

## EBERHARD AMBERGER

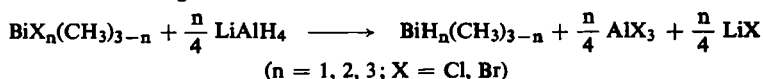
### Hydride des Wismuts

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 3. Januar 1961)

*Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Egon Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet*

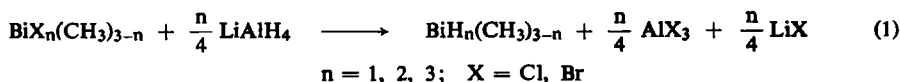
Durch Umsetzungen nach



bei  $-110^\circ$  lassen sich  $\text{BiH}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$  und  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$  darstellen. Die Hydride sind bei Raumtemperatur nicht beständig, weshalb in einer kühlbaren Hochvakuumapparatur gearbeitet werden muß. Bei vorsichtigem Erwärmen disproportionieren die Methylwismuthydride zu Wismuttrihydrid (Bismutan) und Trimethylwismut. Die Disproportionierungsreaktion dient zur Darstellung größerer Mengen des Trihydrids. Bei Raumtemperatur zerfällt dieses je nach Glasoberfläche mehr oder weniger rasch in Wismut und Wasserstoff. Tensionen von  $\text{BiH}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ,  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$  wurden ermittelt.

Vor mehr als 40 Jahren erhielten F. PANETH und E. WINTERNITZ<sup>1)</sup> 0.15 mg schwere Wismutspiegel, als sie das bei der Zersetzung einer Wismut-Magnesium-Legierung mit Säure entwickelte Gas durch eine erhitzte Röhre leiteten. Damit war erstmals die Existenz eines Wismutwasserstoffs bewiesen, wenn er auch nicht als Substanz gefaßt werden konnte. Sicher war schon damals, daß das Bismutan thermisch sehr instabil sein müsse. Es lag deshalb nahe, daß es sich aus den Halogeniden mit Lithiumaluminiumhydrid, wenn überhaupt, nur bei sehr tiefen Temperaturen würde darstellen lassen.

Durch Umsetzung der Wismuthalogenide mit Lithiumaluminiumhydrid in geringem Überschuß bei  $-110^\circ$  nach:

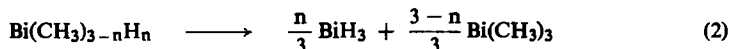


lassen sich Dimethylwismuthydrid, Methylwismutdihydrid und Wismuttrihydrid (Bismutan) darstellen. Da sich die Hydride bei Raumtemperatur zersetzen, müssen sie in einer im Ganzen kühlbaren Hochvakuumapparatur, in der sich die Verbindungen auch während der Destillation usw. nicht auf Raumtemperatur erwärmen können, dargestellt und identifiziert werden. Mit den Bromiden verlaufen die Reaktionen glatter als mit den Chloriden, da sich das gebildete Lithiumbromid in dem Lösungsmittel besser als Lithiumchlorid löst. Als Reaktionsmedium eignet sich 1.2-Dimethoxyäthan, Diäthyläther, am besten Dimethyläther. Dessen Schmelzpunkt ( $-138.5^\circ$ ) liegt tiefer als die Reaktionstemperatur, die gebildeten Wismuthydride lassen sich aus ihm

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 51, 1728 [1918].

auch bei tiefen Temperaturen mit Stickstoff leicht austreiben, und er läßt sich vom Hydrid durch Destillation quantitativ trennen.

Dimethylwismuthydrid und Methylwismutdihydrid sind bei  $-60^\circ$  farblose, stabile Flüssigkeiten. Bei Raumtemperatur zerfallen sie in Trimethylwismut, Wismut und Wasserstoff. Wird jedoch Methylwismutdihydrid längere Zeit auf  $-45^\circ$ , oder Dimethylwismuthydrid auf  $-15^\circ$  erwärmt, so zeigt sich eine den Methylplumbanen ähnliche Reaktion<sup>2)</sup>. Die Wismutwasserstoffe disproportionieren nach:



in Wismuttrihydrid und Trimethylwismut.

