmehr wurden auch Stoffe wie das Bornitrid in ihrer Polymorphie neu durchdacht. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß die Arbeiten zur schließlich erfolgreichen Synthese der lange gesuchten diamant-ähnlichen, kubischen Modifikation des Bornitrids ¹⁶⁾ vor allem durch den Isosteriegedanken immer neu belebt und angeregt wurden, da es doch wenig andere Anhaltspunkte dafür gab, die die Chemiker auch nach zahlreichen Mißerfolgen weiter fest an die Existenz dieses „zweiten Diamanten“ glauben lassen konnten. Die teilweise verblüffend ähnlichen Eigenschaften von Graphit und hexagonalem Bornitrid führten ihnen doch immer wieder vor Augen, daß die Analogiebeziehung zwischen Kohlenstoff und Bornitriden kein reines Wunschdenken war (Tabelle 7).

Tabelle 7. *Vergleich der Eigenschaften von hexagonalem Bornitrid und Graphit nach Goubeau ⁹⁾*

	hexag. BN	Graphit
Kristallsystem *)	D _{6h} ⁴	D _{6h} ⁴
Abstände BN bzw. CC (Å)	1,48	1,45
Abstand der Schichtebenen (Å)	3,35	3,35
Dichte	2,25	2,22–2,30
Schmelzpunkt	3000° (?)	über 3500°
Löslichkeit in H ₂ O, HF, HCl	unlöslich	unlöslich
Härte	talkähnlich	0,5–1
Leitfähigkeit bei gewöhnlicher Temperatur	Nichtleiter	Halbleiter
Farbe	weiß	grau

*) BN_{hexag.} ist im übrigen, was die Anordnung aufeinanderfolgender Schichten anbelangt, nicht isostrukturell mit Graphit (*A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry*, S. 820. Oxford: Clarendon 1962.)

Nach dem zweiten Weltkrieg wurden dann die Untersuchungen über kohlenstoffanaloge Bornitrid-Verbindungen durch die Schule von *M. S. J. Dewar* ^{17, 18)} in der organischen Chemie auf dem Sektor der BN-substituierten Aromaten stark vorangetrieben. Auch diese Arbeiten, bei denen zahlreiche neue mesomerie-stabilisierte B–N-haltige Heterocyclen erhalten werden konnten, zeigten aufs neue den Wert des Isosteriebegriffs als Hilfsmittel bei der Konzipierung noch unbekannter Verbindungstypen und ihrer Synthesen.

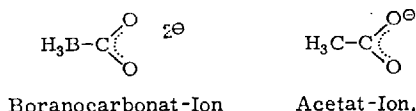
III. Die Entwicklung in den letzten beiden Jahrzehnten

In Lehrbüchern und Zeitschriften ^{9, 19, 20, 21-26} der vierziger und fünfziger Jahre wird der Behandlung der Isosteriebegriffe nach wie vor breiter Raum gegeben und damit die Verbreitung dieser Gedanken gefördert. So bleibt es nicht aus, daß auch in der Forschung das Interesse an ihnen nicht erlischt. In den berühmten Arbeiten *Hiebers* über Metallcarbonyle und verwandte Verbindungen ²⁷) tauchen sie ebenso auf wie in den von *Huisgen* formulierten Grundprinzipien dipolarer Additionen ²⁸). Auf dieser Basis führt ein gerader Weg von den Benzolmetall-Komplexen von *E. O. Fischer* ²⁹) zu der erstmaligen Synthese eines Borazolmetall-Komplexes durch *Werner* ³⁰), aber auch zu der schon erwähnten Darstellung definierter Metall-Stickstoff-Komplexe ³¹), die als Isostere der Metall-carbonyle, -nitrosyle und -cyanide geradezu in der Luft gelegen hatten.

Die *Edelgasverbindungen*, wohl die faszinierendsten anorganischen Verbindungen der letzten Jahre ³²), waren nicht zuletzt auf der Grundlage isosterer Beziehungen zu den Interhalogenverbindungen schon früher mehrfach als existent postuliert worden ³³), bevor ihre Synthese schließlich gelingen konnte ^{32, 33}).

Wenn auch die Verbindungsklasse der Carborane ursprünglich mehr das Geschenk zufälliger Entdeckungen war ³⁴), so wurde später der Ausbau ihrer Chemie durch die sofort evidente isostere Beziehung zu den polyedrischen Boranaten entscheidend gefördert ³⁵). Sowohl die theoretische Behandlung ³⁶) wie auch die spektroskopische Methodik der Strukturaufklärung von Carboranen und Boranaten gestalten sich vielfach gleichartig und befruchten sich gegenseitig. Gerade dieser Zweig der anorganischen Chemie gehört aber zu ihren gegenwärtig entwicklungsfähigsten Bereichen.

Ein weiteres reizvolles Beispiel bietet sich in *Parry's Borano-carbonaten* ³⁷) an, die als Isostere der Acetate sich in vieler Hinsicht eng an letztere anschließen:



Das kürzlich gefundene „missing link“ in der isoelektronischen Systematik der Halogensauerstoffsäuren, die Perbromsäure ³⁸), sei nur noch am Rande erwähnt. Die Verfechter der Überzeugung, daß eine solche Substanz auf Grund eindeutiger isosterer Beziehungen zu H_2SeO_4 und

H_3AsO_4 immerhin existieren sollte, hatten entgegen allen theoretischen Vorhersagen ³⁹⁾ recht behalten.

Die Reihe der Beispiele aus der jüngsten Zeit ließe sich fortsetzen mit den Entdeckungen des Moleküls $\text{F}_3\text{S}\equiv\text{N}$ ⁴⁰⁾ und des Ions NF_4^+ ⁴¹⁾, deren Existenz uns erst dann vertrauter werden kann, wenn wir sie mit den zwar nicht weniger aufregenden, aber wenigstens länger bekannten Isosteren ClO_3F und F_3PO bzw. F_3NO ⁴²⁻⁴⁴⁾ in Beziehung bringen (Tabelle 8).

Tabelle 8. Charakteristische Eigenschaften der isosteren Verbindungen SNF_3 und POF_3

	SNF_3	POF_3
Schmp.	-72°	-68°
Sdp.	$-27,1^\circ$	$-39,8^\circ$
Punktgruppe	C_{3v}	C_{3v}
d(SN/PO)	1,416 Å	1,45 Å
d(SF/PF)	1,552 Å	1,52 Å

IV. Die künftige Entwicklung (1969)

Wenn man sich ein Bild der derzeitigen Bedeutung des Isosteriebegriffs zu machen versucht, so stellt man fest, daß das von *Langmuir* entworfene Konzept noch weithin verwendet wird.

Bent stellt dazu allerdings fest ^{24b)}: „Die Behandlung des isoelektronischen Prinzips in der chemischen Literatur gleicht der der Schrödinger-Gleichung: Es wird oft erwähnt, aber selten wirklich gebraucht.“

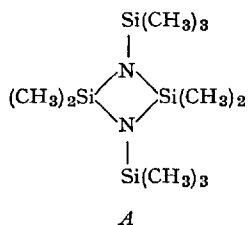
Es ist vor allem die angelsächsische Literatur, die die Bezeichnung „isoelektronisch“ mittlerweile dem *Langmuir*schen „isoster“ vorzieht. Darunter wird normalerweise das verstanden, was auch *Hückel* ²⁾, *Grimm* ³⁾ oder *Goubeau* ⁹⁾ als Isosterie bezeichnet haben, nämlich das Vorhandensein einer gleichen Gesamtzahl von Valenzelektronen in ähnlicher Verteilung über eine gleiche Zahl von schweren Atomen. Die hier ausgenommenen „leichten Atome“ werden — wie bei *Grimm* — durch Wasserstoff, Helium und Lithium repräsentiert, denn sie allein verfügen nicht über „innere“ Elektronenschalen.

Es wird meist wohlweislich darauf verzichtet, von den gesuchten und gefundenen Isosterenpaaren zu verlangen, daß sie in *allen* Einzelheiten übereinstimmende Eigenschaften aufweisen sollen. Das Schwergewicht hat sich ganz auf die atom- und elektronen-strukturellen Gegebenheiten

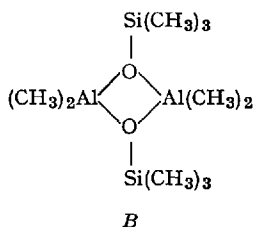
verlagert, und hier werden die Erwartungen selten oder nie enttäuscht, wenn nur wirklich sinnvolle Elementkombinationen betrachtet werden, bei denen sich die Polaritätsdifferenzen nicht grundlegend unterscheiden. Die spektroskopischen Eigenschaften sind natürlich häufig so eng mit der Molekülstruktur verknüpft, daß sie stillschweigend in die Beziehung mit eingeschlossen werden können.

Goubeau ⁹⁾ hat darauf hingewiesen, daß in diesem Zusammenhang eine ketten- oder ringförmige Molekülstruktur den Vorteil eines weitgehenden Ladungsausgleichs mit sich bringt. Gleiches gilt für mehr oder weniger ausgedehnte π -Elektronensysteme. Es ist bezeichnend, daß es gerade solche Verbindungen sind, die als klassische Beispiele für Isostere gelten können (Borazol/Benzol, Kohlendioxid/Lachgas etc.).

Einen ähnlichen Effekt bewirkt eine Umhüllung des isosteren Grundgerüsts durch stark raumerfüllende unpolare Gruppierungen, die den unterschiedlichen Feldeffekt in den zwischenmolekularen Kräften nicht oder nur wenig zu Geltung kommen lassen. Erst wenn solche zusätzlichen Anforderungen erfüllt werden können, dann tun Isosterenpaare dem Experimentator den Gefallen, neben einem isostrukturellen Molekülbau auch noch ähnliche oder gar gleiche physikalische Eigenschaften zu zeigen. Ein typisches Beispiel dafür kann eigenen Arbeiten entnommen werden. Die Silazanverbindung *A* und die Alumosiloxanverbindung *B* zeigen aus den genannten Gründen trotz der stark unterschiedlichen Ladungsverteilung im anorganischen Grundgerüst bemerkenswert ähnliche physikalische Konstanten. Es versteht sich von selbst, daß sie auch in allen Einzelheiten isostrukturell sind.



Schmp. 38,5° C
 Sdp. 85° C/7 Torr
 monoklin, $P2_1/n$
 $\beta = 104^\circ 23'$
 $a = 6,75$
 $b = 13,18$
 $c = 11,22$
 $d_4^{25} = 0,984$



Schmp. 45,5° C
 Sdp. 85° C/15 Torr
 monoklin, $P2_1/n$
 $\beta = 104^\circ 49'$
 $a = 7,00$
 $b = 13,22$
 $c = 11,02$
 $d_4^{25} = 0,997$

Neben dieser am weitesten verbreiteten Anwendung des Isosteriebegriffs als Mittel zur Kennzeichnung isoelektronischer Beziehungen, die die Existenz einer unbekannten Verbindung und ihre strukturellen Grundprinzipien recht sicher vorhersagen lassen, tritt seltener eine zweite, die die *Vertretbarkeit einer Substanz bei biochemischen oder physiologischen Reaktionsabläufen* durch ihr „Isosteres“ bezeichnet. Beispiele aus diesem Bereich wären die Klassifizierung fluor-organischer Verbindungen als Isostere ihrer Kohlenwasserstoff-Analogen ⁴⁵⁾: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CFH}_2\text{COOH}$ oder un- bzw. fluor-substituierte Steroide etc. Diese Terminologie geht zum Teil auf die *Erlenmeyerschen* Vorstellungen zurück, von denen schon die Rede war. (*R. Kuhn* hat für solche Zusammenhänge später den Begriff der „physiologischen Isomorphie“ eingeführt ⁴⁶⁾.)

B. Isostere metallorganische Verbindungen

I. Einleitung

In dem vorstehenden Überblick über die Entwicklung des Isosteriebegriffs in den letzten fünfzig Jahren wird angedeutet, wie dieses theoretische Konzept sich für die Entwicklung der Chemie in vielfältiger Hinsicht als fruchtbar erwiesen hat. Dies soll nun im folgenden zweiten Teil an Beispielen deutlicher herausgestellt werden, die eigenen Arbeiten der letzten Jahre entnommen sind ⁴⁷⁾. Die hier zusammengefaßten Ergebnisse wurden in der Überzeugung erarbeitet, daß „isosteres“ und „isoelektronisches“ Analogiedenken auch auf dem Sektor der metallorganischen Verbindungen von Hauptgruppenelementen von großem Wert sein kann, indem es die Auffindung neuer interessanter Verbindungstypen erleichtert oder sogar erst ermöglicht.

In all jenen glücklichen Fällen, wo man — unter Verfolgung eines genauen Ziels oder rein zufällig — einen Verbindungstyp aufzufinden vermag, der ungewöhnliche oder für den Bearbeiter besonders attraktive Eigenschaften aufweist, mußte es die Untersuchung von Isosteren erlauben, diese neuen Phänomene auch auf anderen Gebieten wiederzufinden. Dadurch aber konnten die Ergebnisse verallgemeinert oder wenigstens auf eine breitere Grundlage gestellt werden. So sollten sich beispielsweise neuartige Strukturprinzipien nicht nur einmal, sondern mehrfach anbieten, bestimmte physikalisch-chemische Phänomene mußten sich variieren und unter anderen Voraussetzungen reproduzieren lassen, und besonders günstige, i.e. ungewöhnliche stabile Bauelemente konnten in gewissen Grenzen simuliert werden. Überdurchschnittliche Beständigkeit eines Verbindungstyps konnte dazu ermutigen, die Synthese einer Verbindungsklasse zu versuchen, der man bei oberflächlicher Betrachtung keine Existenzchance einräumen würde.

Für die hier genannten Möglichkeiten werden im folgenden mehr oder weniger überzeugende Beispiele geboten werden. Grundlage dieser Arbeiten waren die Ergebnisse von Untersuchungen über Heterosiloxane, über die an anderen Stellen berichtet wurde ^{48, 49)}. In gewissem Sinne handelt es sich bei dem Inhalt der nächsten Seiten um „isostere Variationen“ über dieses Thema.

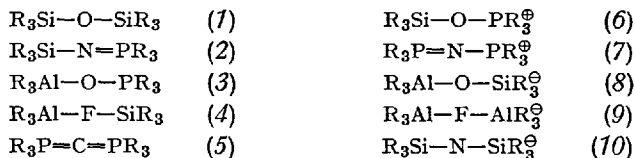
II. Organosiloxane, -heterosiloxane und ihre Isosteren

Es wurde mehrfach darauf hingewiesen ⁴⁷⁻⁵², daß die Struktureinheit Si—O—Si, wie sie sich nicht nur in den Modifikationen des Siliciumdioxids und in den Kieselsäuren und Silicaten, sondern auch in den Siliconen findet, in vieler Hinsicht ein Optimum an chemischer und thermischer Stabilität repräsentiert. Diese Tatsache regte zu Versuchen an, die hier obwaltenden günstigen Bindungs- und Strukturverhältnisse mit Hilfe des Konzepts der Isosterie zu simulieren oder wenigstens zu variieren. Dazu boten sich sowohl ausgehend von den Siloxanen als auch von den Heterosiloxanen zahlreiche Wege an, die der Reihe nach gegangen werden konnten.

1. Isostere einfacher Disiloxan-Verbindungen

Hexamethyldisiloxan ($1:R=CH_3$), wohl die am leichtesten zugängliche einfache Modellverbindung für Organosiloxane, wurde in den letzten Jahren sehr ausgiebig untersucht ^{51, 52}. Wir wissen daher über ihre Struktur- und Bindungsverhältnisse recht gut Bescheid, soweit solche Probleme überhaupt als vorübergehend oder gar endgültig gelöst gelten können^{a)}. Die wichtigsten Kriterien unter den angehäuften Informationen, nämlich die überraschend hohe Bindungsordnung (Si—O) ⁵², der große Valenzwinkel am Sauerstoffatom und die minimale Basizität des letzteren, die kein Zustandekommen stabiler Donator-Akzeptor-Komplexe dieses Siloxans erlaubt ^{47, 50}, sowie auch einige merkwürdige Erscheinungen in den NMR-Spektren ^{53, 54}, machen das Interesse an diesem Verbindungstyp verständlich.

Einfache Überlegungen ^{1, 9, 24} erlauben nun die Konzeption einer ganzen Reihe von isosteren und isoelektronischen Verbindungen, in denen sich vergleichbare Gegebenheiten wiederfinden sollten (2–5). Neben ungeladenen Vertretern, die im *Langmuir*schen Sinne mit den Siloxanen (1) „isoelektrisch“ sind ¹), muß theoretisch auch eine Reihe von ionischen Species existieren (6–10).



^{a)} R. W. Parry: „Ashes to ashes and dust to dust, if σ -bonding won't do it, π -bonding must!“ — Zitiert als persönl. Mitteilung bei B. B. Chastain, A. E. Rick, R. L. Pruett and H. B. Gray: J. Am. Chem. Soc. 90, 3994 (1968) Fußn. 33.

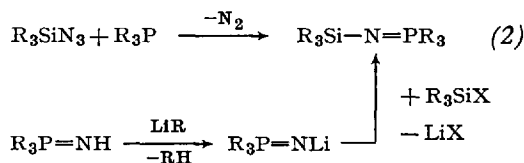
Nur fünf Typen dieser Reihe waren bislang wenigstens im Prinzip bekannt: (2), (5), (9), (10). Von den übrigen mußte bei oberflächlicher Betrachtung die Existenz von (3), (4) und (6) recht unwahrscheinlich erscheinen. Es spricht deshalb für die Brauchbarkeit des Konzepts, daß heute alle Vertreter als solche gesichert sind.

