

## Lösungen von Alkalimetallen in Äthern in Anwesenheit von Hexamethylphosphorsäuretriamid

Von

I. M. Panayotov, Ch. B. Tsvetanov und R. St. Velitschkova

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Bulgarischen Akademie der  
Wissenschaften, Sofia 13, Bulgarien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 13. August 1971)

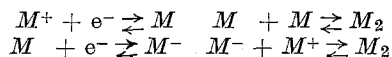
### *Solutions of Alkali Metals in Ethers in Presence of Hexamethyl Phosphoric Triamide*

The properties of solutions of Li, Na and K in tetrahydrofuran (*THF*) in the presence of hexamethyl phosphoric triamide (*HMPA*) were investigated. The solutions possess a slight paramagnetism (concentration of paramagnetic particles  $10^{-6}$  mole/l). The ESR-spectra of solutions of Na have not a hyperfine structure (temperatures range  $+20$  to  $-180$  °C) while those of K at temperatures lower than  $-50$  °C have five characteristic lines. That ESR-spectrum is similar to the spectrum of a "blue" solution of K in *THF* in the presence of polyethylene oxide, investigated earlier by the present authors. An electron transfer of metal solutions in *THF*—*HMPA* to hexamethylacetone, benzene and biphenyl was observed with formation of anion-radicals of the latter. A transfer from K<sup>-</sup> to Na is realized too. The visible and I.R. spectra of the investigated solutions showed the characteristic maximum for the "blue" solutions of metals in amines and ethers. The concentration of electroconducting particles is larger than that of paramagnetic ones. The solutions are efficient initiators of anionic polymerization. The results obtained indicate that the solutions of alkali metals in *THF*—*HMPA* are not solutions of the *HMPA* anion-radical.

Lösungen von Lithium, Natrium und Kalium in Tetrahydrofuran (*THF*) in Anwesenheit von Hexamethylphosphorsäuretriamid (*HMPA*) weisen einen schwachen Paramagnetismus auf (Konzentration der paramagnetischen Teilchen  $10^{-6}$  Mol/l). Die EPR-Spektren der Lithium- und Natriumlösungen haben keine Ultrafeinstruktur (von  $20$  bis  $-180$  °C), dagegen weisen jene von Kalium bei Temperaturen unter  $-50$  °C fünf charakteristische Linien auf. Dieses EPR-Spektrum ist mit dem der „blauen“ Kaliumlösung in *THF* in Anwesenheit von Polyäthylenoxyd (die von den Autoren bereits

früher untersucht wurden) identisch. Die Metallösungen in *THF*—*HMPA* übertragen an Hexamethylaceton, Benzol und Biphenyl ein Elektron, wobei Anion-Radikale dieser Verbindungen gebildet werden. Es findet auch ein Übergang von  $K^-$  zu  $Na^-$  statt. Die Spektren der untersuchten Lösungen im Sichtbaren und im IR enthalten charakteristische Maxima für „blaue“ Metallösungen in Aminen und Äthern. Die Konzentration an leitfähigen Teilchen ist größer als die an paramagnetischen. Die Lösungen sind aktive Starter der anionischen Polymerisation. Die Versuche zeigen, daß die Lösungen der Alkali-Metalle in *THF*—*HMPA* keine Anion-Radikallösungen von *HMPA* sind.

Die Alkali- und Erdalkalimetalle lösen sich in Äther, Ammoniak, Aminen und anderen, das Metallkation solvatisierende Lösungsmitteln, wobei intensiv blau gefärbte Lösungen („blaue Lösungen“) gebildet werden<sup>1, 2</sup>. In Ammoniak ist das Metall bei sehr niedrigen Konzentrationen völlig ionisiert, es liegen da solvatisierte Metallkationen und solvatisierte Elektronen vor. In Aminen und Äthern überwiegen diamagnetische Teilchen. In letzter Zeit wird das Bestehen von Metallanionen sowie komplizierterer Gleichgewichte zwischen den gelösten Teilchen angenommen.



$M$  und  $M_2$  sind entsprechend Monomere und Dimere.