Die Konstanten der Dampfdruckgleichungen

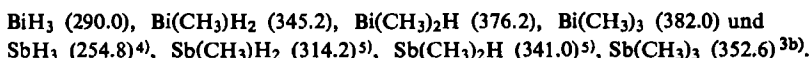
$$\log p[\text{Torr}] = -A/T + B \text{ bzw. bei } \text{Bi}(\text{CH}_3)_3 \log p[\text{Torr}] = -A/T - B \log T + C,$$

ihre Gültigkeitsbereiche, die molaren Verdampfungsenthalpien  $Q_{\text{Verd.}}$  und die Siedepunkte von  $\text{BiH}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{CH}_3)\text{H}_2$ ,  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$  und  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$  zeigt Tab. 1.

Tabelle 1

Verbindung	A	B	C	gilt zwischen $^\circ\text{C}$	$Q_{\text{Verd.}}$ cal/Mol	Sdp. $^\circ\text{C}$ (extrapoliert)
$\text{BiH}_3$	1314.2	7.4146	—	$-116$ und $-43$	6011.3	16.8
$\text{Bi}(\text{CH}_3)\text{H}_2$	1560.9	7.3997	—	$-87$ und $-15$	7139.9	72.0
$\text{Bi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$	1707.6	7.4193	—	$-67$ und $-23$	7810.3	103.0
$\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$	2225.7	2.749	15.8011	$-58$ und $+107$	8376.8	108.8 <sup>3)</sup>

Die Dampfdruckkurven der Wismutverbindungen im  $\log p-1/T$ -Diagramm fügen sich gut in das Bild ein, das durch die Kurvenschar der entsprechenden Antimonverbindungen entworfen wird. Sowohl bei den Wismut- als auch bei den Antimonverbindungen rücken die Kurven in der Reihe vom Trihydrid zum Trimethyl immer mehr zusammen. Das zeigt auch der Vergleich der Siedepunkte ( $^\circ\text{K}$ ):



Der aus der Dampfdruckkurve extrapolierte Siedepunkt des Bismutans von  $290^\circ\text{K}$  bestätigt die Voraussage von F. PANETH und E. RABINOWITSCH<sup>6)</sup>, die aus Siedepunktvergleichen von  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  und  $\text{SbH}_3$  für  $\text{BiH}_3$   $295^\circ\text{K}$  errechneten.

Bei Raumtemperatur zerfällt Bismutan nach:



in Wismut und Wasserstoff. Katalysiert wird die Reaktion (3) von schon vorhandenem Wismut. Hier zeigt sich wieder die Beziehung zu den schwereren Elementen der

<sup>2)</sup> E. AMBERGER, Angew. Chem. 72, 494 [1960].

<sup>3)</sup> Nach der einfachen Dampfdruckgleichung  $\log p = -A/T + B$  errechneten für den Siedepunkt von  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ : a) C. H. BAMFORD, D. L. LEVI und D. M. NEWITT, J. chem. Soc. [London] 1946, 468:  $107.1^\circ\text{C}$  und b) L. H. LONG und J. F. SACKMAN, Research Correspondence, Suppl. to Research [London] 8, 234 [1955]:  $109.3^\circ\text{C}$ .

<sup>4)</sup> L. BERKA, T. BRIGGS, M. MILLARD und W. JOLLY, J. inorg. nucl. Chem. 14, 190 [1960].

<sup>5)</sup> A. B. BURG und L. R. GRANT, J. Amer. chem. Soc. 81, 1 [1959].

<sup>6)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1150 [1925].

4. Gruppe: Auch der Zerfall von Stannan wird nach H. J. EMELEUS und S. F. A. KETTLE<sup>7)</sup> durch Spuren von Zinn katalysiert. Die Disproportionierungsreaktionen sind zugleich die besten Darstellungsmethoden für größere Mengen Wismuttrihydrid. Während nämlich die Hydrierung methylierter Halogenide mit etwa 35-proz. Ausbeute verläuft, erfolgt sie beim Trihalogenid nur mit einer kleineren Ausbeute als 1%. Aus dem Rückstand im Reaktionsgefäß läßt sich eine sehr schwerflüchtige, rot gefärbte, sich bei Raumtemperatur zersetzende Flüssigkeit herausdestillieren, wahrscheinlich polymeres Methylwismut. Die Untersuchungen hierfür sind noch im Gange.