Die Tabelle 9 enthält Angaben über die Grundglieder der einzelnen Reihen, die nach den im folgenden beschriebenen Methoden erhalten werden konnten.

Tabelle 9. *Isostere des Hexamethyldisiloxans und einige ihrer isoelektronischen Homologen*

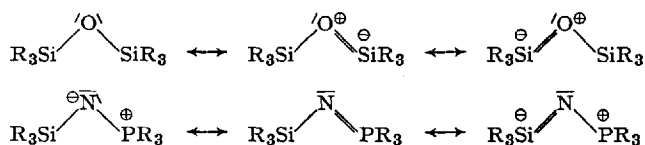
	Schmp. [° C]	Sdp. [° C]	Lit.
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	— 59	100.5	48)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNP}(\text{CH}_3)_3$	3—4	169	57)
$(\text{CH}_3)_3\text{AlOP}(\text{CH}_3)_3$	+ 89	117/1	60, 61)
$(\text{CH}_3)_3\text{AlFSi}(\text{CH}_3)_3$	— 24—25°	Zers.	62)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	208—210	—	64, 65)
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiOP}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$	fest	—	66)
$[(\text{CH}_3)_3\text{PNP}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$	267—269 (Z)	—	59)
$[(\text{CH}_3)_3\text{AlOSi}(\text{CH}_3)_3]\text{K}$	—	—	67)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlFAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{K}$	127—129	—	78—80)
$(\text{CH}_3)_3\text{GeOSi}(\text{CH}_3)_3$	— 68	117	68)
$(\text{CH}_3)_3\text{GeNP}(\text{CH}_3)_3$	—	69—71/72	58)
$(\text{CH}_3)_3\text{GaOP}(\text{CH}_3)_3$	+ 19	95/1	69)
$(\text{CH}_3)_3\text{SnOSi}(\text{CH}_3)_3$	— 59	141	68)
$(\text{CH}_3)_3\text{SnNP}(\text{CH}_3)_3$	—	85—88/11	58)
$(\text{CH}_3)_3\text{InOP}(\text{CH}_3)_3$	+ 34	88/1	69)
$(\text{CH}_3)_3\text{GeOGe}(\text{CH}_3)_3$	— 61	137	70)
$(\text{CH}_3)_3\text{GaOAs}(\text{CH}_3)_3$	+ 54	Zers.	71)
$[(\text{CH}_3)_3\text{PNAs}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$		—	59)
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{AlOP}(\text{CH}_3)_3$		125/1	74)
$\text{Li } [(\text{CH}_3)_3\text{SiNSi}(\text{CH}_3)_3]$	70—72°	115°/1	81, 82)
$\text{Na } [(\text{CH}_3)_3\text{SiNSi}(\text{CH}_3)_3]$	165—167°	170°/2	81, 82)
$\text{K } [(\text{CH}_3)_3\text{SiNSi}(\text{CH}_3)_3]$	Zers.	—	81, 82)

a) *N-Silyl-iminophosphorane* (2) entstehen nach Birkofer et al. 55, 56) aus Silylaziden und Phosphinen 57); in Sonderfällen bewährt sich auch ein Umweg über die metallierten Iminophosphorane 58), und deren Reaktionen mit Halogensilanen 59):



Das letztere Verfahren ist vor allem für die Synthese der entsprechenden Germanium- und Zinnanalogen gut geeignet.

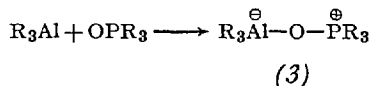
Das Studium der Eigenschaften der so erhaltenen Verbindungen zeigte, daß hier wie bei den Heterosiloxanen ⁴⁸⁾ den *Silicium*-Verbindungen die größte Beständigkeit zukommt. Ihre Stabilität übertrifft die anderer N-Alkyl-iminophosphorane z. T. beträchtlich. Dieser Befund und einige spektroskopische Daten berechtigen dazu, die Verbindungen des Typs (2) in gleicher Weise zu beschreiben wie die Siloxan-isosteren, nämlich durch die folgenden mesomeren Formeln:



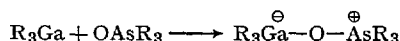
Es bedarf keiner Erwähnung, daß für beide Verbindungstypen die Gewichte auf die einzelnen Formen in verschiedener Weise verteilt sein werden. Dies ist aber nur als gradueller, nicht dagegen als prinzipieller Unterschied zu sehen. Das größere Gewicht der Formel $\text{R}_3\text{Si}-\overset{\ominus}{\text{N}}-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{R}_3$ für (2) erklärt u. a. die, verglichen mit (1) verbesserten komplexbildenden Eigenschaften (s. u.).

b) Hexaalkyl-phospha-alumoxane (3)

Die Verbindungen mit der Struktureinheit P—O—Al sind leicht als Addukte von Aluminiumalkylen an Phosphinoxide erkenntlich. Dementsprechend lassen sie sich auch aus diesen Komponenten in hohen Ausbeuten glatt synthetisieren ⁶⁰⁾:

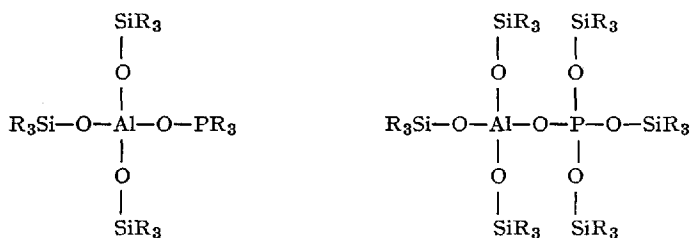


Entsprechendes gilt für die Komplexe von Arsenoxiden und den Metallalkylen der höheren Homologen des Aluminiums, z. B.:



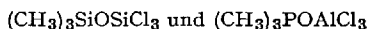
Das bemerkenswerte an den Verbindungen (3) ist erneut die große Beständigkeit der dreiatomigen Brücke Al—O—P. Trotz der enormen Reduktionskraft der Metallalkyle bleibt die Oxidationsstufe des Phosphors bis zu Temperaturen von ca. 200° C unangetastet. Zum Vergleich sei erwähnt, daß Boralkyle demgegenüber Phosphinoxide schon unter weit milderen Bedingungen zu Phosphinen zu reduzieren vermögen ⁷²⁾. Diese Abstufung der Eigenschaften kann wieder mit den Besonderheiten der Bindungsverhältnisse in den Siloxanisosteren ihre Erklärung finden (s.o.). Die NMR-spektroskopischen Daten ⁶⁰⁾ ergeben zusätzliche Hinweise auf diese Beziehung.

Die Parallelen zwischen Si—O—Si- und Al—O—P-Struktureinheiten sind auch vom Verbindungspaar SiO₂/AlPO₄ her geläufig, wo weitgehend isostrukturelle Gegebenheiten gefunden werden. Ein etwas größerer niedermolekularer Ausschnitt aus einem dreidimensionalen Verband dieses Typs kann in Verbindungen der folgenden Formel gesehen werden, über die erst kürzlich berichtet werden konnte ^{74, 75)}:



Letztere Verbindung (R=CH₃) zerfällt erwartungsgemäß leicht zu Aluminiumphosphat und Hexamethyldisiloxan.

Eine Dissertation aus dem *Wibergs*chen Arbeitskreis hat schon vor mehreren Jahren das Problem der Si—O—Si/Al—O—P-Isosterie behandelt (*G. Hastreiter*, Univ. München, 1959). Als Modellsubstanzen wurden hierzu aber vor allem die Phosphinoxid-addukte an Aluminiumhalogenide studiert. Unter den untersuchten Isosterenpaaren sei vor allem das folgende genannt:

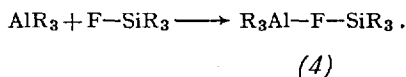


An analogen Strukturverhältnissen ist auch hier nicht zu zweifeln.

c) Die Aluminiumalkyl-komplexe der Fluorsilane (4)

Die Suche nach Verbindungen mit der Struktureinheit Si—F—Al erscheint zunächst völlig abwegig, wenn man bedenkt, daß kovalent gebundene Fluoratome gemeinhin keinerlei Donatoreigenschaften zeigen.

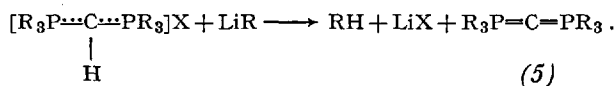
In der Tat ist es auch nicht möglich, mit Akzeptoren wie Bor-, Gallium- oder Indiumalkylen entsprechende Komplexe mit Fluorsilanen zu erhalten ⁷⁶⁾. Die genannten Komponenten gehen überhaupt keine Reaktion ein. Einzig und allein mit *Aluminium*alkylen gelingt eine Umsetzung ⁶²⁾ im Sinne der folgenden Gleichung:



Wenngleich die Beständigkeit der Produkte nicht groß ist — sie zersetzen sich unter Umlagerung zu Tetraalkylsilanen und Dialkylaluminiumfluoriden schon ab etwa 0° C — so zeigt ihre bloße Existenz die besondere Begünstigung der siloxan-isosteren Gruppierung Al-F-Si. Es ist angebracht darauf hinzuweisen, daß sich die Isosteren R₃SiF und R₃PO (vgl. S. 55) gegenüber Aluminiumalkylen also bemerkenswert gleichartig verhalten (3)/(4).

d) Bis-triarylphosphoranyliden-methane (5)

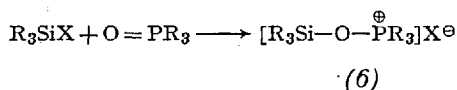
Ramirez u. Mitarb. haben vor einigen Jahren den ersten Vertreter dieser einfachsten difunktionellen Ylide beschrieben ⁶⁴⁾:



Schon bei diesen Versuchen fiel die hohe Bildungstendenz dieser Verbindungen auf, die mit unseren Vorstellungen jetzt in Einklang zu bringen ist. Untersuchungen eines zweiten Arbeitskreises ⁶⁵⁾ bestätigen diese Ansicht. Eigene Versuche an den *alkyl*substituierten Grundgliedern sind noch im Gange.

e) Trialkylsiloxy-trialkylphosphonium-halogenide (6)

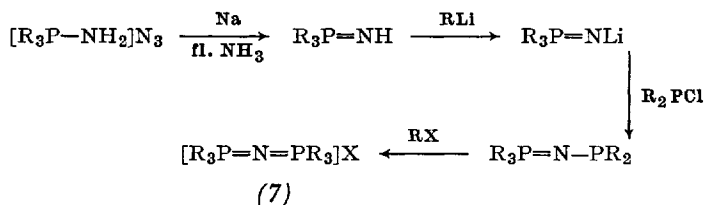
Trialkylhalogensilane gehen nur mit besonders starken Basen eine Komplexbildungsreaktion ein, die zu Verbindungen der allgemeinen Formel [R₃SiL]X führt (L = Ligand, X = Halogen). Es mag deshalb zunächst verwundern, daß, wie Beattie u. Mitarb. finden konnten ⁶⁶⁾, speziell Phosphinoxide leicht und vollständig mit Halogensilanen reagieren. Die Autoren erbrachten den Beweis, daß den Addukten eine ionische Struktur des Typs (2) zukommt:



In diesen salzartig aufgebauten Produkten besitzt das Kation vermutlich eine siloxananaloge Struktur, die sich offenbar bevorzugt ausbildet. Um die Energiebilanz der Reaktion günstig zu gestalten, müssen allerdings für X die Reste Jodid oder Perchlorat gewählt werden. Die anderen Halogensilane zeigen diese Umsetzungen nicht.

f) *Bis-phosphoranyliden-ammonium-salze* (7)

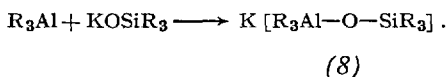
Salze mit Kationen des Typs $R_3PNPR_3^{\oplus}$ sind seit längerer Zeit bekannt ⁷⁷⁾. Diese Ionen treten bei einer ganzen Reihe von Reaktionen der Phosphor-Stickstoff-Chemie mehr oder weniger unvermutet auf und zeichnen sich somit durch hohe Bildungstendenz aus. Ihre thermische und chemische Stabilität ist meist beachtlich groß und macht die Substanzen zu leicht zu handhabenden Materialien. Die völlig *alkyl*-substituierten Grundglieder der Reihe wurden kürzlich durch gezielte Synthesen dargestellt ⁵⁹⁾ und standen somit jetzt für spektroskopische Untersuchungen ebenfalls zur Verfügung.



Auf dem schematisch bezeichneten Weg ⁵⁹⁾ sind verschiedene *unsymmetrisch* substituierte Typen der Bruttoformel (7) erhältlich. Dies war bisher nur über die N-Halogen-iminophosphorane möglich ^{77 b)}. Bsp.: $[R_3P \cdots N \cdots AsR_3]X$.

g) *Alkali-trialkylsiloxo-trialkylalanate* (8)

Alkali-trialkylsilanolate addieren in organischen Lösungsmitteln rasch und vollständig Aluminiumalkylverbindungen ⁶⁷⁾, z. B. nach der folgenden Gleichung:



Die dabei entstehenden Komplexsalze sind wegen der verschiedenen, in Abhängigkeit vom Kation und vom Lösungsmittel auftretenden Oligomeren strukturell schwer charakterisierbar. Obwohl sie mit Sicherheit die gewünschte siloxanisostere Gruppierung Al-O-Si enthalten, können sie deshalb vorerst nur mit Vorbehalt in diesem Zusammenhang

mit behandelt werden, bis genaueres über ihre Struktur in nichtionisierenden Lösungsmitteln bekannt ist.

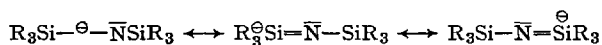
h) Komplexe Organometallfluoride des Typs (9)

In den Laboratorien von Ziegler war vor über 10 Jahren gefunden worden, daß Alkalifluoride mit Aluminiumalkylen nicht nur 1:1- sondern auch 1:2-Komplexe zu bilden vermögen ⁷⁸⁾: $\text{MF} \cdot 2 \text{AlR}_3$, wo $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ und $\text{R} = \text{Alkyl}$. Eine Röntgenstrukturanalyse konnte bald darauf zeigen, daß diese Salze sich aus Alkalikationen und gestreckten Anionen des Typs $\text{R}_3\text{AlFAIR}_3^\ominus$ zusammensetzen ^{79, 80)}. Dieser Befund, der am Beispiel des $\text{K}[\text{Al}_2\text{F}(\text{C}_2\text{H}_5)_6]$ erarbeitet wurde, warf neues Licht auf die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse in diesen so merkwürdig aufgebauten Substanzen: Der Valenzwinkel von 180° an den Fluoratomen ist ein Extremwert, wie er bei koordinativ zweibindigen Fluoratomen nur selten beobachtet wird. Es liegt nahe, zur Erklärung ein ähnliches Konzept zu benutzen wie bei den Siloxanen, wo die großen Valenzwinkel am Sauerstoff im Mittelpunkt des Interesses standen (s. o.) ⁵⁰⁻⁵²⁾.

So attraktiv eine Deutung auf der Basis von $(p \rightarrow d)$ π -Mehrfachbindungsanteilen auch erscheinen mag, so kann doch ein rein elektrostatisches Modell hier nicht widerlegt werden. Immerhin aber läßt die Beständigkeit der komplexen Ionen $\text{R}_3\text{AlFAIR}_3^\ominus$ die Existenz der Isosteren $\text{R}_3\text{Si}-\text{F}-\text{AlR}_3$ (4) weniger abwegig erscheinen. Man wird sogar dazu ermutigt, diese Analogie zum Anlaß für die Vermutung zu nehmen, daß in (4) am Fluoratom sehr große Valenzwinkel anzutreffen sein werden.

i) Metall-bis-trialkylsilyl-amide (10)

Als vorläufig letztes Glied der Reihe von Isosteren einfacher Siloxane sind die anionischen Species vom Typ $\text{R}_3\text{Si}-\text{N}-\text{SiR}_3^\ominus$ zu nennen. Umfangreiche Arbeiten der letzten Jahre haben klar gemacht, daß auch Verbindungen, in denen diese Struktureinheit vorkommt, in vieler Hinsicht eine Sonderstellung unter den Metallamiden einnehmen ^{81, 82)}. Aus diesem Grunde mußte dieser Zweig der Chemie der Silicium-Stickstoff-Chemie, für den es keine Parallelen gab, völlig neu erschlossen werden ⁸¹⁾. Die jetzt vorliegenden Ergebnisse lassen keinen Zweifel daran, daß dem Strukturprinzip $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ hohe Bildungstendenz, große Stabilität und besondere Strukturverhältnisse zukommen ⁵²⁾. Gerade diese Merkmale erinnern an die Befunde bei den isosteren Siloxanen. Es erscheint daher gerechtfertigt, die für $\text{Si}-\text{O}$ -Verbindungen vorgeschlagenen theoretischen Ansätze auf diese $\text{Si}-\text{N}$ -Verbindungen zu übernehmen.



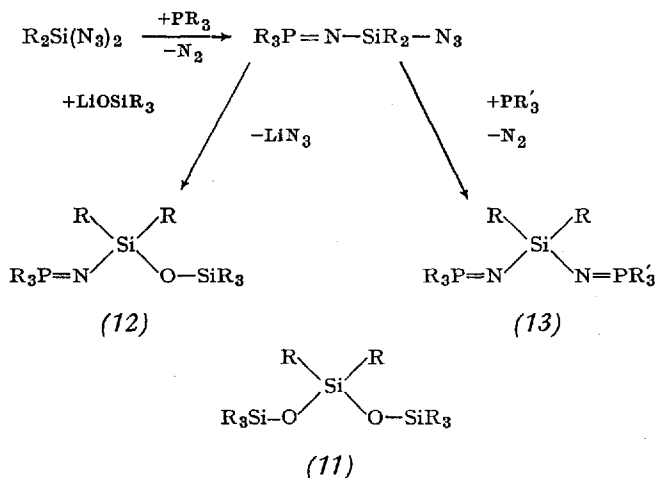
Dabei ist lediglich dem Einfluß des Gegenions in entsprechender Weise Rechnung zu tragen ^{52, 81, 82}). Einige Beispiele für Alkalidisilylamide sind in Tabelle 9 mit aufgenommen.