Die Absorptionsspektren der Metallösungen enthalten charakteristische Maxima im sichtbaren und nahen IR-Bereich. Die infrarote Bande (1300—1400 nm) ist für die Absorption des solvatisierten Elektrons charakteristisch. Die Natur der Maxima bei etwa 850 (K), 920 (Rb), 1030 (Cs) und 680 (Na) nm ist auch weiterhin in Diskussion. Nach den letzten Untersuchungen<sup>3, 4</sup> wird die Absorption an diesen Stellen von  $M^-$  ( $K^-$ ,  $Rb^-$ ,  $Cs^-$ ,  $Na^-$ ) bedingt. Höchstwahrscheinlich überlappen sich in diesen Banden die Absorptionen der Monomeren und Dimeren ( $M$  und  $M_2$ )<sup>5</sup>. Die Lösungen der Alkalimetalle in Aminen zeigen eine Ultrafeinstruktur des EPR-Spektrums, was mit der Wechselwirkung von Kation mit Elektron erklärt werden kann<sup>6, 7</sup>.

*Normant*<sup>8, 9</sup> stellte fest, daß sich die Metalle auch in Hexamethylphosphorsäuretriamid (*HMPA*) lösen. Diese Lösungen sind paramagnetisch<sup>8, 10, 11</sup>. Auf Grund des EPR-Spektrums zählen einige Autoren die Lösungen zu den „blauen“<sup>10, 11</sup>. In verdünnten Lösungen hat dieses Spektrum eine Ultrafeinstruktur, aus welchem Grunde *Chen* und *Bersohn*<sup>11</sup> die Bildung einer Solvathülle von *HMPA* um das Elektron annehmen. Indem *Normant* sich auf das Signal für EPR sowie auf die Verwirklichung eines Elektronenübergangs von Naphthalin-Natrium zu

*HMPA* und auf den *HMPA*-Zerfall stützt, vermutet er, daß beim Lösen des Metalls sich ein Anionenradikal des *HMPA* bildet<sup>8, 9, 12</sup>.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die Natur der Alkalimetalllösungen in Äthern (hauptsächlich in Tetrahydrofuran), in Anwesenheit von *HMPA* (10%) zu erforschen. Auf ähnliche Weise wurden Alkalimetalllösungen in Äther in Anwesenheit eines anderen, stark solvatisierenden Agens — Polyäthylenoxyd<sup>13</sup> — erhalten und untersucht.

### Experimenteller Teil

Die Lösungsmittel Tetrahydrofuran (*THF*), 1,2-Dimethoxyäthan, Diglyme, 1,4-Dioxan, Äthyläther, Benzol und Heptan wurden wie gewöhnlich gereinigt<sup>14</sup>. *HMPA* wurde zweimal im Vak. durch eine Kolonne, das zweite Mal über Na, destilliert. Nach der zweiten Fraktionierung wies es eine Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) von  $1,4 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  auf.

Die Metalllösungen wurden im Vak. ( $10^{-5} \text{ mm}$ ) in einer speziellen Apparatur hergestellt<sup>14</sup>. Die entgaste *HMPA*-Lösung in *THF* wurde auf einen Metallspiegel (K oder Na) oder auf eine Lithiumdispersion gegossen. Gearbeitet wurde bei  $-5^\circ$  mit gesätt. Lösungen. Die Apparatur war mit Quarzkapillaren für die Messung der EPR-Spektren und mit Quarzküvette der Dicke 0,03 mm versehen.

Die EPR-Spektren wurden bei  $-180$  bis  $+50^\circ \text{ C}$  mit dem Apparat JEOL, JES-3BS-X aufgenommen. Als Standard diente Diphenylpikrylhydrazyl. Die optischen Spektren wurden mit dem Apparat Perkin-Elmer 450, UV VIS NIR aufgenommen.

Die Monomeren (Acrylnitril, Methylmethacrylat, Styrol und Isopren) wurden auf gewöhnliche Weise gereinigt und getrocknet.

Die Polymerisation erfolgte in Ampullen in Argonatmosphäre bei  $0^\circ \text{ C}$ . Die erhaltenen Polymeren wurden gefällt und bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Aufnahme der NMR-Spektren des Polymethylmethacrylats erfolgte in Chlorbenzol bei  $120^\circ \text{ C}$  auf dem Apparat JEOL JNMC 60S.