Gerne nehme ich an dieser Stelle die Gelegenheit wahr, Herrn P. HÄMMERLE für die wertvolle Hilfe beim Bau des Apparates und bei der Ausführung der Reaktionen, Herrn A. KAMMERMEIER (Firma Mahla GmbH, Puchheim) für die Überlassung des Isoliermaterials und Herrn F. OCHS für die Herstellung der komplizierten Glasapparatur meinen Dank auszusprechen. Besonders herzlich danken möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. EGON WIBERG, für sein Interesse an der Arbeit und für seine in jeder Beziehung großzügig gewährte Unterstützung.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Ausgangsverbindungen*

Wismutchlorid und -bromid wurden aus den Elementen dargestellt, Methylwismutdichlorid und -dibromid durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen von Trimethylwismut und Wismuthalogenid in Eisessig nach A. MARQUARDT<sup>8)</sup>. Dimethylwismutchlorid und -bromid wurden durch Einleiten von Chlor bzw. durch Eintropfen einer Lösung von Brom in Petroläther in eine Wismuttrimethyl/Petroläther-Lösung nach A. MARQUARDT<sup>8)</sup> erhalten. Trimethylwismut wurde durch Grignardieren des Chlorids nach K. SCHAEFFER und F. HEIN<sup>9)</sup> hergestellt. Da die Tensionen von  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$  sehr nahe bei denen des  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$  liegen, mußten die Dampfdrucke des Trimethyls sehr genau gemessen werden. Dazu wurden 3 ccm i. Hochvak. fraktioniert destilliert: Destillationsgut  $-35$  bis  $-38^\circ$ , Vorlage  $-186^\circ$ . Je 0.3 ccm Destillationsrückstand und Vorlauf wurden verworfen. Die Mittelfraktion wurde durch gleiche Destillation in 3 Teile zerlegt, die Tensionen von Vorlauf wie Nachlauf gemessen. Sie waren identisch. Tab. 2 gibt die Werte des Vorlaufs wieder (Quecksilbermanometer 2 cm Durchmesser, Fernrohrablesung 1/1000 mm).

$\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$  (254.1) Ber. Bi 82.25 C 14.18 H 3.567 Gef. Bi 82.20 C 14.20 H 3.569

Tab. 2. Tensionen von  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$

$t$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$-58.0$	$-52.8$	$-45.1$	$-32.2$	$-5.0$	
$p$ gef. [Torr]	0.111	0.190	0.360	1.040	6.718	
$p$ ber. [Torr]	0.111	0.182	0.364	1.043	6.710	
$t$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$+6.3$	$+17.1$	$+42.0$	$+67.0$	$+107.0$	$+108.8$
$p$ gef. [Torr]	12.952	22.980	74.370	199.671	716.2	extrapol.
$p$ ber. [Torr]	12.968	22.980	74.420	199.15	716.2	760

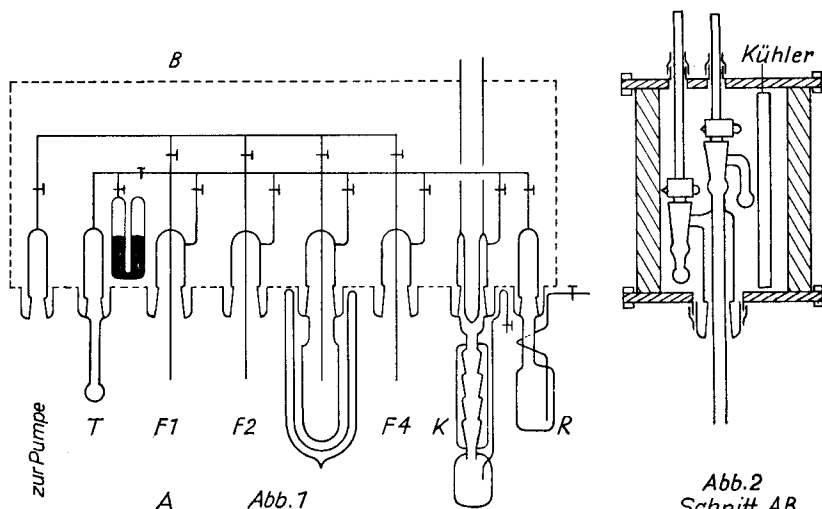
Aus den Werten für  $-58.0$ ,  $+17.1$  und  $+107.0^\circ$  berechnen sich die im Bereich von  $-58$  bis  $+107^\circ$  gültige Dampfdruckgleichung  $\log p[\text{Torr}] = -2225.7/T - 2.749 \log T + 15.8011$  und die molare Verdampfungsenthalpie bei  $+107^\circ$  von 8376.8 [cal/Mol].