Man erkennt leicht, daß mit den unter (2)–(8) gegebenen Verbindungstypen noch keineswegs alle im Sinne der Isosterie gegebenen Möglichkeiten erschöpft sind. Die noch verbleibenden Elementkombinationen entfernen sich jedoch in zunehmendem Maße vom gewählten Ausgangspunkt und lassen die zu betonende Beziehung immer weniger sinnvoll erscheinen. Einige sind auch chemisch nicht mehr realisierbar.

2. Isostere einfacher Trisiloxane (11–12)

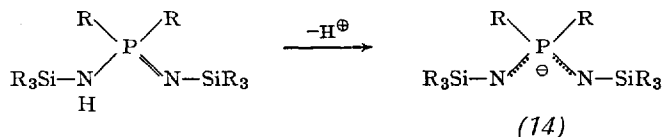
Es ist klar, daß sich bei Verlängerung des anorganischen Skeletts von Disiloxanen um eine Si–O-Struktureinheit die Struktur- und Bindungsverhältnisse nicht grundlegend ändern. Aus diesem Grund wurde den Isosteren der Trisiloxane und ihrer Homologen nicht das gleiche Interesse entgegengebracht. Trotzdem ergaben einige gezielte Untersuchungen an ausgewählten Verbindungen einige aufschlußreiche Resultate.

Durch die nun schon geläufige SiO/PN-Substitution entstehen aus den Trisiloxanen (11) formal zwei Typen von Isosteren, nämlich (12) und (13). Von beiden Gruppen sind inzwischen einfache Vertreter erhalten und charakterisiert worden ^{57 b, c}). Die Synthesewege sind in dem folgenden Schema dargelegt:



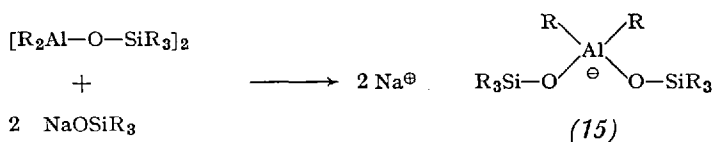
Die Ausführung der Synthese für (13) in zwei Stufen ermöglicht auch die Darstellung unsymmetrischer Vertreter dieses Typs ($\text{R} \neq \text{R}'$).

Eine „anionische Variante“ dieser Isosterengruppe findet sich in den deprotonierten Silylamino-silylimino-diorgano-phosphoranen der allgemeinen Formel (14):



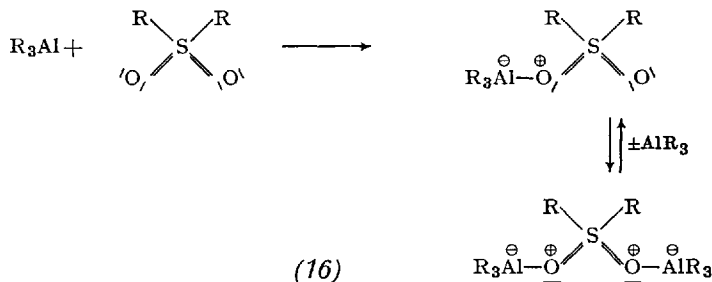
Derartige Deprotonierungsreaktionen verlaufen sehr leicht und machen „14-salze“ leicht zugänglich ^{83,142}), so daß sie zu mannigfaltigen Umsetzungen herangezogen werden können (s. u.). Ähnlich einfach gestalten sich die Synthesen für die isosteren Anionen des Typs (15).

Die Addition von Alkalisilanolaten an Alumosiloxane ergibt in hohen Ausbeuten die entsprechenden Alkali-alumodisiliconate ⁸⁴), z. B.



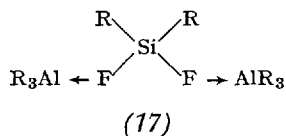
Diese Salze sind trotz des Vorliegens hydrolyselabiler AlR_2 -Gruppen kurzzeitig unzersetzt in kaltem Wasser löslich. Erst die Gegenwart von Mineralsäuren führt zu raschem hydrolytischem Abbau.

Schwierigkeiten bereitet hingegen bislang die Darstellung von Trisiloxan-isosteren des Typs (16.) Solche Verbindungen sind leicht als 1:2-Komplexe von Sulfonen mit Aluminiumorganylen erkenntlich. Es gelingt zwar, in eindeutiger Weise 1:1-Komplexe $\text{R}_2\text{SO}_2 \cdot \text{AlR}_3$ zu synthetisieren und sie in Struktur und Zusammensetzung zu sichern ⁸⁵), doch stößt die Addition eines zweiten Mols AlR_3 an diese auf Hindernisse. Die gewünschte Zusammensetzung wird meist nicht vollständig erreicht und das Produkt gibt bereits unter milden Bedingungen wieder Aluminiumorganyl ab.

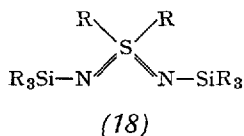


Dies ist in gewisser Weise verständlich, da den elektronegativen Elementen des Gerüsts hohe positive Formalladungen zugemutet werden. Eine Stabilisierung durch (pd) π -Wechselwirkung müßte diese Verhältnisse sogar noch verschlechtern und scheint daher wirkungslos zu bleiben.

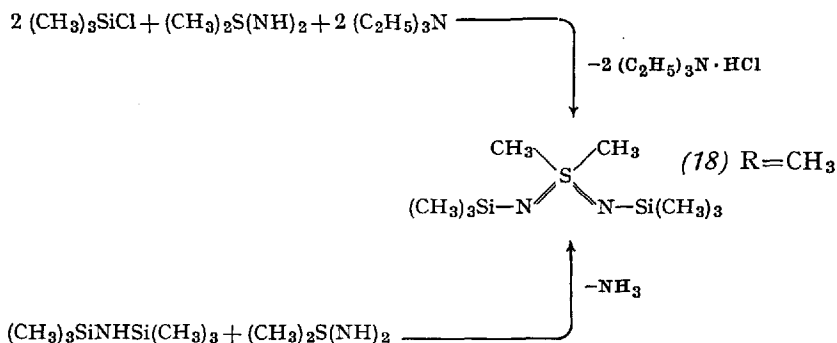
Gleiches gilt im übrigen für 1:2-Komplexe von Dialkyldifluorsilanen mit Aluminiumalkylen, für deren Existenz bisher keine Anhaltspunkte vorliegen ⁸⁶⁾:



In der letzten Zeit wurde die Gruppe der Trisiloxanisosteren um einen weiteren interessanten Vertreter (18) bereichert ⁸⁷⁾:



Das nach dem folgenden Verfahren erhältliche Bistrimethylsilyldimethylsulfodiimid stellt das lange erwartete Grundglied einer neuen Klasse ungeladener Isosterer vom Trisiloxantyp dar.



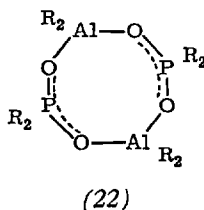
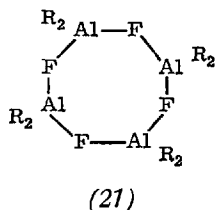
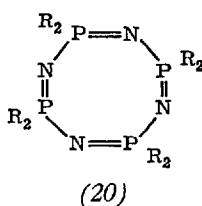
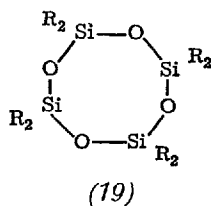
Einer Synthese höherer Homologen dürfte nichts mehr im Wege stehen.

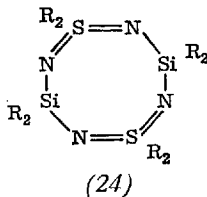
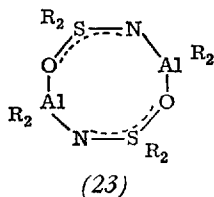
Tabelle 10. *Trisiloxane und ihre Isosteren*

	Typ	Schmp. [° C]	Sdp. [° C]	Lit.
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	(11)	— 86	151,7°	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{CH}_3)_3$	(12)		46—47°/0,5	47, 57 b)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOGes}(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{CH}_3)_3$	(12)	(— 12)—(— 10°)	41—42°/0,2	57 b)
$(\text{CH}_3)_3\text{PNSi}(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{CH}_3)_3$	(13)	24—25°	77—78°/0,3	143)
$(\text{CH}_3)_3\text{PNGes}(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{CH}_3)_3$	(13)	9—10°	72—75°/10 ⁻²	57 b)
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiNP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]\text{Li}$	(14)	Zers.	190—172° 0,1/Subl.	83, 142)
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiOAl}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]\text{Na}$	(15)	215°	—	84)
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiOAl}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]\text{K}$	(15)	125°	—	84)
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiOGa}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]\text{Na}$	(15)	129—130°	—	84)
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiOGa}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]\text{K}$	(15)	117—119°	—	84)
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiOIn}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]\text{Na}$	(15)	87—89°	—	84)
$(\text{CH}_3)_3\text{AlO}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$	s. S. 72	29—30°	88—93°/0,1 (Z)	85)
$(\text{CH}_3)_3\text{AlOS}(\text{CH}_3)_2\text{OAl}(\text{CH}_3)_3$	(16)	6—8°	93—98°/0,2 (Z)	85)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNS}(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$	(18)		103°/16	87)

3. Isostere cyclischer Siloxane

Unter den Diorganopolysiloxanen der allgemeinen Formel $[\text{R}_2\text{SiO}]_n$ sind bei Gegenwart einfacher Reste R die *Tetrameren* die beständigsten Oligomeren (19). Es galt deshalb hier, die jeweils entsprechenden Isosteren aufzufinden und vergleichend zu studieren. Unter diesen waren bisher die folgenden Species (19)—(24) Gegenstand eingehender Untersuchungen:





Zusammenfassend kann vorweggenommen werden, daß sich in bemerkenswert eindeutiger Weise in allen Fällen eine Tendenz zur Achte-ringbildung abzeichnet, obwohl für alle der angeführten Verbindungen im Prinzip auch andere Oligomeren zwanglos denkbar sind. Schon diese simple Tatsache unterstreicht die strukturbestimmende Wirksamkeit der Isosteriebeziehung.

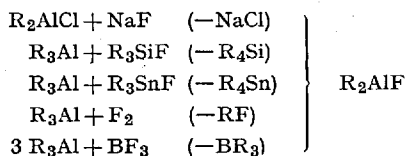
a) Cyclische Organo-phosphornitril-Verbindungen ⁸⁸⁾

Die mit der allgemeinen Formel (20) belegten Phosphornitrilverbindungen sind seit langem Bestandteil der Organophosphorchemie. In eigenen Arbeiten brauchte hier also nichts nachgetragen zu werden. Die Angaben der Tabelle 2 sind der Literatur entnommen. Es sei nur kurz rekapituliert, daß es sich bei den für uns interessanten Alkylderivaten (20, R=Alkyl) meist um stabile Verbindungen handelt, deren Beständigkeit bei den Tetrameren erwartungsgemäß ihr Maximum erreicht.

b) Diorgano-aluminiumfluoride (21)

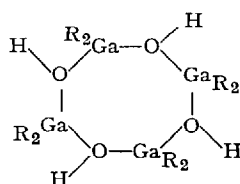
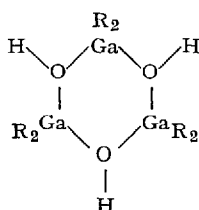
Substanzen der Bruttoformel R_2AlF erwiesen sich nach Arbeiten aus den letzten Jahren ^{62, 63, 76, 89-92)} sowohl für $R=CH_3$ und C_2H_5 wie auch für $R=C_6H_5$ als tetramere Verbindungen $[R_2AlF]_4$. IR- und NMR-Untersuchungen sind mit einer symmetrischen Achte-ringformel (21) in Einklang. Dies zeigt erneut die Bevorzugung dieser Molekülgeometrie bei Diorganosiloxan-isosteren. Die Tatsache, daß die achtgliedrigen Ring-systeme vermutlich sogar planar gebaut sind, läßt die Annahme zu, daß diese Oligomerie vor allem wegen der besonders großen Valenzwinkel an den Fluoratomen eingegangen wird.

Die unten angegebene Übersicht erläutert einige Syntheseprinzipien für Diorgano-aluminiumfluoride.



Die Syntheseverfahren sind größtenteils auch auf die Dialkylgalliumfluoride übertragbar ^{76, 93, 94}). Für letztere finden sich dann im übrigen vergleichbare Molekülstrukturen.

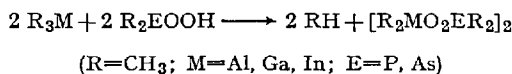
Beim Gallium existiert überdies ein tetrameres Dimethylgalliumhydroxid, dessen Struktur in allen Einzelheiten untersucht wurde ⁹⁵⁻⁹⁷). Dieses Isostere des Dimethylgalliumfluorids (nach *Grimm*) tritt wiederum als Tetrameres und Trimeres auf. Ersteres besitzt im Kristallverband eine nur wenig gewellte Achtringstruktur:



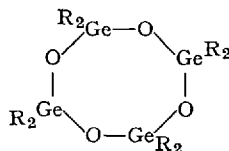
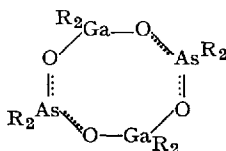
c) Diorganoaluminium-diorganophosphinate (22)

Coates u. Mitarb. ^{98, 99}) untersuchten vor wenigen Jahren die Reaktion von Aluminiumtrimethyl mit Dimethylphosphinsäure und konnten nachweisen, daß dem unter Methan-Entwicklung gebildeten Produkt der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{AlO}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ doppeltes Molekulargewicht zukommt. Sie formulierten deshalb im Sinne von (22), $\text{R}=\text{CH}_3$.

Inzwischen wurde diese Annahme durch eine Kristallstrukturanalyse am Gallium-Homologen bestätigt ¹⁰⁰) und sowohl das Syntheseprinzip wie auch die Struktur wurde als verallgemeinerungsfähig erkannt ^{98, 99, 101}) (Tabelle 2).

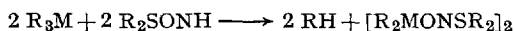


Interessant ist auch hier wieder das strukturanalytische Ergebnis ¹⁰⁰), daß das Ringsystem nur wenig von der Planarität abweicht. Von den übrigen bisher bekannten Beispielen ist vor allem das dimere Dimethylgallium-dimethylarsinat ¹⁰¹) zu nennen, das zum Oktamethyl-cyclo-tetragermoxan ¹¹⁰) in enger Isosteriebeziehung steht.



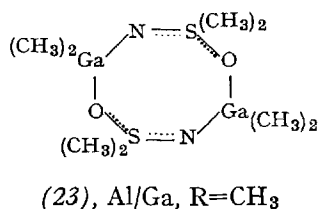
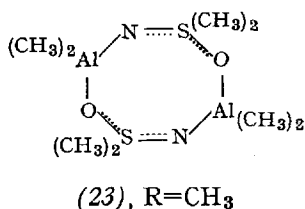
d) Diorganoaluminium-diorganosulfoximide (23)

Sulfoximine R_2SONH sind Isostere der Phosphinsäuren R_2POOH . So konnte man vermuten, daß sich die beiden Isostere in ihren Verbindungen ohne Schwierigkeiten vertreten können. Das Experiment zeigte ¹⁰¹⁾, daß Dialkylaluminium-sulfoximide tatsächlich dimere Moleküle bilden und die Strukturprinzipien der Phosphinate unverändert beibehalten: (23), ($R=CH_3$). Auch die Synthesen verlaufen analog:

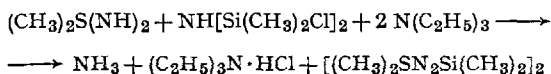


($M=Al, Ga, In$). Der Sulfoximid-Rest stellt damit wie der Phosphinat-Rest einen neuen Typ eines zweizähligen Liganden dar, der vielseitig einsatzfähig ist ¹⁰²⁾.

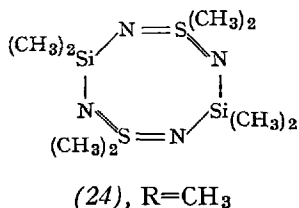
Beispiel:

*e) Diorganosilyl-diorganosulfodiimide (24)*

Unter den schon erwähnten silyl-substituierten Sulfodiimiden ⁸⁷⁾ findet sich auch ein cyclischer Vertreter, der aus Dimethylsulfodiimin, Dichlor-tetramethyldisilazan und Triäthylamin zugänglich ist:



Der so gewonnenen Substanz ⁸⁷⁾ kommt eine Struktur mit achtgliedrigem Ringsystem zu, die leicht als isoster zu (19–23) erkenntlich ist:



Die enge Beziehung zu den Phosphornitrilverbindungen ist besonders offensichtlich (paarweise Substitution der Phosphoratome gegen Si/S-Paare).

Das permethylierte Grundglied der Reihe, der einzige bislang bekannte Vertreter, ist von beachtlicher thermischer Beständigkeit und steht darin seinen Isosteren wohl kaum nach.