Die spezifische Leitfähigkeit der Metalllösungen wurde in einer konduktometrischen Vakuumzelle mit zylindrischen Platinelektroden, die an die Apparatur zur Herstellung von Metalllösungen angeschmolzen war, gemessen. Die mit Standardlösungen von KCl bestimmte Zellenkonstante betrug  $0,0406 \text{ cm}^{-1}$ . Die, wie oben beschrieben, erhaltenen Lösungen wurden nach Sättigung bei einer bestimmten Temperatur in die Zelle filtriert. Die Messung des Widerstands erfolgte bei der entsprechenden Sättigungstemperatur mit dem Konduktometer „Oripons“, Typ 1432/B,  $f = 1000 \text{ Hz}$  („Orion“ E. M. G. Budapest) und gleichzeitig mit dem Konduktometer des Typs KONDU-4,  $f = 50 \text{ Hz}$  (Prag). In keinem der Fälle beobachteten wir eine Polarisation der Lösungen; diese sind nicht stabil, besonders im Kontakt mit Platin. Die Intensität der blauen Farbe nimmt rasch ab, gleichzeitig aber steigt der Widerstand an. Infolgedessen wurde die Geschwindigkeitsveränderung der spezifischen Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) für jede Konzentration des hinzugefügten *HMPA* sowie jede Temperatur genau verfolgt. Die  $\kappa$ -Werte der gesättigten Lösungen sind auf die Zeit Null extrapoliert. Die Messungen wurden bei  $-40^\circ \text{ C}$  bis  $+23^\circ \text{ C}$  in Anwesenheit von 5,25, 6,7, 9,1, 10,1 und 11,8% *HMPA* vorgenommen.

## Versuchsergebnisse

1. *EPR-Spektren.* Die Lösungen von K, Na und Li zeigten ein schwaches Signal für EPR. Das Signal der Na-Lösungen ist um eine Größenordnung schwächer als die von K und Li (Tab. 1). Bei Temperaturerhöhung wurde in allen Fällen eine geringe Verstärkung des Signals beobachtet. Verhältnismäßig ist das Signal der Natriumlösungen am beständigsten, das Signal von Li und K verschwindet schon bei Zimmertemperatur schnell.

Tabelle 1. Konzentration der solvatisierten Elektronen ( $e^-_{\text{solv}}$ ) bzw. der paramagnetischen Teilchen in K, Na und Li-Lösungen in 1,5 ml *THF* + 0,2 ml *HMPA*. Die Sättigungstemperatur mit dem Metall beträgt  $-5^\circ\text{C}$

Meßtemperatur, $^\circ\text{C}$	[ $e^-_{\text{solv}}$ ], Mol/l		
	Kalium ( $\cdot 10^5$ )	Natrium ( $\cdot 10^6$ )	Lithium ( $\cdot 10^5$ )
— 60	0,21	0,23	0,17
— 50	0,26	0,30	—
— 40	0,29	0,30	0,22
— 30	0,30	—	0,25
— 20	0,3	0,3	—
— 10	0,32	0,35	0,25
20	—	0,60	0,20
40	—	0,70	—
50	—	0,80	—

Durch Titrieren der Lösungen mit 0,05*n*-HCl wurden die Metallkonzentrationen bestimmt: K 0,035 gAt/l, Na 0,03 gAt/l, Li 0,6 gAt/l.

Die EPR-Spektren der Li- und Na-Lösungen in *HMPA-THF* wiesen im untersuchten Temperaturbereich keine Ultrafeinstruktur auf. Die K-Lösungen zeigten bei Temperaturen über  $-50^\circ\text{C}$  ebenfalls ein einfaches Singulett; bei niedrigeren Temperaturen als  $-50^\circ\text{C}$  wies das Signal aber fünf charakteristische Bande, Intensitätsverhältnis 1 : 3, 8 : 5, 3 : 3, 2 : 1, auf. Die Spaltungsbreite zwischen jeder Bande lag bei 4,08 Gauß (Abb. 1). Bei Temperaturen über  $-50^\circ\text{C}$  zeigen die Kaliumlösungen ein enges Singulett mit g-Faktor  $2,0029 \pm 0,0002$ , jene von Natrium und Lithium ein wesentlich breiteres Signal, dem sich noch ein enges Singulett anschloß (Abb. 2).