<sup>7)</sup> J. chem. Soc. [London] 1958, 2444.

<sup>8)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 1517 [1887].

<sup>9)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 100, 297 [1917].

## Beschreibung der Apparatur



A

Abb. 1

Abb. 2  
Schnitt AB

Die Apparatur aus Jenaer Duranglas (Abbild. 1 und 2) besteht aus einem Reaktionskolben R von 250 ccm Inhalt mit Gaseinleitrohr und Magnetrührer, einer 30 cm langen Füllkörperkolonne K, in deren Destillationsblase ein Röhrchen mündet, vier Vorlagefallen F 1 bis F 4 und einem Tensionsmeßröhrchen T, an das ein Quecksilbermanometer von 2 cm Weite und 20 cm Höhe angeschlossen ist. Die Apparatur ist von einem Kasten aus Plexiglas (Innenmaße 81 × 17 × 27 cm) umgeben. Die 5 cm aus dem Kastenboden herausragenden Schlißhülsen (NS 29 und NS 14.5), an welchen Kolonne, Fallen usw. an das Apparatergüst angesteckt werden, sind in darübergeschobene Glasmanschetten eingeschmolzen (Abbild. 2). Sie sind ihrerseits mit kurzen, weiten Gummischläuchen mit dem Kastenboden verbunden. Dadurch wird erreicht, daß auch die Schlißflächen von dem kalten Inneren des Kastens gekühlt werden. Unterstützt wird diese Wirkung noch durch die bis nahe zum Boden reichenden Dewargefäße. Der Kasten selbst besteht aus drei verschraubten Teilen, um leichter etwa vorkommende Reparaturen an den Glasteilen vornehmen zu können: Grundplatte (mit Glasapparatur), (doppelwandige) Seitenwände und die Deckplatte. Zur Isolierung dient ein ausgezeichnet isolierender Kunststoffschäum. Ein die ganze Rückseite des Kastens einnehmendes, flaches Kupfergefäß, in das man flüssige Luft eintropfen läßt, kühlt den Apparat. Um Luftfeuchtigkeit auszuschließen, wird trockene Luft in geringem Überdruck in den Kasten geleitet. Ein Ventilator zur Luftumwälzung im Kasteninnern sorgt für gleichmäßige, beliebig zwischen +20 und -100° einstellbare Temperatur (Temperaturdifferenz kleiner als 0.5°). Die Hahnkülen können durch Plexiglasstäbe gedreht werden, die durch die Deckplatte führen. Die Temperatur der Dewargefäße wird in handlichen, abgekürzten Dampfdruckthermometern gemessen.

## Darstellung von Methylwismutdihydrid

Auf 0.607 g (16 mMol) *Lithiumaluminiumhydrid* in 20 ccm eingefrorenem Methyläther werden im Stickstoffstrom 8.85 g (30 mMol, 6% Unterschub) *Methylwismutdichlorid* gegeben. Das Reaktionsgefäß wird nun an die kühlbare Vakuumapparatur gesteckt, evakuiert und der Kasten auf -50° gekühlt. Dann wird zunächst bei -140 bis -130° aufgetaut und unter Durchleiten von Stickstoff und gelegentlichem Rühren langsam weiter erwärmt. Durch Ab-