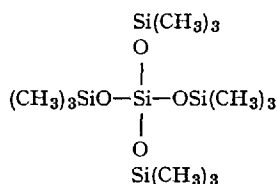
Tabelle 11. *Isostere des Octamethyl-cyclotetrasiloxans und einige ihrer Homologen*

	Schmp.	Sdp.	Typ	Lit.
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$	17,5	175/760	(19)	51)
$[(\text{CH}_3)_2\text{PN}]_4$	163–164	—	(20)	88)
$[(\text{CH}_3)_2\text{AlF}]_4$	Glas	98–100/80	(27)	89–92)
$[(\text{CH}_3)_2\text{AlO}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$	42°	100°/0,01	(22)	98, 99)
$[(\text{CH}_3)_2\text{AlNOS}(\text{CH}_3)_2]_2$	184–5°(Z)	160°/0,01	(23)	101)
$[(\text{CH}_3)_2\text{GeO}]_4$	133,4°	211°	(19)	110)
$[(\text{CH}_3)_2\text{GaF}]_4$	27,5°	—	(21)	76, 94)
$[(\text{CH}_3)_2\text{AlO}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$	182–6°	—	(22)	101)
$[(\text{CH}_3)_2\text{GaO}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$	54°	80°/0,01	(22)	98–100)
$[(\text{CH}_3)_2\text{GaO}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$	144–145	110/0,01 ^{a)}	(22)	101)
$[(\text{CH}_3)_2\text{InO}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$	168	160°/1	(22)	101)
$[(\text{CH}_3)_2\text{GaNOS}(\text{CH}_3)_2]_2$	151–2	100°/0,01	(23)	101)
$[(\text{CH}_3)_2\text{InNOS}(\text{CH}_3)_2]_n$	219(Z)	—		101)
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiN}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2]_2$	154°	90–100/0,1	(24)	87)

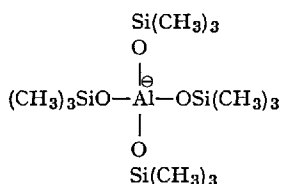
4. Isostere verzweigt-kettiger Siloxane

Organosiloxane mit der symmetrischen Struktureinheit (25) sind in größerer Zahl bekannt. Sie enthalten einen durch organische Reste „monomerisierten“ Ausschnitt aus dem Quarzgitter. Die zugehörigen Heterosiloxane ⁴⁸⁾ (Tabelle 4) repräsentieren in entsprechender Weise die weniger gut bekannten Germanium- und Zinnsilikate $\text{Ge}(\text{SiO}_4)$ und $\text{Sn}(\text{SiO}_4)$. An diesen Modellsystemen lassen sich die charakteristischen Bindungsverhältnisse leicht näher untersuchen.

Es lag nahe, auch nach solchen Modellverbindungen zu suchen, in denen Ausschnitte aus dem Gitter der *Aluminiumsilicate* in definierter niedermolekularer Form vorliegen. Dieser Verbindungstyp fand sich bei den Metall-tetrakis-trimethylsiloxo-*alanaten* und -*gallanaten* ¹⁰³⁾, deren Anionen (26) leicht als isoster zu Tetrakis-trimethylsiloxo-silan und -german erkenntlich sind.



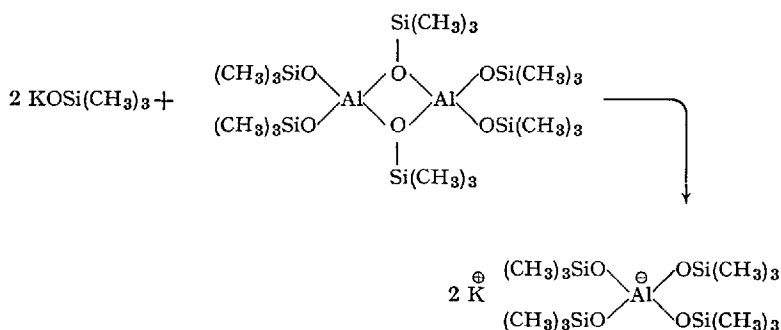
(25)



(26)

Ein weiteres Isosteres dieser Reihe wurde schon weiter oben erwähnt (vgl. 3).

Salze mit dem Anion (26) oder dessen Galliumanalogen (26, Al/Ga) werden erhalten ¹⁰³⁾ durch die Umsetzung von Alkali- oder Pseudoalkali-silanolaten ¹⁰⁴⁾ mit Alumo- bzw. Gallosiloxanen ¹⁰⁵⁾, z.B.:

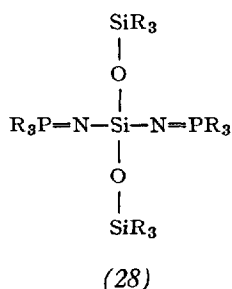
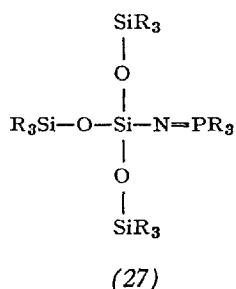


Die Struktur der Anionen wurde an einem Beispiel durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ¹⁰⁶⁾. Dabei zeigte sich das erwartete silikatanaloge Bauprinzip.

Die beschriebenen Gegebenheiten ließen sich im übrigen auch bei Siloxanverbindungen des dreiwertigen Eisens wiederfinden (Eisensilicate) ¹⁰⁷⁾.

In der Tabelle 12 sind einige verzweigt-kettige Heterosiloxane und -silikate zusammengestellt.

Die theoretisch denkbaren Isosteren des Typs (27, 28) etc. wurden bislang noch nicht untersucht. Es besteht kein Anlaß, an ihrer Existenzfähigkeit zu zweifeln, da sie leicht als Siloxy-derivate des N-Silylimino-phosphorans erkenntlich sind (3).



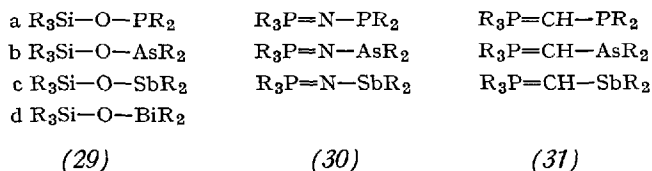
5. Isostere von Heterosiloxanen

In den vorhergehenden Kapiteln wurden immer dann bereits auch Heterosiloxane berücksichtigt, wenn diese in besonders enger Beziehung zu den Siloxanen selbst oder zu ihren Isosteren standen. Dies gilt z. B. für Siloxanverbindungen des Germaniums und Zinns oder des Aluminiums und Galliums.

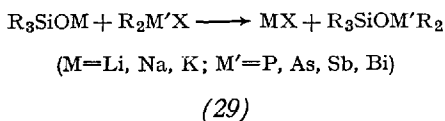
Tabelle 12. Verzweigte Siloxane, Heterosiloxane und ihre Isosteren

	Typ	Schmp. [°C]	Sdp. [°C]	Lit.
$\text{CH}_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$		— 74°	190°	48)
$\text{CH}_3\text{Ge}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$		—	77°/10	48, 68)
$\text{CH}_3\text{Sn}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$		34	49°/1	48, 68)
$\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$	(25)	— 60°	220°	48)
$\text{Ge}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$	(25)	— 59°	198°	48, 68)
$\text{Sn}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$	(25)	64°	60°/1 Subl.	48, 68)
$\text{Li}[\text{Al}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4]$	(26)	190°(Z)	185—210°/0,1	103)
$\text{Na}[\text{Al}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4]$	(26)	250°	—	103)
$\text{K}[\text{Al}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4]$	(26)	250°	—	103)
$\text{Li}[\text{Ga}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4]$	(26)	185°(Z)	185—210°/0,1	103)
$\text{Na}[\text{Ga}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4]$	(26)	250°	—	103)
$\text{K}[\text{Ga}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4]$	(26)	250°	—	103)
$[(\text{CH}_3)_4\text{Sb}][\text{Al}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4]$	(26)	180,5°	180°/1 Subl.	103)
$[(\text{CH}_3)_4\text{Sb}][\text{Ga}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4]$	(26)	190,5°	190°/1 Subl.	103)
$\text{Na}[\text{Fe}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4]$	(26)	Zers. ab 200°	—	107)
$\text{K}[\text{Fe}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4]$	(26)	Zers. ab 200°	—	107)
$[(\text{CH}_3)_4\text{Sb}][\text{Fe}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4]$	(26)	193°	190°/1	103)

Es finden sich jedoch auch bei anderen Heterosiloxanen entsprechende Zusammenhänge. Als Beispiele hierfür sollen kurz die Siloxanverbindungen der Elemente der 5. Hauptgruppe des Periodensystems angeführt sein ^{104,146a}). Sie besitzen die charakteristischen Struktureinheiten (29 a–d).



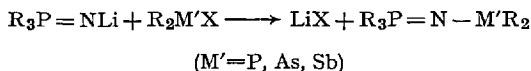
Für ihre Darstellung kann fast durchwegs das gleiche Syntheseprinzip zur Anwendung kommen ^{104,146a}), nämlich die Umsetzung von Alkylsilanolaten mit Diorganometall-halogeniden.



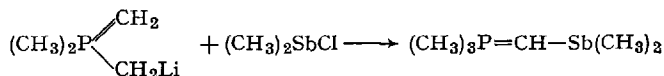
Die Glieder dieser Reihen sind wegen der Verfügbarkeit je eines freien Elektronenpaares am Heteroatom durchwegs außerordentlich empfindlich gegen Oxydation und unterliegen überdies leicht der Hydrolyse ¹⁰⁴).

Völlig analoges Verhalten findet sich nun auch bei den erst kürzlich erhaltenen Isosteren auf Phosphinimid-basis ⁶⁰) (30 a–c) sowie bei den zugehörigen organometalloid-substituierten Phosphor-yliden (31 a–c) ^{108,109}). Letztere sind unter Zugrundelegung des *Grimmschen* Verschiebungssatzes leicht als Isostere von (30 a–c) erkenntlich.

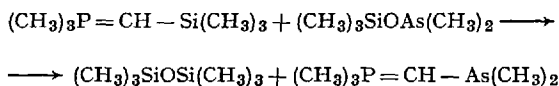
Die Darstellung der Verbindungen (30) gelingt nach Verfahren, die denen für (29) gleichen. Die Umsetzung von Alkali-trialkyl-phosphinimiden mit Diorganometalloid-halogeniden ⁵⁹) ist hier die Methode der Wahl:



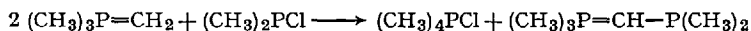
Nur bedingt damit vergleichbar sind dagegen die Darstellungsmethoden für die substituierten Phosphor-ylide des Typs (31 a–c). Dies gilt ebenfalls für die Synthese von (31 c) ¹⁰⁹); z. B.:



(31 b) ist besser durch die Anwendung der „Heterosiloxanmethode“ erhältlich ¹⁰⁹⁾. Diesem Reaktionsverlauf liegt eine Entsilylierung von Silyl-yliden mit nachfolgender Substitution zugrunde:



Triebkraft der Reaktion ist die energetisch besonders begünstigte Bildung von Hexamethyldisiloxan. Die Synthese des Phosphor-homologen (31 a) bedient sich der Quaternierung des Ausgangslylids und einer nachfolgenden Umylidierung:



In der Tabelle 13 sind die Eigenschaften der isosteren Verbindungen einander gegenübergestellt. Auch allen Vertretern der Typen (30) und (31) ist jene Empfindlichkeit eigen, von der schon bei (29) die Rede war. Speziell die spektroskopischen Daten lassen daneben ebenfalls zahlreiche Analogien erkennen.

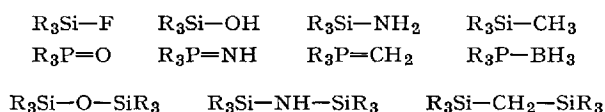
Tabelle 13. Einige Organoheterosiloxane und ihre Isosteren

	Typ	Schmp. [° C]	Sdp. [° C]	Lit.
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	(29 a)	—	103—106°/0,5	108)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOAs}(\text{CH}_3)_2$	(29 b)	—	116°/725	104)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSb}(\text{CH}_3)_2$	(29 c)	—	144°/720	104)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	(29 c)	—	70°/11	104)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOBi}(\text{CH}_3)_2$	(29 d)	42—44°	60° Zers.	146 a)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOBi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	(29 d)	—	70—74°/1	146 a)
$(\text{CH}_3)_3\text{PNP}(\text{CH}_3)_2$	(30 a)	8,5—10°	85—86°/12	59)
$(\text{CH}_3)_3\text{PNA}(\text{CH}_3)_2$	(30 b)	—	96—99°/12	59)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNSb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	(30 c)	—	Zers. ab 80°	108 a)
$(\text{CH}_3)_3\text{PCHP}(\text{CH}_3)_2$	(31 a)	—12—10°	80—82°/12	109)
$(\text{CH}_3)_3\text{PCHAs}(\text{CH}_3)_2$	(31 b)	—37—35°	85—87°/12	109)
$(\text{CH}_3)_3\text{PCHSb}(\text{CH}_3)_2$	(31 c)	—27—25°	40—42°/0,1	109)

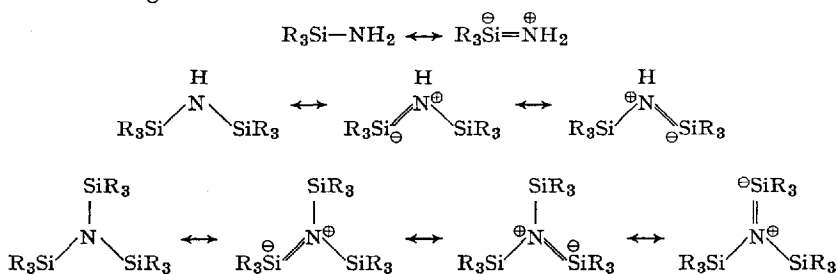
III. Silylamine, Silazane, Trisilylamine und ihre Isosteren

1. Isostere einfacher Silazan-Verbindungen

Wird vergleichenden Überlegungen zusätzlich auch der *Grimmsche* Hydridverschiebungssatz zugrunde gelegt, so sind Silylamine und Silazane sehr leicht als Isostere der Silanole und Siloxane erkenntlich. (In den nachstehend angegebenen Formeln sind auch einige weitere eng verwandte Verbindungsklassen mit einbezogen.):

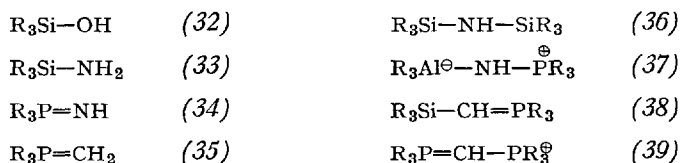


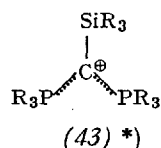
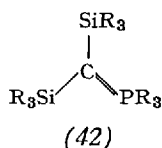
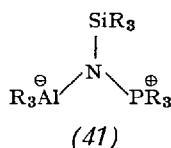
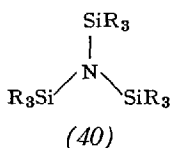
Es erschien daher lohnend, die Untersuchungen auch auf diese Verbindungstypen und ihre Isosteren auszudehnen. Dies verlockte um so mehr, als über Silicium-Stickstoff-Verbindungen umfangreiches Material vorlag, das eine ideale Ausgangsbasis für vergleichende Untersuchungen darstellte ^{51, 52, 81}). Bekanntlich sind die geringe Basizität dieser Stoffe, die planare Anordnung der drei Siliciumatome um das zentrale Stickstoffatom in den Trisilylaminen und die doch noch beträchtliche Bindungsenergie Si-N die hervorstechendsten Eigenheiten dieser Verbindungsklassen ^{51, 52, 81}). Zu ihrer Interpretation werden Formeln der folgenden Art bevorzugt:



Ähnliches mußte prinzipiell wieder für die zugehörigen Isosteren gelten.

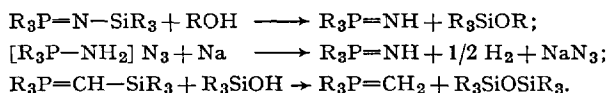
Von diesen sollen uns hier die folgenden Typen (35)–(43) interessieren.





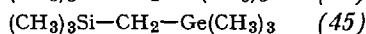
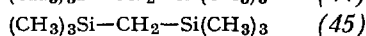
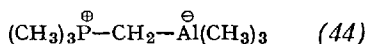
a) Imino- und Alkyliden-trialkylphosphorane (34, 35)

Die einfachen, alkylsubstituierten Grundglieder der Typen (34) und (35) waren lange nicht bekannt. Einschlägige Darstellungsmethoden waren nur auf die Arylverbindungen anwendbar. In neuen Syntheseversuchen, die erst in den letzten Jahren ausgeführt wurden, bediente man sich der spezifischen Reaktivität der entsprechenden Silylverbindungen (2) ^{55, 56}) und (38) ¹¹¹), und war so erstmals erfolgreich. Wo auch dieser Weg nicht gangbar war, wie bei $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{NH}$, mußte nochmals eine andere Route eingeschlagen werden ^{59, 112}):



Auf diese Weise wurden Substanzen vom Typ (34) und (35) zugänglich, an deren solvatreier Existenz früher Zweifel gehegt wurden. Tabelle 14 zeigt, daß in einer interessanten Reihe isostere Verbindungen (nach *Grimm*) jetzt nur noch Trimethylsilylamin als „missing link“ angemerkt zu werden braucht (Triäthylsilylamin ist bekannt!).