Die Konzentration der Spin-Teilchen der Alkalimetalle in reinem *HMPA* liegt im Bereich der von uns untersuchten Lösungen von *HMPA* in *THF*.

Bei unseren Versuchen mit verhältnismäßig konzentrierten Lösungen der Alkalimetalle in reinem *HMPA* erhielten wir in allen Fällen Signale in Form eines einfachen Singuletts (Metallgehalt: 0,1—0,6 gAt/l). Wie

schon von *Normant*<sup>8, 9</sup> festgestellt wurde, verschwindet bei längerem Kontakt der Lösungen mit dem Metallspiegel die blaue Farbe allmählich und geht in Rot über. Die rote Lösung ist diamagnetisch. Mit Hilfe von Kernresonanzspektren wurde die Abwesenheit von *HMPA* festgestellt. Die spezifische Leitfähigkeit der „roten“ Natriumlösungen betrug  $6,75 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (23 °C).

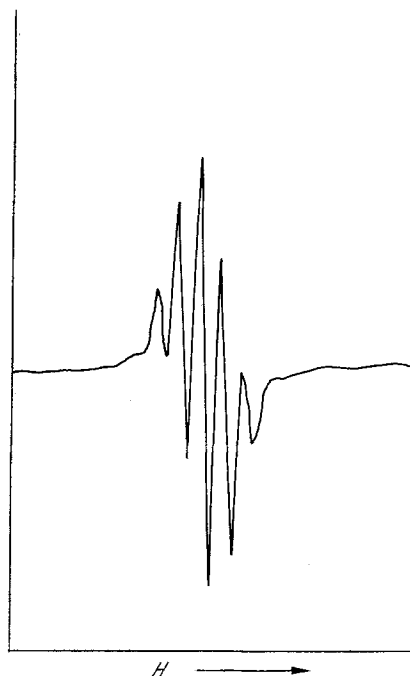


Abb. 1. EPR-Spektrum von Kaliumlösung in *THF*—*HMPA* bei  $-60 \text{ }^{\circ}\text{C}$

2. *Absorptionsspektren*. Die sichtbaren Spektren der Metalllösungen zeigen charakteristische Maxima bei 890 nm (K) und 740 nm (Na und Li) (Abb. 3). Im Bereich zwischen 1500 und 1200 nm (Absorption für solvatisierte Elektronen) treten keine charakteristischen Maxima auf. Bei niedrigeren Temperaturen verschiebt sich die Absorption zu kürzeren Wellen, wobei gleichzeitig die Intensität der Maxima steigt.

3. *Elektronenübergänge*. Die Lösungen der Alkalimetalle in *THF*—*HMPA* können Elektronen auf einige Verbindungen übertragen, wobei Anionradikale der letzteren gebildet werden. Mit Hilfe von Elektronen- und EPR-Spektren wurde die Bildung von Anionradikalen des Biphenyls, Hexamethylacetons und Benzols gezeigt. Das Benzol-Anionradikal wurde bei  $-60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten. Sein ERP-Spektrum weist sieben

charakteristische Bande auf<sup>15</sup>. Bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  sind noch 5 Linien vorhanden, die breiter sind; dagegen stellt das Signal bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein Singulett dar. Während das EPR-Signal der „blauen Lösungen“ sehr schwach ist, erscheint ein intensives Signal nach Zugabe von Elektronenakzeptoren (Hexamethylaceton, Biphenyl, Benzol).

Mit Hilfe von „blauen Lösungen“ konnten Elektronenübergänge auch zwischen den einzelnen Metallen verwirklicht werden. Nachdem