pumpen über die Kolonne ( $-196^\circ$ ) werden etwa 10 Torr aufrecht erhalten. Bei  $-110^\circ$  färbt sich die Lösung schwach grün: die Umsetzung beginnt. Das gebildete Methylwismutdihydrid wird durch den Stickstoff rasch aus der Reaktionslösung entfernt und zusammen mit etwas verdampfendem Äther in der Kolonnenblase kondensiert. Nach 1 Stde. sind  $-80^\circ$  erreicht, der Äther ist verdampft, der Kolbeninhalt schwarz. Fraktionierung: Kolonnenblase  $-98^\circ$ , Rücklaufkühler  $-125^\circ$ . Destilliert wird, bis die vorher farblose Flüssigkeit nach 4 Stdn. in der Blase rosarot oder blau gefärbt ist (geringe Zersetzung des Hydrids). Das ätherfreie Methylwismutdihydrid wird ohne Rücklauf langsam bei  $-85^\circ$  abdestilliert. Zurück bleibt sehr wenig Dimethylwismuthydrid. Nochmalige Destillation ergibt reines *Methylwismutdihydrid*.

$\text{BiCH}_3\text{H}_2$  (226.0) Ber. Bi 92.46 C 5.31 H 2.239 Gef. Bi 92.70 C 5.28 H 2.250

Tab. 3. Tensionen von  $\text{BiCH}_3\text{H}_2$

$t$ [ $^\circ\text{C}$ ]	-87.0	-70.9	-62.1	-55.5	-47.1
$p$ gef. [Torr]	0.104	0.499	1.051	1.600	3.091
$p$ ber. [Torr]	0.104	0.483	1.013	1.698	3.143
$t$ [ $^\circ\text{C}$ ]	-38.9	-30.2	-23.3	-15.0	+72.0
$p$ gef. [Torr]	5.518	9.390	14.269	22.798	extrapol.
$p$ ber. [Torr]	5.470	9.281	14.269	22.631	760

Aus den Werten für  $-87.0$  und  $-23.3^\circ$  berechnen sich die im Bereich von  $-87$  bis  $-15^\circ$  gültige Dampfdruckgleichung  $\log p[\text{Torr}] = -1560.9/T + 7.3997$  und die molare Verdampfungsenthalpie von 7139.9 [cal/Mol].

#### Darstellung von Dimethylwismuthydrid

In dem Reaktionsgefäß werden 12.76 g (40 mMol) *Dimethylwismutbromid* mit 0.400 g (10.5 mMol, 5% Überschuß) *Lithiumaluminiumhydrid* (wie bei der Darstellung von Methylwismutdihydrid) umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird bis auf  $-60^\circ$  erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Äthers aus der Kolonne wird aus dem Rückstand ohne Kolonnenrücklauf bei  $-75^\circ$  eine geringe Menge mit Spuren von Methylwismutdihydrid verunreinigten Vorlaufs abdestilliert. Zurück bleibt reines *Dimethylwismuthydrid*.

$\text{Bi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$  (240.1) Ber. Bi 87.06 C 10.01 H 2.939 Gef. Bi 87.41 C 9.94 H 2.942

Tab. 4. Tensionen von  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$

$t$ [ $^\circ\text{C}$ ]	-67.2	-61.0	-50.1	-44.0	-36.3
$p$ gef. [Torr]	0.135	0.243	0.427	0.951	1.691
$p$ ber. [Torr]	0.135	0.236	0.459	0.923	1.627
$t$ [ $^\circ\text{C}$ ]	-29.7	-22.7	+103.0		
$p$ gef. [Torr]	2.539	4.007	extrapol.		
$p$ ber. [Torr]	2.552	4.007	760		

Aus den Werten für  $-67.2$  und  $22.7^\circ$  berechnen sich die im Bereich von  $-67$  bis  $-23^\circ$  gültige Dampfdruckgleichung  $\log p[\text{Torr}] = -1707.6/T + 7.4193$  und die molare Verdampfungsenthalpie von 7810.3 [cal/Mol].