An dieser Stelle kann als Detail am Rande vermerkt werden, daß die Alkylenphosphorane (35) mit Aluminiumalkylen stabile 1:1 Komplexe (44) bilden, die sich als Isostere der Disilmethylene (45) gut in die Systematik einordnen lassen ¹¹¹). Auf sie soll hier nicht näher eingegangen werden. Gleiches gilt für die Heterosilmethylene mit Germanium, Zinn und Blei ^{113, 114}). Beispiele ^{111, 113}):



*) *Anm. b. d. Korr.*: Ein weiteres Isosteres dieser Reihe wurde in den Bis-trialkylsilyl-amino-trialkylphosphoniumsalzen (43a) aufgefunden. Diese Kationen entstehen bei der Addition von N-Silyl-iminophosphoranen (2) an Trialkylhalogensilane (*W. Wolfsberger* und *H. Schmidbauer*, unveröffentl.):

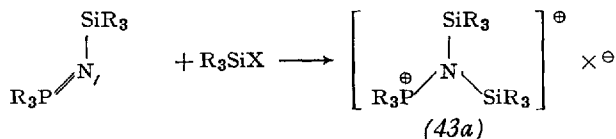


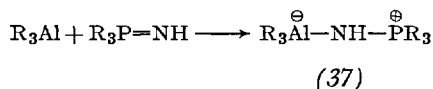
Tabelle 14. *Trimethylfluorsilan, Trimethylphosphinoxid und ihre Isosteren*

	Schmp. [° C]	Sdp. [° C]	Lit.
(CH ₃) ₃ SiF	−74,3	16,4	*)
(CH ₃) ₃ SiOH	−4,5	98,9	*)
(CH ₃) ₃ SiNH ₂	—	—	—
(CH ₃) ₃ SiCH ₃	: −101,7 : −99,5	26,2	*)
(CH ₃) ₃ PO	141,5	2165/760	115)
(CH ₃) ₃ PNH	59—60	70/1	59)
(CH ₃) ₃ PCH ₂	14—16	120/754	111)
(CH ₃) ₃ PBH ₃	103—103,5	subl.	116, 117)

*) Vgl. Handbücher der Organosiliciumchemie.

b) Aluminiumtrialkylkomplexe der Iminotrialkylphosphorane (37)

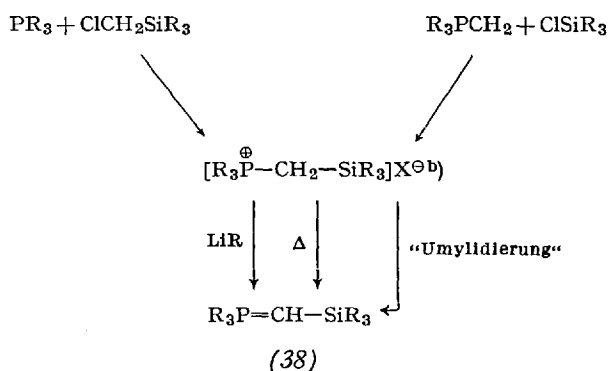
Die Substitution des Si₂-Paares eines Disilazanmoleküls (36) durch ein isosteres Al/P-Paar führt theoretisch zu den Verbindungen des Typs (37). Solche Substanzen sind auch experimentell darstellbar geworden ⁵⁹⁾, seit die Iminophosphorane (34) zur Verfügung stehen. Die Reaktion nach der Gleichung



liefert bei tiefen Temperaturen die gewünschten Produkte. Die positive Polarisierung des NH-Wasserstoffatoms bewirkt jedoch schon bei ca. 40° C eine Folgereaktion ⁵⁹⁾, die unter RH-Abspaltung zu anderen Substanzen führt, von denen weiter unten noch die Rede sein wird. Unbeschadet dieser mangelnden Beständigkeit ist es jedoch von großem Wert, daß diese Substanzen überhaupt einer Untersuchung zugänglich sind (Tabelle 13).

c) Trialkylsilylmethylen-trialkylphosphorane (38)

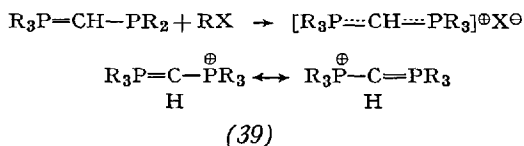
Die Organosiliciumchemie der Phosphor-ylide ist ein neuer Zweig der Ylid-Chemie, der in den letzten Jahren rasch entwickelt wurde ^{111, 118–125)}. Das folgende Schema gibt eine Übersicht über die beiden bisher erarbeiteten Synthesemöglichkeiten für die Silazanisosteren des Typs (38):



Diese Ylide sind ausnahmslos in Substanz isolierbar, sie lassen sich gut kristallisieren und sind meist noch unter Normaldruck unzersetzt destillierbar. Sie gleichen somit weitgehend den mesomeriestabilisierten Yliden, die in der Organischen Chemie verbreitete Verwendung finden. Entgegen den Erwartungen, die aus induktiven Einflüssen abzuleiten sind, ist eine Silylylidfunktion *weniger* basisch als eine unsubstituierte Ylidfunktion.

d) Bis-phosphonium-methyld-salze des Typs (39)

Diorganophosphin-substituierte Ylide ^{109, 126)} des Typs $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}-\text{PR}_2$ addieren Halogenalkane an das nukleophile Zentrum des Phosphoratoms. Dabei entstehen Ylid-quartärsalze des Typs (39), in denen die beiden Phosphingruppierungen durch Mesomerie strukturäquivalent sind:

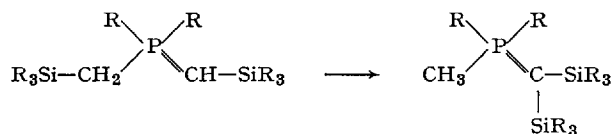


Einige der auf diese Weise erhaltenen Verbindungen sind in Tabelle 15 mit aufgeführt. Ihre Empfindlichkeit gegenüber Wasser und Sauerstoff ist noch immer beachtlich groß, wenn sie auch im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien und anderen Yliden stark abgenommen hat. IR- und NMR-Spektren sichern Struktur und Zusammensetzung.

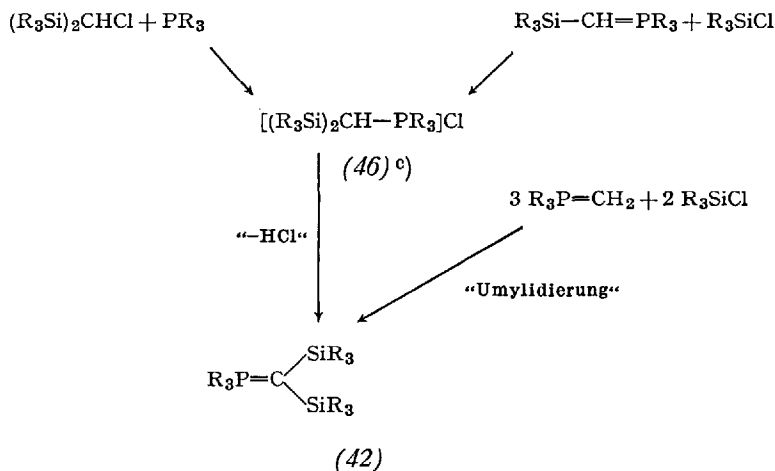
^{b)} Die Kationen dieser Salze sind Isostere der Disilmethylene (45) und der Ylid-Addukte an Aluminiumalkyle (44).

e) *Bis-trialkylsilyl-methylen-phosphorane* (42)

Noch eindrucksvoller ist der stabilisierende Einfluß *zweier* Silylgruppen auf die Ylid-Funktion. Eine thermisch induzierbare Umlagerungsreaktion nach folgendem Schema, die vor kurzem gefunden wurde ¹²⁴⁾, zeigt die hohe Bildungstendenz derartiger Ylide:



Der gleiche Verbindungstyp wird im übrigen normalerweise auf anderen Wegen erhalten, die wieder in einem Schema zusammengefaßt seien ^{111, 118-123)}:

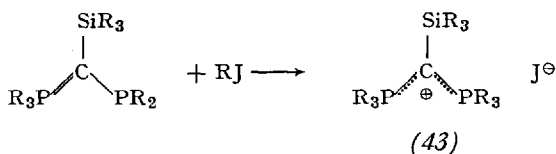


Diese Verfahren sind meist auch auf entsprechende germanium- ^{111, 109)}, zinn- ^{111, 109)}, phosphor- ^{123, 109)}, arsen- ¹⁰⁹⁾ und antimon-substituierte ¹⁰⁹⁾ Ylide übertragbar. Die Tabelle 15 gibt eine Auswahl der wichtigsten Vertreter wieder. Für alle Verbindungen liegen IR- und NMR-spektroskopische Daten vor, die die vorgeschlagenen Strukturen bestätigen. Gleiches gilt für die Homologen des Typs (37).

^{c)} Die Kationen der Salze (46) sind Isostere der Trisilylmethane $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{CH}$.

f) Silylsubstituierte Bis-phosphonium-ylid-salze (43)

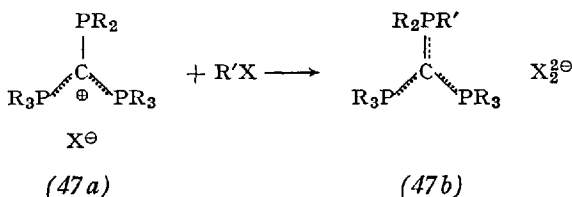
Nach den unter e) angedeuteten Methoden gelingt es, Ylide darzustellen, deren Ylidfunktion eine Silylgruppe und ein tertiäres Phosphoratom trägt. Ein Versuch zur Quaternierung dieser Verbindungen mit Methyljodid, die im Prinzip sowohl an der Ylid- als auch an der Phosphorfunktion stattfinden könnte, tritt ausschließlich an letzterer ein ¹⁰⁹⁾. Dadurch entstehen Bis-phosphonium-ylid-salze des Typs (43), $R=CH_3$:



Die Kationen dieser Salze enthalten ein dreibindiges Kohlenstoffatom, das zu beiden Phosphoratomen äquivalente Bindungsbeziehungen eingegangen ist. Diese Ionen sind unschwer als die gesuchten Isosteren zu erkennen. Ihre hohe Bildungstendenz kommt daher nicht unerwartet.

g) Tris-phosphonium-ylid-salze

Vor kurzem gelang es sogar, ein *doppelt* geladenes Kation mit einem zu Trisilylaminen isosteren Grundgerüst aufzubauen ¹²⁷⁾. Ausgehend von phosphinsubstituierten Ylid-quartärsalzen (47a) erhielt man bei Quaternierung mit Alkyljodid Produkte, denen das neuartige Strukturprinzip (47b) zukommt; z. B.:

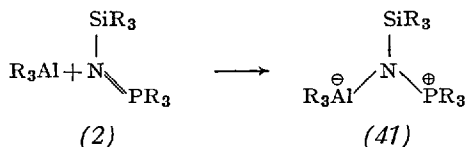


($R=C_6H_5$; $R'=CH_3$; $X=J$).

In (47b) ist interessanterweise eine doppelte Formalladung über drei Phosphorzentren delokalisiert. Vgl. dazu die Mesomerie beim Trisilylamin! Leider konnte bisher kein Vertreter synthetisiert werden, in dem $R=R'$ und in dem somit alle Phosphoratome vollkommen strukturäquivalent sind. Man geht wohl nicht fehl, für die Kationen (47b) Planarität CP_3 zu postulieren.

h) Aluminiumalkylkomplexe der N-Silyl-iminophosphorane (41)

Die paarweise Substitution von Siliciumatomen in den Trisilylaminen (40) durch Al/P-Paare führt theoretisch zu Verbindungen des Typs (41). Diese Formel macht diese zunächst hypothetischen Substanzen sofort als Metallalkylkomplexe der N-Silyl-iminophosphorane kenntlich. In diesem Sinne ließen sich die ersten Vertreter dieser Reihe auch tatsächlich darstellen ^{57, 128}):

Tabelle 15. *Isostere der Disilazane und Trisilylamine mit einigen ihrer Homologen*

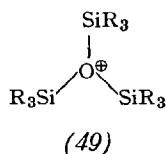
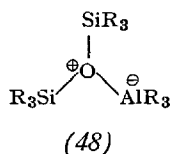
	Schmp.	Sdp./Torr	Typ	Lit.
(CH ₃) ₃ Si—NH—Si(CH ₃) ₃	—	126,2	(36)	*)
(CH ₃) ₃ Al—NH—P(CH ₃) ₃	44—46	Zers.	(37)	59)
(CH ₃) ₃ Si—CH=P(CH ₃) ₃	—36	66/11	(38)	121—123)
(CH ₃) ₃ Al—NH—P(C ₂ H ₅) ₃	28—30	Zers.	(37)	59)
(CH ₃) ₃ Ga—NH—P(C ₂ H ₅) ₃	15—17	Zers.	(37)	59)
(CH ₃) ₃ In—NH—P(C ₂ H ₅) ₃	12—15	Zers.	(37)	59)
[(CH ₃) ₃ P≡CH≡P(CH ₃) ₃]			(39)	109)
(CH ₃) ₃ Ge—CH=P(CH ₃) ₃	—32—33	87—89/12	(38)	123)
(CH ₃) ₃ Sn—CH=P(CH ₃) ₃	fl.	Disprop.	(38)	123)
[(CH ₃) ₃ Si] ₃ N	70—71	76/12	(40)	*)
[(CH ₃) ₃ Al, (CH ₃) ₃ Si, (CH ₃) ₃ P]N	79—80	120/1	(41)	57)
[(CH ₃) ₃ Si] ₂ C=P(CH ₃) ₃	14—18	60—62/1	(42)	121—123)
[(CH ₃) ₃ P] ₂ CSi(CH ₃) ₃]	240—243 (Z)	—	(43)	123, 109)
[(CH ₃) ₃ Ga, (CH ₃) ₃ Si, (CH ₃) ₃ P]N	32—34	59/1	(41)	57)
[(CH ₃) ₃ In, (CH ₃) ₃ Si, (CH ₃) ₃ P]N	75—77	112—113/1	(41)	47, 57)
[(CH ₃) ₃ Al, (CH ₃) ₃ Ge, (CH ₃) ₃ P]N	43—44	67/1	(41)	57)
[(CH ₃) ₃ Ge] ₂ C=P(CH ₃) ₃	—	91—95/1	(42)	123, 109)
[(CH ₃) ₃ Sn] ₂ C=P(CH ₃) ₃	28—30	73—76/0,1	(42)	123, 109)
[(CH ₃) ₃ Si, (CH ₃) ₃ Ge]C=P(CH ₃) ₃	14—15	60—65/1	(42)	123, 109)
[(CH ₃) ₃ Si, (CH ₃) ₃ Sn]C=P(CH ₃) ₃	11—13	51—53/1	(42)	123, 109)
[(CH ₃) ₃ Si, (CH ₃) ₂ P]C=P(CH ₃) ₃	—8—6	122—123/12	(42)	123, 109)

*) Vgl. Tab. 14.

In diesen Verbindungen ⁵⁷⁾ sind die drei Nachbarn im Periodensystem Al—Si—P um ein und dasselbe Stickstoffatom gruppiert! NMR- und IR-spektroskopische Analogien ^{57, 128)} lassen die enge Beziehung zu den Trisilylamin-isosteren gut erkennen, ohne allerdings völlig schlüssig zu sein.

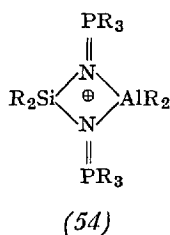
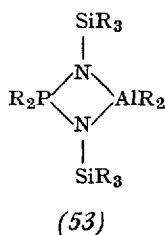
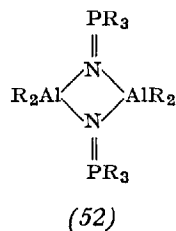
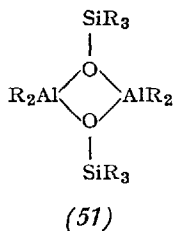
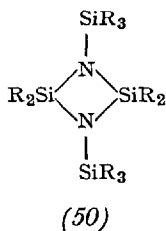
Eine größere Zahl von Homologen ist inzwischen ebenfalls dargestellt worden. Einige Beispiele finden sich in der Tabelle.

Es sei darauf hingewiesen, daß es bisher nicht gelang, einen Metallalkylkomplex eines Organodisiloxans (48) zu synthetisieren. Gleiches gilt für Trisilyloxoniumkationen der Formel (49). Die Nichtexistenz dieser Verbindungen zeigt deutlich die doch auch begrenzten Möglichkeiten des „Isosteriebaukastens“!



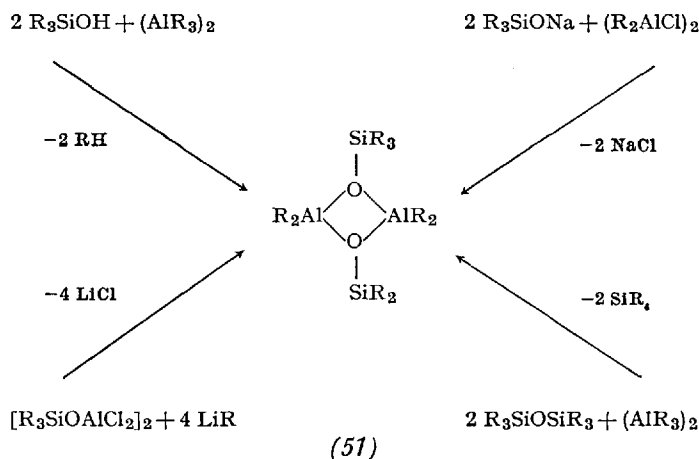
2. Isostere der Cyclosilazane

Fink ¹²⁹⁾ hat vor einigen Jahren eine cyclische Silazanverbindung mit viergliedrigem Ringsystem beschrieben (50). Die Struktur dieser Verbindung wurde röntgenographisch gesichert ¹³⁰⁾. Diese Strukturbestimmung förderte als interessantestes Detail eine völlige Planarität des anorganischen Grundgerüsts zu Tage.