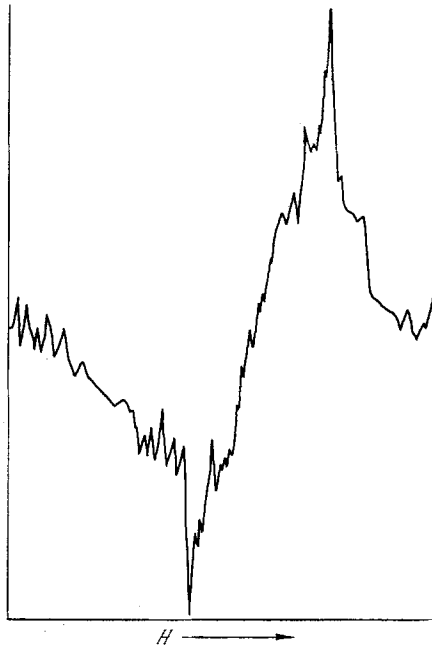


Abb. 2. EPR-Spektrum von Natriumlösung in *THF*—*HMPA* bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$

Kaliumlösung in *THF*—*HMPA* auf den Natriumspiegel gegossen wurde, verschwindet das Maximum für gelöstes Kalium (bei  $890\text{ nm}$ ) und es erscheint nur das für Natrium charakteristische Maximum bei  $740\text{ nm}$ .

Die „roten Lösungen“ der Alkalimetalle in *THF*—*HMPA* gehen nach Zugabe einer neuen *HMPA*-Menge, in Abwesenheit des Alkalimetalls, nicht wieder in „blaue“ über.

4. *Leitfähigkeit der Lösungen.* Die Hauptergebnisse aus den Leitfähigkeitsmessungen von Lithium-, Natrium- und Kaliumlösungen in *THF*—*HMPA* sind in Tab. 2 angegeben.

Die spezifische Leitfähigkeit der in Anwesenheit von *HMPA* erhaltenen Lithium- und Natriumlösungen liegt um eine Größenordnung

höher als jene in 1,2-Dimethoxyäthan, die der Kaliumlösungen dagegen um zwei Größenordnungen. Die Leitfähigkeit der Kaliumlösungen in *THF*—*HMPA* und *THF*-Polyäthylenoxyd ist gleich. Die spezifische Leitfähigkeit steigt in der Reihenfolge  $\text{Na} < \text{Li} < \text{K}$ , die wahrscheinlich von ihrer Löslichkeit im System *THF*—*HMPA* bestimmt wird. Diese

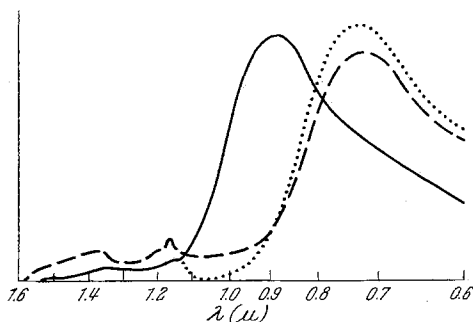


Abb. 3. Sichtbare Spektren der Kalium-, Lithium- und Natrium-Lösungen in *THF*—*HMPA*. — K; - - - Li; ····· Na

Tabelle 2. Spezifische Leitfähigkeit von Metalllösungen in *THF*—*HMPA*<sup>a</sup>

% <i>HMPA</i>	T, °C <sup>b</sup>	Metall	$\kappa \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$				
			— 40	— 20	— 10	0	23
5,25	Lithium	4,06	—	3,12	—	2,37	
6,70	Lithium	4,54	—	3,52	—	2,70	
9,10	Lithium	7,34	6,76	—	6,24	5,30	
10,00	Lithium	7,73	7,06	6,74	—	5,43	
11,80	Natrium	2,80	3,34	3,62	3,87	—	
11,80	Kalium	24,90	21,30	19,80	—	—	

<sup>a</sup>  $\kappa$  der Lösungen vor Kontakt mit dem Metall beträgt  $3,4 \cdot 10^{-7}$  bis  $6,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>b</sup> Jede Lösung ist bei angegebener Meßtemperatur gesättigt.

Reihenfolge stimmt weder mit der Löslichkeit in Amininen ( $\text{Li} > \text{K} > \text{Na}$ ), noch mit der in Äthyläther ( $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ ) überein.