#### Disproportionierung von Methylwismutdihydrid

In einem Rohr aus Duranglas werden 389.1 mg (1.721 mMol) *Methylwismutdihydrid* einige Stunden auf  $-45^\circ$  erwärmt. Während dieser Zeit wird die Flüssigkeit öfters kurzzeitig auf  $-85^\circ$  gekühlt und der flüchtige Anteil abdestilliert, bis sich bei einer solchen Operation nichts mehr abdestillieren läßt. Ergebnis: 184.0 mg (0.582 mMol) farblose, bei Raumtemperatur

stabile Flüssigkeit. Ihre Tensionen und die Elementaranalyse entsprechen den Werten für *Trimethylwismut*.

241.1 mg (1.137 mMol) farbloses Destillat. Seine Tensionen sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Tab. 5. Tensionen von Wismuttrihydrid (Bismutan)

$t$ [°C]	-116.1	-113.0	-108.1	-104.9	-100.9	
$p$ gef. [Torr]	0.102	0.162	0.271	0.392	0.640	
$p$ ber. [Torr]	0.111	0.162	0.283	0.402	0.610	
$t$ [°C]	-96.2	-93.2	-88.4	-83.6	-78.3	
$p$ gef. [Torr]	0.933	1.262	1.970	2.981	4.622	
$p$ ber. [Torr]	0.972	1.290	2.002	3.031	4.679	
$t$ [°C]	-70.1	-62.7	-53.5	-49.1	-43.4	+16.8
$p$ gef. [Torr]	8.420	14.826	27.015	36.212	48.730	extrapol.
$p$ ber. [Torr]	8.788	14.800	27.015	35.408	49.502	760

Aus den Werten für  $-113.0$  und  $-53.5^\circ$  berechnen sich die im Bereich von  $-116$  bis  $-43^\circ$  gültige Dampfdruckgleichung  $\log p[\text{Torr}] = -1314.2/T + 7.4146$  und die molare Verdampfungsenthalpie von  $6011.3$  [cal/Mol].

Beim Erwärmen im Bombenrohr auf Raumtemperatur verdampft die farblose Flüssigkeit zunächst ohne Zersetzung, nach einigen Minuten oder Sekunden (je nach Reinheit der Glasoberfläche) bildet sich ein sich immer mehr ausbreitender Wismutspiegel, bezeichnenderweise aber nie an der (sehr sauberen) Abschmelzstelle.



Verhältnis  $\text{BiCH}_3\text{H}_2 : \text{Bi}(\text{CH}_3)_3 : \text{BiH}_3 = 1.721 : 0.582 : 1.137 = 3 : 1.01 : 1.98$ .

## ROBERT KLEMENT und ROBERT HARTH

### Das Verhalten von tertiären Erdalkaliphosphaten, -arsenaten und -vanadaten in geschmolzenen Halogeniden

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München  
(Eingegangen am 3. Januar 1961)

*Herrn Professor E. Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet*

Aus Lösungen von tertiären Erdalkaliphosphaten, -arsenaten und -vanadaten in geschmolzenem NaCl bzw. NaBr scheiden sich entsprechende Halogenapatite  $\text{Me}_3(\text{XO}_4)_2\text{Y}$  ab, mit Ausnahme von  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ , das mit NaBr nicht reagiert. Aus entsprechenden Schmelzen mit NaJ entstehen *keine Jodapatite*, sondern Apatite der Formel  $\text{NaMe}_4(\text{XO}_4)_3$  mit Ausnahme von Strontium- und Bariumarsenat und -vanadat. — Aus Lösungen des tertiären Bariumphosphats, -arsenats und -vanadats in geschmolzenem  $\text{BaCl}_2$  werden Chlorapatite, in  $\text{BaJ}_2$  „Wagnerite“  $\text{Ba}_2(\text{XO}_4)\text{J}$  und *keine Jodapatite* erhalten, während in  $\text{BaBr}_2$  bei Phosphat und Arsenat Bromapatit und bei Vanadat „Bromwagnerit“ entsteht.

Der „Betrüger“ unter den Mineralen, der Apatit (von ἀπατᾶν betrügen, täuschen), hat bekanntlich ein Kristallgitter, das außerordentlich tolerant gegenüber diadochem