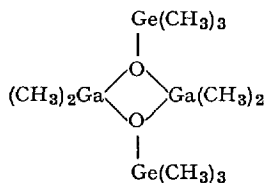


a) *Alumosiloxane (51)*

Etwa zu gleicher Zeit ¹³¹⁻¹³³) wurde das erste Isostere von (50) aufgefunden, in Gestalt des Alumosiloxans (51). Dieses Koordinationsdimere erwies sich nicht nur nach röntgenographischen Untersuchungen ¹³⁴) als isostrukturell mit dem Cyclosilazan (50), sondern es zeigt ausnahmsweise auch wirklich außerordentlich ähnliche physikalische Eigenschaften ^{132, 133}) (Tabelle 16). Die Synthesemöglichkeiten für Verbindungen des Typs (51) gibt folgendes Schema:



Diese Wege können auch zur Darstellung der Gallium- und Indiumhomologen beschriftet werden ¹¹³). Erwähnenswert ist hier noch eine Gallogermoxan-Verbindung ¹³⁵), die sich im Sinne ihrer isoelektronischen Beziehung zu (51), $\text{R}=\text{CH}_3$ als mit diesem isomorph erwies ¹³⁵).

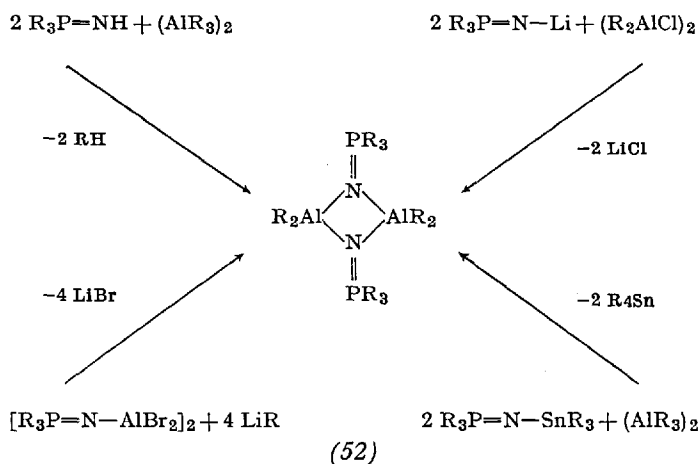


All diesen Verbindungen liegt demnach ebenfalls ein planares anorganisches Skelett zugrunde, das hohe Bildungstendenz und Stabilität aufweist. Substitutionen an diesem Ringsystem sind ohne weiteres

möglich 132, 133, 135). Die gleiche Struktur findet sich im übrigen auch bei den Al-Dihalogen-derivaten des Typs $[R_3SiOAlX_2]_2$, $X=Cl, Br, I$ 136). Hierfür liegt ebenfalls eine Röntgenstrukturanalyse vor 137, 138).

b) N-Dialkylalumino-iminophosphorane (52)

Eine weitere zu (50) isostere Verbindungsklasse findet sich bei den aluminium-substituierten Iminophosphoranen (52). Erste Vertreter dieses Typs wurden vor kurzem auf nicht weniger als vier verschiedenen Wegen hergestellt 58, 139, 140).

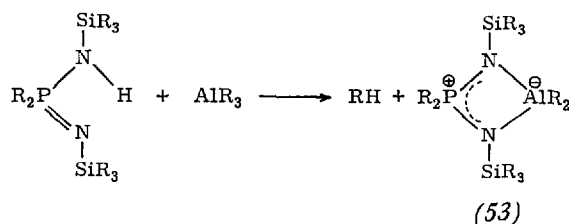


Die Analogiebeziehung dieser Syntheseverfahren zu denen für (51) ist offensichtlich. Die Produkte erwiesen sich ausnahmslos als dimere Verbindungen, deren Struktur an Hand von Debye-Scherrer-Aufnahmen als der der Alumosiloxane entsprechend erkannt wurde. Alle bisher untersuchten Verbindungen verfügen über eine hohe thermische Stabilität und sind oft bis zu Temperaturen von 280° C beständig. Wiederum sind Substitutionsreaktionen an den Aluminiumatomen der viergliedrigen Ringe möglich. Gallium- und Indiumanaloge sind ebenfalls bekannt 59, 139, 140).

c) Cycloalumophosphazane (53)

Eine paarweise Substitution der Ringsiliciumatome in (50) gegen ein Al/P-Paar erzeugt formal Verbindungen des Typs (53). Solche Substanzen lassen sich aber auch experimentell tatsächlich generieren, indem

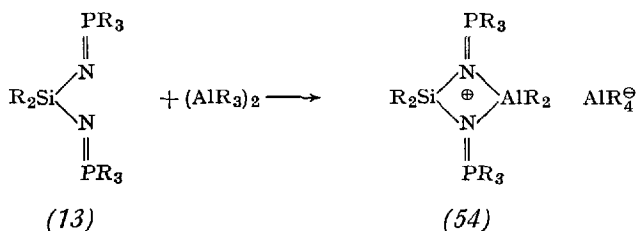
Silylamino-silylimino-phosphorane der allgemeinen Formel $R_3SiNH-PR_2=NSiR_3$ ^{83, 141, 142)} mit Aluminiumalkylen zur Reaktion gebracht werden ⁸³⁾:



Somit gelingt es auf diese Weise, noch ein weiteres viergliedriges Ringsystem aufzubauen, das sich den vorgenannten zwanglos hinzugesellt (50)–(53). Damit sind die Möglichkeiten noch keineswegs erschöpft. Vor ganz kurzer Zeit konnte dieser Isosterenreihe noch eine *ionische* Species hinzugefügt werden:

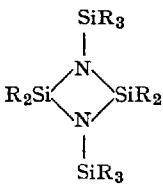
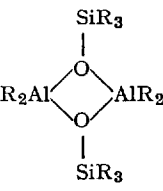
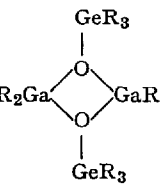
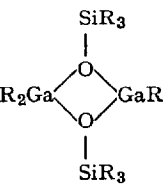
d) Cyclische Alumosilazan-kationen (54)

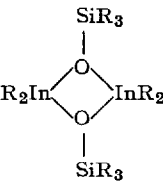
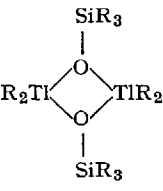
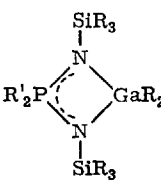
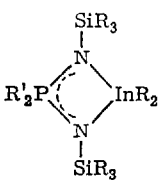
Bei Studien über metallorganische Verbindungen mit nichtstationären Liganden ^{143, 144)} wurden bei bestimmten Ansätzen Produkte erhalten, denen offenbar eine zunächst unerwartete ionische Struktur zukam. Eine Nachprüfung des Sachverhaltes läßt uns die Reaktion von Bis-imino-phosphoranyl-silanen mit Aluminiumalkylen im Molverhältnis 1:2 folgendermaßen formulieren ^{143–145)}:



Eine $\text{AlR}_2^{\oplus}$ -Struktureinheit schließt demnach hier zwischen den beiden Stickstoffatomen ein viergliedriges Ringsystem. Dieser Reaktionsverlauf, für den es zahlreiche Alternativen gäbe, illustriert in eindrucksvoller Weise die hohe Bildungstendenz dieser isosteren Gebilde.

Tabelle 16. *Isostere der Cyclosilazane und verwandte Verbindungen*

Formel				
R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R'	—	—	—	—
Schmp.	38—39	45,5	42—44	16,5
Sdp.	85/7	81,5/10	84—85/1	34,5/3
Typ	(50)	(51)	(51)	(51)
Lit.	129)	131—133)	135)	133)

Formel				
R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R'	—	—	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
Schmp.	16,0	98—100	66—69	62—65
Sdp.	57/3	90/1*)	—	—
Typ	(51)	(51)	(53)	(53)
Lit.	133)	146b)	83)	83)

*) sublimiert

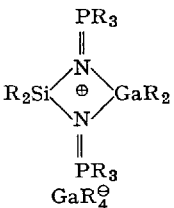
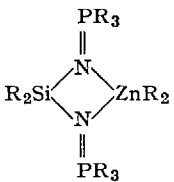
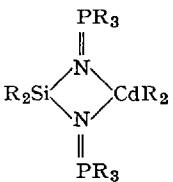
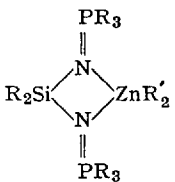
Tabelle 16 (Fortsetzung)

Formel	$ \begin{array}{c} \text{PR}_3 \\ \\ \text{R}_2\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \oplus \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{AlR}_2 \\ \\ \text{PR}_3 \\ \text{AlR}_4^\ominus \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{PR}_3 \\ \\ \text{R}_2\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \oplus \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{AlR}_2 \\ \\ \text{PR}_3 \\ \text{GaR}_4^\ominus \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{SiR}_3 \\ \\ \text{Br}_2\text{Al} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{AlBr}_2 \\ \\ \text{SiR}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{PR}_3 \\ \\ \text{R}_2\text{Al} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{AlR}_2 \\ \\ \text{PR}_3 \end{array} $
R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R'	—	—	—	—
Schmp.	136—142(Z)	132—137(Z)	113—114,5	129—130
Sdp.	—	—	127—128/4,5	110—115/0,2
Typ	(54)	(54)	(51)	(52)
Lit.	145)	145)	136)	59, 139)

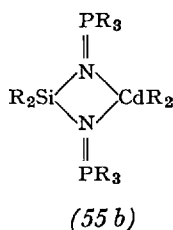
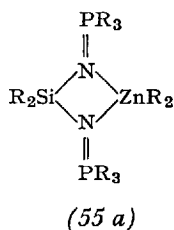
Formel	$ \begin{array}{c} \text{PR}_3 \\ \\ \text{R}'_2\text{Ga} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{GaR}'_2 \\ \\ \text{PR}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{PR}_3 \\ \\ \text{R}_2\text{In} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{InR}_2 \\ \\ \text{PR}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{PR}_3 \\ \\ \text{Br}_2\text{Al} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{AlBr}_2 \\ \\ \text{PR}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{SiR}_3 \\ \\ \text{R}'_2\text{P} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{AlR}_2 \\ \\ \text{SiR}_3 \end{array} $
R	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
R'	CH ₃	CH ₃	—	C ₆ H ₅
Schmp.	100—103	83—85	291—294	92—94
Sdp.	172—0,02 *)	192—0,02	—	110—114/0,1
Typ	(52)	(52)	(52)	(53)
Lit.	59)	59)	139)	83)

*) sublimiert

Tabelle 16 (Fortsetzung)

Formel				
R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R'	—	—	—	C ₂ H ₅
Schmp.	135—138(Z)	75—75	48—49	56—58
Sdp.	—	Zers.	91—94/0,2	Zers.
Typ	(54)	(55)	(55)	(55)
Lit.	145)	47, 143)	47, 143)	47, 143)

Mit Vorbehalt ist den bisher genannten Vertretern auch noch ein neutraler Komplexverbindungstyp (55) an die Seite zu stellen, der die Elemente Zink und Cadmium an Stelle von Aluminium (oder Gallium und Indium) als Ringglieder beinhaltet:



Diese Komplexe werden gewonnen aus dem gleichen zweizähligen Donator $(R_3P=N)_2SiR_2$ und ZnR_2 bzw. CdR_2 , und entstehen in hohen Ausbeuten 47, 143, 144). Obwohl sie keine echten „Isosteren im engeren Sinne“ darstellen, so sind sie doch von vergleichbaren Struktur- und Bindungsverhältnissen.

IV. Isostere von Silylphosphaten, -sulfaten und -perchloraten

Die Chemie der Silylester anorganischer Sauerstoffsäuren ist ein wenig bekanntes Teilgebiet der Siliconchemie, dem nichtsdestoweniger einige praktische Bedeutung zukommt ^{147–149}). Theoretisches Interesse wird man diesem jetzt sehr unscheinbaren Sektor der metallorganischen Chemie erst abgewinnen können, wenn er möglichst umfassend überblickbar und systematisch auswertbar wird. Dies soll hier zwar nicht unternommen werden, doch seien einige Beziehungen betont, die sich unter dem Gesichtspunkt der Isosterie mehr oder weniger aufdrängen.

Die Tabelle 17 enthält mehrere Reihen isosterer Verbindungen, deren Glieder in den letzten Jahren größtenteils synthetisiert werden konnten. Unter ihnen sind vor allem die Trimethylsilylester der Perchlorsäure ¹⁵⁰), der Fluorschwefelsäure ¹⁵¹), der Difluorphosphorsäure ¹⁵²) und der Trifluorkieselsäure ¹⁵³) überzeugende Beispiele, da sie sich in ihren Eigenschaften weitgehend entsprechen.

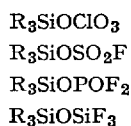
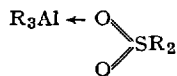
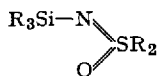
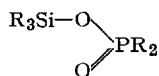


Tabelle 17. *Isostere Organosilylphosphate, -sulfate und -perchlorate*

	Schmp. [° C]	Sdp. [° C]	Lit.
$(CH_3)_3SiOCIO_3$	—	35–38°/14	150)
$(CH_3)_3SiOSO_2F$	–45°	36,5°/12	151)
$(CH_3)_3SiOPOF_2$	—	118°/760	152)
$(CH_3)_3SiOSiF_3$	(instabil ab –20°)	—	153)
$[(CH_3)_3SiO]_2SO_2$	56–58°	80°/13	148, 157)
$[(CH_3)_3SiO]_2SeO_2$	29,5°	62°/1,0	158)
$[(CH_3)_3SiO]_3PO$	3,5°	56–57°/1,1	148, 159)
$[(CH_3)_3SiO]_3AsO$	–1,5°	76–77°/1,2	159)
$(CH_3)_3SiOPO(CH_3)_2$	—	67°/14	148, 153)
$(CH_3)_3SiNSO(CH_3)_2$	34°	Subl. 25°/1	154)
$(CH_3)_3AlOSO(CH_3)_2$	29–30°	88–93°/0,1	155)
$(CH_3)_3SiOReO_3$	79,5–80,5°	65–80°/1 Subl.	156)
$(CH_3)_3SiNOsO_3$	?	?	—

Weniger offensichtlich sind die Beziehungen zwischen den Silylphosphonaten ¹⁴⁸⁾, Silylsulfoximiden ¹⁵⁴⁾ und den Alkylaluminiumkomplexen der Sulfone ¹⁵⁵⁾:



Vermutlich bergen diese Substanzen ein interessantes Phänomen, indem die Silylgruppen nicht an einem einzigen Sauerstoff- bzw. Stickstoffatom fixiert sind, sondern in rascher zeitlicher Folge auch von allen anderen Donator-atomen (O, N) Gebrauch machen. Dies ließe sich durch NMR-Studien an ¹⁷O-markierten Verbindungen sicher nachweisen, Experimente, die derzeit als zu aufwendig verschoben werden müssen. Vergleichbare Platzwechselforgänge sind an anderen Modellfällen, wo sich die Untersuchung einfacher gestaltet, inzwischen nachgewiesen (s. u.).

Die Existenz eines Trimethylsilylperrhenats ¹⁵⁶⁾, eines besonders reizvollen Silylesters, sollte in der Zukunft Versuche zur Synthese eines isosteren Trimethylsilyl-osmiamats anregen. Solche Versuche wären erfolgversprechend, da sowohl einige eindeutig ionisch aufgebaute Metall-osmiamate als auch einfache, kovalent zu beschreibende Organo-osmiamate bekannt sind. Den Silyl-Verbindungen käme auch hier eine interessante Übergangsstellung zu:

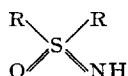
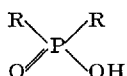


Eigene Experimente waren allerdings bisher ergebnislos.

V. Isosterie bei anorganischen Polymeren

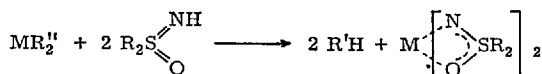
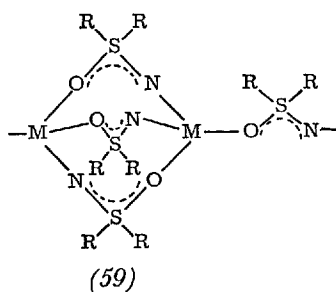
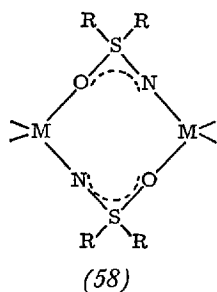
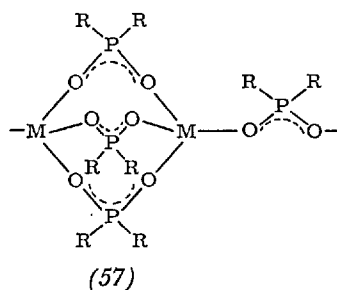
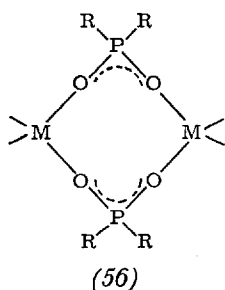
Unter den zahlreichen anorganischen und metallorganischen Polymeren haben in den letzten Jahren die Metall-phosphinate besonderes Interesse gefunden ¹⁶⁰⁻¹⁶⁷⁾. Diesen Koordinationspolymeren liegen nach den Angaben ihrer Entdecker die Gerüstelemente (56) ^{161, 162)} und (57) ^{166, 167)} zugrunde. Die Eigenschaften der Materialien reichen je nach der Natur der Liganden R und der Metalle M von hochschmelzenden, unlöslichen und kristallinen Stoffen bis zu plastischen und wachsartigen Massen.