Mit Erhöhung der Sättigungstemperatur sinkt die Leitfähigkeit für Lithium- und Kaliumlösungen um  $3,2 \cdot 10^{-2} \text{ Grad}^{-1}$  bzw.  $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ Grad}^{-1}$ ; im Gegensatz dazu erhöhen die Natriumlösungen ihre Leitfähigkeit um  $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ Grad}^{-1}$ . Die Temperaturkoeffizienten können aber nicht berechnet werden, da genaue Angaben über die Konzentration des gelösten Metalls fehlen. Die gelösten Metalle treten allmählich mit dem *HMPA* in Reaktion, das sich zersetzt, und nach mehrmaliger Sättigung und Entfärbung verliert die Lösung im Kontakt mit dem Metall die

Fähigkeit, sich zu bläuen. Dabei entfärben sich Lösungen mit höherem Prozentsatz an *HMPA* schneller.

Die Leitfähigkeit der entfärbten Lösungen bei 20 °C ist für Lithium  $\kappa = 2,03 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; für Natrium  $\kappa = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; für Kalium  $\kappa = 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

*HMPA* zersetzt sich am schnellsten unter Lithiumeinwirkung, am langsamsten unter der Einwirkung von Natrium. Die Leitfähigkeitsreihenfolge der erhaltenen Zerfallsprodukte ist die gleiche. Sie stimmt

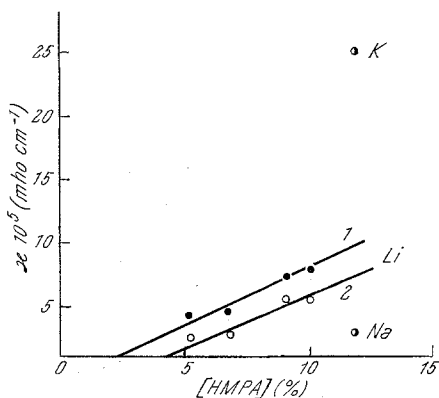


Abb. 4. Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von Metalllösungen in *THF* von der Menge des hinzugefügten *HMPA*

auch mit der Reihenfolge der Gesamtmenge gelösten, durch Titrieren bestimmten Metalls überein (Tab. 1).

Nach mehrmaliger Sättigung und Entfärbung steigt die Leitfähigkeit der entfärbten Lösungen (welche die Fähigkeit, sich zu bläuen, verloren haben) allmählich an:  $\kappa_1 = 2,7 \cdot 10^{-6}$ ;  $\kappa_2 = 3,24 \cdot 10^{-6}$ ;  $\kappa_3 = 3,38 \cdot 10^{-6}$ ;  $\kappa_4 = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Diese veränderliche Zusammensetzung der Metalllösungen ist die Hauptschwierigkeit bei der Berechnung der Versuchsergebnisse. Die spezifische Leitfähigkeit steigt linear mit der Konzentrationserhöhung von *HMPA* in *THF* (Abb. 4).

5. *Alkalimetallösungen in anderen Ätherarten.* „Blaue Lösungen“ der Alkalimetalle in Anwesenheit von *HMPA* können auch in anderen Äthern erhalten werden, wie Dimethoxyäthan, Diglyme, Dioxan und Äthyläther. Verhältnismäßig am haltbarsten sind die Äthylätherlösungen. In den übrigen Äthern entwickeln sich beim Lösen der Metalle Gase. Die Natur der Zerfallsprodukte wurde in diesen Fällen nicht untersucht.

6. *Fähigkeit der Metalllösungen, eine Polymerisation zu starten.* Die „blauen Lösungen“ der Alkalimetalle in Äther, in Anwesenheit von



*HMPA*, initiieren die Polymerisation von Acrylnitril, Methylmethacrylat und Isopren. Aus Styrol und Isopren können „lebende“ Polymere gebildet werden. Die Abhängigkeit der Raumkonfiguration des erhaltenen Polymethylmethacrylats vom Lösungsmittel ist in Tab. 3 wiedergegeben. Die Zugabe von *HMPA* bedingt ziemlich stark die Struktur des Polymeren. In Anwesenheit von *HMPA* liegt der Gehalt an isotaktischen Strukturen niedriger als 10%. Mit Abnahme der Solvationsfähigkeit des Lösungsmittels in der Reihenfolge Diglyme > *THF* > Dioxan > Äther > Benzol > Heptan nimmt auch der Anteil der isotaktischen Strukturen ab.