Bei Überlegungen über mögliche Wege zu neuen Koordinationspolymeren konnte man sich wieder von der Isosteriebeziehung leiten lassen ¹⁰¹⁾. Die bisher unbeachtete Beziehung zwischen *Phosphinsäuren* und *Sulfoximin*



erlaubte die Konzipierung von Metallsulfoximiden als neuer anorganischer Koordinationspolymerer.

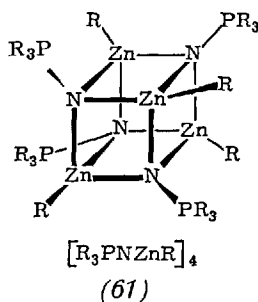
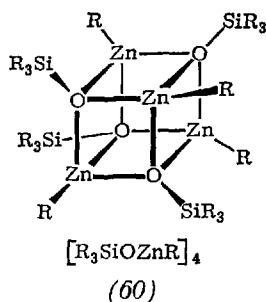
Die Umsetzungen von Metallalkylen des Zinks und Cadmiums mit Dialkylsulfoximininen führen unter Alkanentwicklung in hohen Ausbeuten zu den gewünschten Stoffen.



Auch bei ihnen lassen sich die Eigenschaften durch Modifizierung der Liganden R und des Metalls M in weiten Grenzen variieren. Eine Unterscheidung zwischen den Strukturen (58) und (59) ist derzeit noch nicht möglich, doch ist erstere zumindest wahrscheinlicher. Wegen der mangelnden Kristallinität gestalten sich die Untersuchungen schwierig.

VI. Isostere mit komplizierten Strukturgegebenheiten

Bei Arbeiten über Heterosiloxane des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers waren vor einigen Jahren Verbindungen erhalten worden ^{146b,168, 169}, die als Tetramere, z.T. nur im festen Zustand ^{146b,168-170}, eine *kuban*-artige Struktur aufweisen (60). Es war nun interessant zu sehen, wie die später gefundenen isosteren Organozink-iminophosphorane (61) sich in jeder Hinsicht gleichartig darstellen ^{47, 60, 112}: Auch sie bilden tetramere Moleküle, denen mit größter Wahrscheinlichkeit ebenfalls Kubanstruktur zukommt. Aus einem Vergleich der Debye-Scherrer-Aufnahmen der Äthylverbindungen von (60, 61) geht ebenfalls ein isomorpher Kristallaufbau hervor. Die Isosterie erwies sich also wiederum als strukturbestimmendes Prinzip.

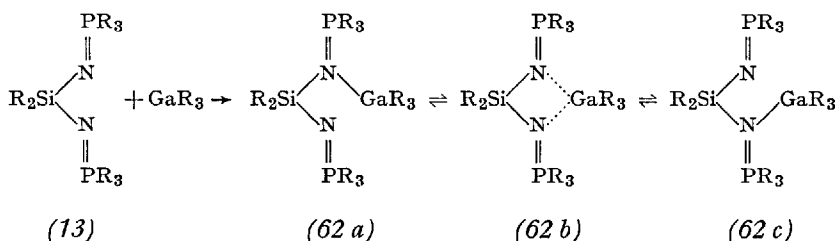


Den wenigen in der Literatur bekannten „Kubantypen“ ¹⁷¹⁻¹⁸¹ wurden auf diese Weise zwei neue hinzugefügt.

VII. Isostere mit nicht-stationären Liganden

Die in diesem Artikel beschriebenen Gruppen von Isosteren beinhalten bisher Verbindungen, deren Struktureinheiten innerhalb der einzelnen Moleküle relativ zueinander als lagekonstant aufgefaßt werden können. Ein solches Verhalten ist den meisten chemischen Verbindungen eigen. Erst in den letzten Jahren machte die Weiterentwicklung der Untersuchungsmethoden in zunehmendem Maße auch die Auffindung von Substanzen möglich, in denen die Lage der Atome zueinander in rascher zeitlicher Folge wechselt. Diese „dynamischen“ Moleküle, meist als Valenztautomere bezeichnet, sind zahlenmäßig vermutlich weit stärker verbreitet, als bisher angenommen wurde.

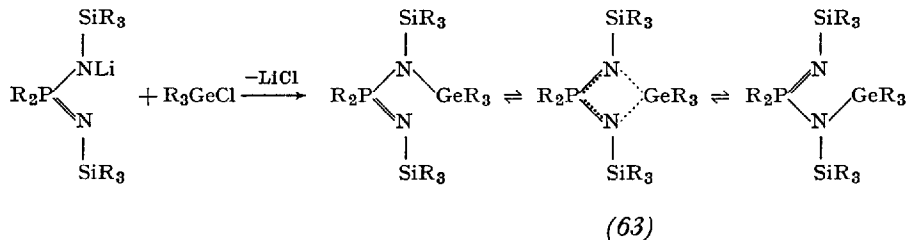
Auch im Laufe der Arbeiten über Heterosiloxan-Isostere wurden Beispiele für Verbindungen mit nicht-stationären Gruppierungen gefunden ^{143, 144}. In den 1:1 Komplexen von Metalltrialkylen mit den zweizähligen Donatoren des Typs $(R_3PN)_2SiR_2$ ist ein monofunktionaler Akzeptor einem difunktionalen Komplexbildner gegenübergestellt (62). Wegen der engen räumlichen Nachbarschaft der beiden basischen Zentren und der energetisch günstigen Lage des pentakoordinierten Übergangszustandes (62 b) führt dies dazu, daß die Metallalkyl-Gruppen eine rasche Platzwechselbewegung (62 a–c) ausführen können, solange die thermische Energie der Umgebung dies zuläßt; z. B.



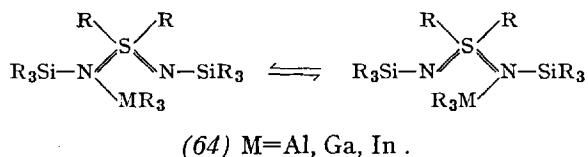
Die Aktivierungsenergie des Platzwechselvorgangs berechnet sich aus der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren im Falle der Galliumverbindung zu etwa 13 kc/M.

Es war nun natürlich wünschenswert, noch weitere Beispiele für derartige Phänomene aufzuspüren und zu untersuchen. Warum sollte nicht auch dazu die Isosteriebeziehung dienlich sein? Ein im Gedankenexperiment konzipierbares Isosteres von (62), das auch im Experiment Aussicht auf Erfolg versprach, war offenbar die Verbindung (63).

Diese Substanz war in der Tat nicht nur leicht zugänglich, sondern sie zeigte auch wirklich das erwartete NMR-Charakteristikum eines Valenztautomeren ¹⁴⁴. Die Aktivierungsenergie des Platzwechsels beläuft sich hier auf etwa 15 kc/M.



Es kann nicht schwerfallen, vorherzusagen, daß ein analoges Phänomen auch bei Metallalkyl-Komplexen der eben bereits kurz erwähnten Bis-trialkylsilyl-dialkylsulfodiimide ⁸⁷⁾ auftreten müßte: (64). Entsprechende Versuche wurden lediglich bislang noch nicht angestellt:



Selbst bei etwas komplexeren Beispielen hat sich der Isosteriebegriff als Leitfaden für präparative und spektroskopische Untersuchungen als nützlich erwiesen. Man kann sicher sein, daß er dies auch weiterhin tun wird, wenn man an seine Aussagen nicht zu große und bindende Forderungen stellt, für deren Erfüllung er gar nicht geschaffen wurde.

Tabelle 18. *Isostere mit Kubanstruktur*

	R	R'	Schmp. [° C]	Sub.-Temp. [° C]	Typ	Lit.
[RZnOSiR ₃] ₄	CH ₃	—	150°/(Z)	125/1	(60)	168)
[RZnOSiR' ₃] ₄	CH ₃	C ₂ H ₅	155—158	—	(60)	59)
[RCdOSiR ₃] ₄	CH ₃	—	145°/(Z)	135/1	(60)	168)
[RZnNPR ₃] ₄	CH ₃	—	350/(Z)	240/HV	(61)	59)
[RZnNPR' ₃] ₄	CH ₃	C ₂ H ₅	292	—	(61)	59)
[RCdNPR ₃] ₄	CH ₃	—	230/(Z)	180/HV	(61)	59)
[RCdNPR' ₃] ₄	CH ₃	C ₂ H ₅	214—218	—	(61)	59)

Tabelle 19. *Isostere mit nicht-stationären Liganden*

	R	R'	Schmp. [° C]	Sdp. [° C]	Typ	Lit.
(R ₃ PN) ₂ SiR ₂ ·AlR ₃	CH ₃	—	93—95	Zers.	(62)	143)
(R ₃ PN) ₂ SiR ₂ ·GaR ₃	CH ₃	—	80—82	118—121/0,3	(62)	143)
(R ₃ SiN) ₂ PR' ₂ ·SiR ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	201—204	190/10 ⁻⁴ *)	(63)	144)
(R ₃ SiN) ₂ PR' ₂ ·GeR ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	75—78	126—129/10 ⁻⁴	(63)	144)

*) sublimiert

C. Literatur

- 1) Langmuir, I.: J. Am. Chem. Soc. 41, 868 und 1543 (1919); 42, 274 (1920); Science 1921, 65.
- 2) Hückel, W.: Z. Elektrochem. 27, 305 (1921); vgl. auch W. Hückel: Anorganische Strukturchemie, S. 421 und 584. Stuttgart: F. Enke Verlag 1948.
- 3) Grimm, H. G.: Naturwissenschaften 17, 535 und 557 (1929); Z. Elektrochem. 31, 474 (1925); Z. Angew. Chem. 42, 367 (1929).
- 4) Anschütz, R.: Chemie der Kohlenstoffverbindungen, Bonn 1909, Band I, S. 205. — Garzuly, R.: Organometalle, Sammlung chem.-techn. Vorträge, Band 29, Stuttgart 1927.
- 5) Erlenmeyer, H., et al.: Helv. Chim. Acta 15, 1171 (1932); 16, 733 und 897 (1933); 18, 740 (1935); 20, 1388 (1937); 21, 108, 111, 1010 u. 1013 (1938); 22, 698 u. 938 (1939); 24, 1210 (1941); 25, 375 (1942); 26, 366 (1943); 30, 585 (1947); 31, 32, 65 u. 466 (1948); 32, 17 (1949); Biochem. Z. 252, 22 (1931); 255, 429 (1932); 262, 196 (1933); Bull. Soc. Chim. Biol. 30, 792 (1948).
- 6) Messmer, G., u. W. Frankenburger: Z. Physik. Chem. (Bodenstein-Festband) S. 593 (1931).
- 7) Mulliken, R. S.: Phys. Rev. 2, 26, 561 (1925); 41, 52 (1932).
- 8) Stock, A., u. E. Pohland: Ber. 59, 2215 (1926); —, E. Wiberg u. H. Martini: ibid. 63, 2932 (1930).
- 9) Goubeau, J.: Naturwissenschaften 35, 246 (1948).
- 10) Wiberg, E.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 173, 199 (1928); 179, 309 (1929).
- 11) Stock, A., u. R. Wierl: Z. Anorg. Allgem. Chem. 173, 199 (1928).
- 11a) Vgl. bei Stone, F. G. A.: Quart. Rev. (London) 9, 174 (1955).
- 12) Wiberg, E., u. A. Bolz: Ber. 73, 209 (1940). — Wiberg, E., u. K. Hertwig: Z. Anorg. Allgem. Chem. 255, 141 (1947). — Wiberg, E., K. Hertwig u. A. Bolz: ibid. 257, 138 (1948). — Wiberg, E.: Naturwissenschaften 35, 182 u. 212 (1948). — Wiberg, E., u. K. Schuster: Z. Anorg. Allgem. Chem. 213, 77 u. 89 (1933).
- 13) Goubeau, J.: Zitate bei loc. cit. ⁹⁾
- 14) Lettré, H., H. Barnbeck u. W. Lege: Ber. 69, 1151 (1936). — Lettré, H., H. Barnbeck, W. Fuhrst u. F. Hardt: ibid. 70, 1410 (1937). — Lettré, H.: Z. Angew. Chem. 50, 581 (1937).
- 15) Paetzold, P. I., u. W. M. Simson: Angew. Chem. 78, 825 (1966); Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 5, 842 (1966); Chem. Ber. 101, 2870, 2874 u. 2881 (1968), gelang vor kurzem die erstmalige Synthese der lange gesuchten Vertreter dieser Verbindungsklasse.
- 16) Wentorf Jr., R. H.: J. Chem. Phys. 26, 956 (1957); 34, 809 (1961). — Bundy, F. P., u. R. H. Wentorf jr.: J. Chem. Phys. 38, 1144 (1963).
- 17) Dewar, M. J. S.: Progress in Boron Chemistry 1, 235 (1964).
- 18) Niedenzu, K., and J. W. Dawson: In E. L. Muetterties, Editor, The Chemistry of Boron and its Compounds, p. 411. New York: J. Wiley 1967.
- 19) Moeller, Th.: Inorganic Chemistry, p. 214. London: J. Wiley 1952.
- 20) Hollemann-Wiberg: Lehrbuch d. anorg. Chem. [(70. Aufl.), und frühere Auflagen]. Berlin: W. de Gruyter 1964.
- 21) Bradow, H. L., C. A. van der Werf, and J. Kleinberg: J. Chem. Educ. 24, 433 (1947).
- 22) Gillis, R. G.: J. Chem. Educ. 35, 66 (1958).
- 23) Brown, H. C.: J. Chem. Educ. 36, 424 (1959).
- 24) Bent, H. A.: J. Chem. Educ. a) 37, 616 (1960); b) 43, 170 (1966).
- 25) Burg, A. B.: J. Chem. Educ. 37, 482 (1960).
- 26) Ward, R.: J. Chem. Educ. 40, 277 (1963).

- 27) Hieber, W.: Publikationen in den Chemischen Berichten 1935–1965.
- 28) Huisgen, R.: *Angew. Chem.* 75, 604 (1963); *Proc. Chem. Soc. (London)* 1961, 357; *Chem. Weekblad* 59, 89 (1963).
- 29) Fischer, E. O., u. W. Hafner: *Z. Naturforsch.* 10b, 665 (1955).
- 30) Prinz, R., u. H. Werner: *Angew. Chem.* 79, 63 (1957); *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 6, 91 (1967).
- 31) Allen, A. D., u. C. V. Senoff: *Chem. Commun.* 1965, 621; —, F. Bottomley, R. O. Harris, V. P. Reinsalu u. C. V. Senoff: *J. Am. Chem. Soc.* 89, 5595 (1967).
- 32) Bartlett, N.: *Proc. Chem. Soc.* 1962, 218. — Claassen, H. H., J. G. Malm, and H. Selig: *Noble gas Compounds*. Chicago; Univ. Chicago Press 1963.
- 33) Hoppe, R.: *Angew. Chem.* 76, 455 (1964); *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 3, 538 (1964); vgl. auch bei Pauling, L.: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 1895 (1933).
- 34) Hawthorne, M. F.: *Endeavour* 25, 146 (1966).
- 35) Muetterties, E. L., and H. W. Knoth: *Polyhedral Boranes*. New York: Marcel Dekker 1968; *Chem. Eng. News* 1966, 88.
- 36) Lipcomb, W. N.: *Boron Hydrides*. New York: W. A. Benjamin 1963.
- 37) Parry, R. W.: *Advan. Chem. Ser.* 42, 302 (1964); *J. Inorg. Nucl. Chem.* 17, 125 (1961); L. J. Malone u. R. W. Parry: *Inorg. Chem.* 6, 817 (1967).
- 38) Appelman, E. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1900 (1966). — Studier, M. H.: *ibid.* 90, 1901 (1968).
- 39) Dasent, W. E.: *Non-existent Compounds*. New York: Marcel Dekker 1965.
- 40) Glemser, O., and M. Fild: In: *Halogen Chemistry*, vol. 2, p. 11; V. Gutmann, Editor. London: Acad. Press 1967.
- 41) Tolberg, W. E., R. T. Rewick, R. S. Stringham, and M. E. Hill: *Inorg. Chem.* 6, 1156 (1967). — Christe, K. O., J. P. Guertin, A. E. Pavlath, and W. Sawodny: *ibid.* 6, 533 (1967).
- 42) Bartlett, N., J. Passmore, and E. J. Wells: *Chem. Commun.* 1966, 213.
- 43) Fox, W. B., J. S. McKenzie, N. Vanderkooi, B. Sukornik, C. A. Wamser, R. J. Hohmes, R. E. Eibeck, and B. B. Stewart: *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2604 (1966).
- 44) —, —, E. R. McCarthy, J. R. Holmes, R. F. Stahl, and R. Juurik: *Inorg. Chem.* 7, 2064 (1968).
- 45) Schlosser, M.: Vortrag auf der Chemiedozententagung Hamburg 1968.
- 46) Vgl. bei Kuhn, R.: *Bild der Wissenschaften* 1966, 98 u. *Die Chemie* 55, 1 (1942).
- 47) Vgl. dazu auch Schmidbaur, H.: *Allg. u. Prakt. Chemie (Wien)* 18, 138 (1967).
- 48) Schmidbaur, H.: *Angew. Chem.* 77, 206 (1965); *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 4, 201 (1965).
- 49) Schindler, F., u. H. Schmidbaur: *Angew. Chem.* 79, 697 (1967); *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 6, 683 (1967), sowie dort zitierte Literatur.
- 50) Schmidbaur, H.: *Chemie in unserer Zeit* 1, (6), 184 (1967).
- 51) Ebsworth, E. A. V.: *Volatile Silicon Compounds*. Oxford: Pergamon 1963.
- 52) Bürger, H.: *Fortschr. Chem. Forsch.* 9, 1 (1967/8).
- 53) Schmidbaur, H.: *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2336 (1963).
- 54) —, and F. Schindler: *J. Organometal. Chem. (Amsterdam)* 2, 466 (1964).
- 55) Birkhofer, L., A. Ritter u. P. Richter: *Angew. Chem.* 74, 293, 294 (1962).
- 56) —, u. S. M. Kim: *Chem. Ber.* 97, 2100 (1964).
- 57) Schmidbaur, H., u. W. Wolfsberger: *Chem. Ber.* a) 100, 1000 (1967); vgl. auch b) *ibid.* 101, 1664 (1968); c) *Dissert. W. Wolfsberger*, Univ. Würzburg 1968.
- 58) —, u. G. Jonas: a) *Chem. Ber.* 100, 1120 (1967); b) *Angew. Chem.* 79, 413 (1967); *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 6, 449 (1967).
- 59) — — *Chem. Ber.* 101, 1271 (1968).
- 60) —, F. Schindler u. G. Jonas: *Chem. Ber.* 98, 3345 (1965).

- 61) *Nykerk, K. M., and D. P. Eyman*: Inorg. Nucl. Chem. Letters **4**, 253 (1968).
- 62) *Schmidbaur, H., u. H. F. Klein*: Angew. Chem. **78**, 750 (1966); Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. **5**, 726 (1966).
- 63) *Weidlein, J., and V. Krieg*: J. Organometal. Chem. (Amsterdam) **11**, 9 (1968).
- 64) *Ramirez, F., N. B. Desai, B. Hansen, and N. McKelvie*: J. Am. Chem. Soc. **83**, 3539 (1961). — *Ramirez, F., J. F. Pilot, N. B. Desai, C. P. Smith, B. Hansen, and N. McKelvie*: *ibid.* **89**, 6273 (1967).
- 65) *Matthews, C. N., J. S. Driscoll, J. E. Harris, and R. J. Wineman*: J. Am. Chem. Soc. **84**, 4349 (1962). — Siehe auch bei: *Driscoll, J. S., D. W. Grisley, J. E. Pustinger, J. E. Harris, and C. N. Matthews*: J. Org. Chem. **29**, 2427 (1964).
- 66) *Beattie, J. R., and F. W. Parrett*: J. Chem. Soc. **1966**, 1784 (A).
- 67) *Schmidbaur, H.*: unveröffentl. Versuche, Marburg/L., 1964 u. 1965.
- 68) —, and *H. Hussek*: J. Organometal. Chem. (Amsterdam) **1**, 235, 244 u. 257 (1964).
- 69) *Schindler, F., u. H. Schmidbaur*: Chem. Ber. **100**, 3655 (1967).
- 70) Literatur bei *Ruidisch, I., H. Schmidbaur, and H. Schumann*: In: Halogen Chemistry, Band II, S. 233; V. Gutmann, Editor. London: Acad. Press 1967.
- 71) *Schindler, F., H. Schmidbaur u. G. Jonas*: Angew. Chem. **77**, 170 (1965); Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. **4**, 153 (1965).
- 72) *Köster, R., u. Y. Morita*: Angew. Chem. **77**, 589 (1965); Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. **4**, 593 (1965); Liebigs Ann. Chem. **704**, 70 (1967).
- 73) *Wiberg, E., u. Hastreiter*: unveröffentl. Dissertation Hastreiter, Univ. München.
- 74) *Schindler, F., u. H. Schmidbaur*: Chem. Ber. **101**, 1656 (1968).
- 75) *Schmidbaur, H., u. F. Schindler*: unveröffentl.
- 76) *Klein, H. F.*: Dissertation, Universität Würzburg, 1968.
- 77) *Appel, R., u. A. Haus*: Z. Anorg. Allgem. Chem. **311**, 290 (1961). — *Appel, R., u. G. Büchler*: Z. Anorg. Allgem. Chem. **320**, 3 (1963); Z. Naturforsch. **17b**, 422 (1962). — *Appel, R., G. Köhnlein u. R. Schöllhorn*: Chem. Ber. **98**, 1355 (1965).
- 77b) *Rave, T.*: J. Org. Chem. **32**, 3461 (1967). — *Rave, T. W., and H. R. Hays*: J. Org. Chem. **31**, 2894 (1966).
- 78) *Ziegler, K., R. Köster, H. Lehmkuhl u. K. Reinert*: Liebigs Ann. Chem. **629**, 33 (1960).
- 79) *Allegra, G., and G. Perego*: Acta Cryst. **16**, 185 (1963).
- 80) *Natta, G., G. Allegra, G. Perego, and A. Zambelli*: J. Am. Chem. Soc. **83**, 5033 (1961).
- 81) *Wannagat, U.*: In *H. J. Emeleus and A. G. Sharpe*, Advances in Inorganic Chem. and Radiochem, vol. VI, p. 225 u. spätere Arbeiten. New York: Acad. Press 1964.
- 82) —, u. *N. Niederprüm*: Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).
- 83) *Schmidbaur, H., K. Schwirten u. H. H. Pickel*: Chem. Ber. **102**, 564 (1969).
- 84) —, *B. Armer u. M. Bergfeld*: Z. Chem. **8**, 254 (1968).
- 85) —, u. *W. Kapp*: unveröffentl.
- 86) — unveröffentl. Versuche.
- 87) *Appel, R., L. Siekmann u. H. O. Hoppen*: Chem. Ber. **101**, 2861 (1968).
- 88) *Paddock, N. L.*: Quart. Rev. (London) **18**, 168 (1964). — *Shaw, R. A., R. Keat, and C. Hewlett*: Prep. Inorg. React. **2**, 2 (1965). — *Yvernauld, Th., et G. Casteignan*: Bull. Soc. Chim. France **1966**, 1469. — Siehe auch bei *Searle, H. T.*: Proc. Chem. Soc. (London) **1959**, 7. — *Sisler, H. H.*: Inorg. Chem. **5**, 326 (1966).
- 89) *Laubengayer, A. W., and G. F. Lengnick*: Inorg. Chem. **5**, 503 (1966).
- 90) *Köster, R.*: Liebigs Ann. Chem. **618**, 31 (1958).

- 91) Ziegler, K., u. R. Köster: *ibid.* 608, 1 (1956).
- 92) Jenkner, H.: *Chemiker-Ztg.* 1962, 527 u. 563.
- 93) Schmidbaur, H., J. Weidlein, H. F. Klein u. K. Eiglmeier: *Chem. Ber.* 101, 2268 (1968).
- 94) —, u. H. F. Klein: *Chem. Ber.* 101, 2278 (1968).
- 95) Kenney, M. E., and A. W. Laubengayer: *J. Am. Chem. Soc.* 76, 4839 (1954).
- 96) Smith, G. S., and J. L. Hoard: *J. Am. Chem. Soc.* 81, 3907 (1959).
- 97) Glass, G. E., J. H. Konnert, M. G. Miles, D. Britton, and R. S. Tobias: *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1131 (1968).
- 98) Coates, G. E., and D. Mukherjee: *J. Chem. Soc.* 1964, 1295.
- 99) —, and D. Ridley: *J. Chem. Soc.* 1965, 1870.
- 100) Shearer, H. M. M., and C. B. Spencer: *Chem. Commun.* 1966, 194.
- 101) Schmidbaur, H., and G. Kammel: *J. Organometal. Chem. (Amsterdam)*, 14, 28 (1968).
- 102) — — u. W. Stadelmann: *J. Organometal. Chem. (Amsterdam)*, 15, 10 (1968).
- 103) — *Chem. Ber.* 97, 459 (1964); 97, 842 (1964).
- 104) —, H. S. Arnold u. E. Beinhöfer: *Chem. Ber.* 97, 449 (1964).
- 105) — *Chem. Ber.* 96, 2692 (1963).
- 106) Wheatley, P. J.: *J. Chem. Soc.* 1963, 3200.
- 107) Schmidbaur, H.: *Chem. Ber.* 97, 836 (1964).
- 108) Issleib, K., u. B. Walther: *Angew. Chem.* 97, 59 (1967); *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 5, 88 (1967).
- 108a) Reichle, W. T.: *J. Organometal. Chem. (Amsterdam)*, 13, 529 (1968).
- 109) Schmidbaur, H., u. W. Tronich: *Chem. Ber.* 101, 3545 (1968).
- 110) Moedritzer, K.: *J. Org. Chem.* 5, 254 (1966). — Rochow, E. G.: *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1001 (1948). — Brown, M. P., and E. G. Rochow: *ibid.* 82, 4166 (1960).
- 111) Schmidbaur, H., u. W. Tronich: *Chem. Ber.* 101, 595 u. 604 (1968); *Angew. Chem.* 79, 412 (1967); *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 6, 448 (1967).
- 112) —, u. G. Jonas: *Angew. Chem.* 79, 413 (1967); *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 6, 449 (1967).
- 113) — *Chem. Ber.* 97, 270 (1964).
- 114) —, u. S. Waldmann: *Chem. Ber.* 97, 3381 (1964).
- 115) Goubeau, J., u. W. Berger: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 304, 147 (1960).
- 116) Burg, A. B., and R. J. Wagner: *J. Am. Chem. Soc.* 75, 3872 (1953).
- 117) Hewitt, F., and A. K. Holliday: *J. Chem. Soc.* 1953, 530.
- 118) Gilman, H., and R. A. Thomasi: *J. Org. Chem.* 27, 3647 (1962).
- 119) Seyferth, D., and G. Singh: *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4156 (1965).
- 120) — —, and R. Suzuki: *Pure Appl. Chem.* 13, 1596 (1966).
- 121) Miller, N. E.: *Inorg. Chem.* 4, 1458 (1965); *J. Am. Chem. Soc.* 87, 390 (1965).
- 122) Mathiason, D. R., and N. E. Miller: *Inorg. Chem.* 7, 709 (1968).
- 123) Schmidbaur, H., u. W. Tronich: *Chem. Ber.* 100, 1032 (1967); *Angew. Chem.* 80, 239 (1968); *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 7, 221 (1968).
- 124) —, u. W. Malisch: *Chem. Ber.*, 102, 83 (1969).
- 125) Peterson, D. J.: *J. Org. Chem.* 33, 780 (1968).
- 126) Issleib, K., u. R. Lindner: *Liebigs Ann. Chem.* 699, 40 (1967) u. 707, 120 (1967).
- 127) Birum, G. H., and C. N. Matthews: *J. Am. Chem. Soc.* 88, 4198 (1966).
- 128) Schmidbaur, H., u. W. Wolfsberger: *Angew. Chem.* 78, 306 (1966); *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 5, 312 (1966).
- 129) Fink, W.: *Helv. Chim. Acta* 45, 1081 (1962); *Angew. Chem.* 78, 803 (1966); *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 5, 760 (1966).
- 130) Wheatley, P. J.: *J. Chem. Soc.* 1962, 1721.
- 131) Schmidbaur, H., and M. Schmidt: *J. Am. Chem. Soc.* 84, 1069 (1962).

- 132) — J. Organometal. Chem. (Amsterdam) *1*, 28 (1963).
- 133) —, u. F. Schindler: Chem. Ber. *99*, 2178 (1966).
- 134) Wheatley, P. J.: J. Chem. Soc. *1963*, 2562.
- 135) Armer, B., u. H. Schmidbaur: Chem. Ber. *100*, 1521 (1967).
- 136) Schmidbaur, H., H. Hussek u. F. Schindler: Chem. Ber. *97*, 255 (1964).
- 137) Bonamico, M., G. Dessy, and C. Ercolani: Chem. Commun. *1966*, 24.
- 138) — — J. Chem. Soc. (A) *1967*, 1786.
- 139) Schmidbaur, H., W. Wolfsberger u. H. Kröner: Chem. Ber. *100*, 1023 (1967). — Wolfsberger, W.: Dissertation, Universität Würzburg, 1968.
- 140) —, G. Kuhr u. U. Krüger: Angew. Chem. *77*, 866 (1965); Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. *4*, 877 (1965).
- 141) Paciorek, K. L., and R. H. Kratzer: J. Org. Chem. *31*, 2426 (1966).
- 142) Scherer, O. J., u. P. Klusmann, Angew. Chem. *80*, 560 (1968) Angew. Chem. Intern. Edit. Engl. *7*, 541 (1968).
- 143) —, u. W. Wolfsberger: Angew. Chem. *79*, 412 (1967); Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. *6*, 448 (1967). — Wolfsberger, W.: Dissertation, Universität Würzburg, 1968.
- 144) — — u. K. Schwirten: Vorträge auf dem 3. Internat. Symp. über Metallorg. Chemie, München 1967 u. bei der XI. ICCG, Haifa 1968; siehe jeweils Abstracts of Papers.
- 145) — — — Chem. Ber., *102*, 556 (1969).
- 146a) —, u. M. Bergfeld: Z. Anorg. Allgem. Chem., *363*, 84 (1968).
- 146b) — — u. F. Schindler: Z. Anorg. Allgem. Chem., *363*, 73 (1968).
- 147) Noll, W.: Chemie und Technologie der Silicone, 2. Auflage. Weinheim: Verl. Chemie 1968.
- 148) Borisov, S. N., M. G. Woronkow u. E. Y. Lukeviz: Silicium-elementorganische Verbindungen. Leningrad: Chimija 1966.
- 149) Schmidbaur, H.: Dissertation, Universität München, 1960.
- 150) Wannagat, U., F. Brandmair, W. Liehr u. H. Niederprüm: Z. Anorg. Allgem. Chem. *302*, 185 (1959).
- 151) Schmidbaur, H.: Chem. Ber. *98*, 83 (1965).
- 152) Roesky, H. W.: Chem. Ber. *100*, 2147 (1967).
- 153) Schmidbaur, H.: unveröffentl.
- 154) —, u. G. Kammel: unveröffentl. Diplomarbeit G. Kammel, Würzburg 1969.
- 155) —, u. W. Kapp: unveröffentl.
- 156) Schmidt, M., u. H. Schmidbaur: Chem. Ber. *92*, 2667 (1959).
- 157) — — Chem. Ber. *93*, 878 (1960); *94*, 2446 (1961), dort weitere Literatur.
- 158) —, I. Ruidisch u. H. Schmidbaur: Chem. Ber. *94*, 2451 (1961).
- 159) —, u. H. Schmidbaur: Angew. Chem. *71*, 553 (1959).
- 160) Coates, G. E., and D. S. Golightly: J. Chem. Soc. *1962*, 2523.
- 161) Block, B. P., S. H. Rose, C. W. Schaumann, E. S. Roth, and J. Simkin: J. Am. Chem. Soc. *84*, 3200 (1962).
- 162) —, J. Simkin, and L. Ocone: J. Am. Chem. Soc. *84*, 1749 (1962).
- 163) Crescenzi, V., V. Giancotti, and A. Ripamonti: J. Am. Chem. Soc. *87*, 391 (1965).
- 164) Rose, S. H., and B. P. Block: J. Am. Chem. Soc. *87*, 2076 (1965); J. Polymer Sci. A1, Polymer Chem. *4*, 573 u. 583 (1966).
- 165) Giordano, F., L. Randaccio, and A. Ripamonti: Chem. Commun. *1967*, 19.
- 166) Giancotti, F., F. Giordano, L. Randaccio, and A. Ripamonti: J. Chem. Soc. *1968*, 757.
- 167) Gemitì, F., V. Giancotti, and A. Ripamonti: J. Chem. Soc. *1968*, 763.
- 168) Schindler, F., H. Schmidbaur u. U. Krüger: Angew. Chem. *77*, 865 (1965); Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. *4*, 876 (1965).

- 169) Schmidbaur, H., u. F. Schindler: *Angew. Chem.* 77, 865 (1965); *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 4, 876 (1965); *ibid.* 79, 697 (1967) bzw. 6, 683 (1967).
- 170) Hellner, E., u. G. Dittmar: Vortrag auf dem Internat. Kongreß für Kristallographie, Moskau 1966.
- 171) McDonald, T. R. R., and W. S. McDonald: *Proc. Chem. Soc. (London)* 1963, 382.
- 172) Coates, G. F., and D. Ridley: *J. Chem. Soc.* 1965, 1870.
- 173) Shearer, H. M. M., and C. B. Spencer: *Chem. Commun.* 1966, 194.
- 174) Schumann, H., u. H. Benda: *Angew. Chem.* 80, 846 (1968); *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 7, 813 (1968). — Schumann, H., H. Köpf u. M. Schmidt: *Chem. Ber.* 97, 1458 (1964).
- 175) Dahl, L. F., G. L. Davis, D. L. Wampler, and R. West: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 357 (1962).
- 176) Eaton, P. E., and T. W. Cole: *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3157 (1964).
- 177) Fleischer, E. B.: *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3889 (1964).
- 178) Rundle, R. E., and J. H. Sturdivant: *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1561 (1947).
- 179) Boersma, J., and J. G. Noltes: *Tetrahedron Letters* 1966, 1521.
- 180) Hentz jr., F. C., and S. Y. Tyree jr.: *Inorg. Chem.* 3, 844 (1964).
- 181) Bertrand, J. A., J. A. Kelly, and C. E. Kirkwood: *Chem. Commun.* 1968, 1329.

Eingegangen am 12. Dezember 1968