Tabelle 3. Abhängigkeit der Raumkonfiguration des Polymethylmethacrylats vom Lösungsmittel. Alkalimetall: Lithium, Polymerisationstemperatur 20 °C, *HMPA* 20% des Lösungsmittels

Hauptlösungsmittel	Struktur (%)		
	syndyotaktisch	ataktisch	isotaktisch
Diglyme	63,5	34,0	3,0
Dioxan	55,5	40,0	4,5
<i>THF</i>	52,0	40,5	8,0
Äther	49,0	42,5	8,5
Benzol	47,5	43,0	9,5
Heptan	44,5	46,0	9,5

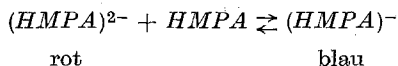
### Diskussion

Die Lösungen der Alkalimetalle in Äther-*HMPA* weisen einen schwachen Paramagnetismus auf — die Konzentration der paramagnetischen Teilchen liegt, unabhängig von den Bedingungen, nicht über  $10^{-5}$  Mol/l. Mit Ausnahme der Kaliumlösung unter — 50 °C hat das EPR-Signal in allen Fällen die Form eines Singulettts. Das Signal der Kaliumlösungen unter — 50 °C zeigt fast dieselbe Form wie eine Kaliumlösung in *THF* in Anwesenheit von Polyäthylenoxyd<sup>13</sup>. Würde sich beim Kontakt von *HPMA* mit Alkalimetallen ein Anion-Radikal des *HMPA* in meßbaren Mengen bilden, müßte das EPR-Signal viel intensiver sein und eine charakteristische Ultrafeinstruktur aufweisen.

Prinzipiell könnte das Anion-Radikal des *HPMA* auch durch Übergang von Elektronen von Anion-Radikalen erhalten werden, die starke Elektronendonoren sind, wie die Anion-Radikale des Biphenyls, Benzols oder Hexamethylacetons. Die Versuche zeigten aber, daß umgekehrt die Metallösungen in *THF*—*HMPA* Elektronen auf Biphenyl, Benzol und Hexamethylaceton übertragen, indem Anion-Radikale der letzteren gebildet werden. Dabei steigt die Intensität der EPR-Signale stark an. Dies zeigt, daß in den Metallösungen diamagnetische Teilchen vorhanden

sind, die fähig sind Elektronen zu übertragen. Eine ähnliche Signalveränderung wird beim Elektronenübergang von Anion-Radikalen zu anderen Molekülen nicht beobachtet.

Allem Anschein nach sind die „roten“ Metallösungen keine Dianionlösungen des *HMPA*, wie angenommen wurde, da ein Gleichgewicht



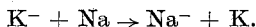
nicht verwirklicht werden kann. Die niedrige spezifische Leitfähigkeit der „roten Lösungen“ spricht gegen die Vermutung, daß sie Lösungen von Dianionen in *HMPA* darstellen.

Die Spektraluntersuchungen zeigten, daß die Lösungen der Alkalimetalle in Äther-*HMPA* charakteristische Maxima von Metallösungen in solvatisierten Lösungsmitteln aufweisen. Die Verschiebung der Maxima und die Veränderung ihrer Intensität bei verschiedenen Temperaturen stimmen mit denen der „blauen Lösungen“ in Aminen und Äther überein. Der schwache Paramagnetismus, die Absorptionsspektren und die stattgefundenen Elektronenübergänge zeigen, daß die von uns untersuchten Systeme typische „blaue“ Alkalimetallösungen darstellen. Selbstverständlich ist auch die Bildung des Anion-Radikals von *HMPA* nicht ausgeschlossen, jedenfalls aber in sehr geringen Konzentrationen. Es zersetzt sich sicher schnell, wahrscheinlich nach dem von *Normant* vorgeschlagenen Schema<sup>8, 9</sup>.

Aus unseren Ergebnissen kann geschlossen werden, daß das Gleichgewicht zwischen  $e^-_{\text{solV}}$ ,  $M$ ,  $M_2$  und  $M^-$  in Richtung der diamagnetischen Teilchen verschoben ist. Höchstwahrscheinlich enthalten die Bande bei 890 nm (Kalium) und 740 nm (Natrium und Lithium) die Absorptionen auch für  $M$ ,  $M_2$  und  $M^-$ , die im Gleichgewicht zueinander stehen. Die Verschiebung der Maxima bei Temperatursenkung sowie die Intensitätsveränderung weisen auf eine Gleichgewichtsverschiebung hin. Höchstwahrscheinlich bilden sich bei der Temperaturerniedrigung vorzugsweise die Dimeren,  $M_2$ .

Nach mehrmaliger Sättigung und Entfärbung der „blauen Lösung“ bleibt ein großer Teil des gelösten Metalls an die Zerfallsprodukte des *HMPA* gebunden. Dafür spricht der außerordentlich niedrige Wert der auf Grund der gesamten Konzentration des gelösten Metalls berechneten Äquivalent-Leitfähigkeit ( $\lambda = 0,1$ ). Die Reihenfolgen der Metallösungen nach Konzentration der paramagnetischen Teilchen und nach Leitfähigkeit stimmen überein:  $K > Li > Na$ . Dagegen ist  $\lambda$ , nach dieser Konzentration berechnet, unreal hoch ( $\lambda = 100\,000$ ), was darauf hinweist, daß die leitenden Teilchen hauptsächlich  $M^-$  sind und daß  $M^- > M$  ist.

Die Tatsache, daß Kaliumlösung im Kontakt mit dem Natriumspiegel schnell und vollständig in eine Natriumlösung übergeht, zeigt die Möglichkeit für Elektronenübergänge zwischen den beiden Metallen:



Offensichtlich ist  $\text{K}^-$  ein stärkerer Elektronendonator als Na.

### Literatur

<sup>1</sup> *M. C. R. Symons*, Quart. Rev. Chem. Soc. **30**, 1628 (1959); *S. Golden*, *Ch. Guttman* und *Th. Tuttle*, J. Chem. Physics **44**, 3791 (1966); *J. Down*, *J. Lewis*, *B. Moore* und *G. Wilkinson*, J. Chem. Soc. **1959**, 3767.

<sup>2</sup> *F. Cafasso* und *B. Sundheim*, J. Chem. Physics **31**, 809 (1959); *F. S. Dainton*, *D. M. Wiles* und *A. N. Wright*, J. Chem. Soc. **1960**, 4283; *F. S. Petrov*, *M. I. Beloussova* und *A. I. Schatenstein*, J. Gen. Chem. [russ.] **34**, 2465 (1964).

<sup>3</sup> *S. Matalon*, *S. Golden* und *M. Ottolenghi*, J. Physic. Chem. **73**, 3098 (1969).

<sup>4</sup> *D. Huppert* und *K. H. Bar Eli*, J. Physic. Chem. **74**, 3285 (1970).

<sup>5</sup> *G. Gabor* und *K. Bar Eli*, J. Physic. Chem., im Druck.

<sup>6</sup> *K. D. Vos* und *J. I. Dye*, J. Chem. Physics **38**, 2033 (1963).

<sup>7</sup> *K. Bar Eli* und *T. R. Tuttle, Jr.*, J. Chem. Physics **40**, 2508 (1964).

<sup>8</sup> *H. Normant*, *T. Cuvigny*, *J. Normant* und *B. Angelo*, Bull. Soc. Chim. France, **1965**, 1661.

<sup>9</sup> *H. Normant*, *T. Cuvigny*, *J. Normant* und *B. Angelo*, l. c. **1965**, 3441.

<sup>10</sup> *G. Fraenkel*, *S. H. Ellis* und *D. T. Dix*, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1406 (1965).

<sup>11</sup> *Hsi Lin Jin Chen* und *M. Bersohn*, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2663 (1966).

<sup>12</sup> *A. Normant*, Usp. chimii [russ.] **39**, 1032 (1970).

<sup>13</sup> *I. M. Panayotov*, *Ch. B. Tsvetanov*, *I. V. Berlinova* und *R. S. Velichkova*, Makromol. Chem. **134**, 313 (1970).

<sup>14</sup> *I. M. Panayotov*, *Ch. B. Tsvetanov* und *I. B. Rashkov*, Vysokomol. Soedin. [russ.] **10B**, 845 (1968).

<sup>15</sup> *W. Köhnlein*, *K. W. Böddeker* und *U. Schindewolf*, Angew. Chem. **79**, 318 (1967).