

Zur Konstitution und Solvolyse von tertiären Phosphindihalogeniden — R_3PX_2 — ¹⁾

VON K. ISSLEIB und W. SEIDEL

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Elementares Chlor, Brom und Jod reagieren unter geeigneten Bedingungen mit aliphatischen, hydroaromatischen und aromatischen tertiären Phosphinen im Mol-Verh. 1:1. Die Additionsverbindungen sind mit Ausnahme des $(C_6H_{11})_3PJ_2$ und $(C_6H_5)_3PJ_2$ äußerst feuchtigkeitsempfindlich. Auf Grund ihres salzartigen Verhaltens können sie als Phosphoniumsalze aufgefaßt werden.

Die Phosphindihalogenide setzen sich mit $SbCl_5$, $SbBr_3$ und HgJ_2 im Sinne einer Halogen-Donator-Akzeptor-Reaktion um. Die dabei entstehenden Phosphoniumsalze zeigen die Leitfähigkeiten binärer Elektrolyte. Sie enthalten das Phosphoniumkation $[R_3PX]^+$. Während Phosphindichloride und Phosphindibromide in Lösung mehr als Neutralkomplexe vorliegen, wird für Phosphindijodide in Lösung eine Dissoziation in $[R_3PJ]^+$ und J^- -Ionen bewiesen.

Aus Phosphindihalogeniden und REINECKE-Salz können in wäßrigem Alkohol Phosphinoxyd-REINECKE-Säure-Additionsverbindungen im Verhältnis 1:1, 2:1 und 4:1 dargestellt werden. Bei der Solvolyse von Tricyclohexylphosphindibromid in CH_3OH bei Anwesenheit von REINECKE-Salz entstehen $[(C_6H_{11})_3POCH_3][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ und $(C_6H_{11})_3P(OCH_3)_2 \cdot H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$.

Beim Umkristallisieren des Tricyclohexylphosphindijodides aus C_2H_5OH in Gegenwart von Sauerstoff entsteht $[(C_6H_{11})_3PO]_2 \cdot HJ_3$.

Über die Additionsreaktionen von tertiären aliphatischen sowie aromatischen Phosphinen mit elementarem Halogen, besonders mit Chlor und zum Teil auch mit Brom, im Mol-Verhältnis 1:1 berichten bereits CAHOURS und HOFMANN²⁾, sowie MICHAELIS³⁾, COLLIE, REYNOLDS⁴⁾, später dann JACKSON, DAVIES⁵⁾, ANSCHÜTZ⁶⁾ und andere.

¹⁾ Vorgetragen am 16. Mai 1956 auf der Chemiedozententagung der Chemischen Gesellschaft in der DDR in Jena.

²⁾ A. CAHOURS u. A. W. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. **104**, 1 (1869).

³⁾ A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. **181**, 265 (1876); **229**, 295 (1885); **315**, 43 (1901).

⁴⁾ J. N. COLLIE, F. REYNOLDS, J. chem. Soc. [London] **107**, 367 (1915).

⁵⁾ J. K. JACKSON, W. C. DAVIES u. W. J. IONES, J. chem. Soc. [London] **132**, 2298 (1930).

⁶⁾ L. ANSCHÜTZ, H. KRAFT u. K. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. **542**, 14 (1939).

Die von ihnen dargestellten Phosphindihalogenide der allgemeinen Formel R_3PX_2 werden als teils ölige, teils feste Verbindungen beschrieben. Diese widerspruchsvollen Angaben veranlaßten uns, die Untersuchung der Wechselwirkung der tertiären Phosphine mit elementarem Chlor, Brom und Jod erneut aufzugreifen, um außerdem an Hand chemischer Reaktionen Näheres über ihren strukturellen Aufbau aussagen zu können.

I. Darstellung und Charakterisierung von Phosphindihalogeniden

In einer früheren Arbeit⁷⁾ berichteten wir über die Darstellung und Eigenschaften von Tricyclohexylphosphindichlorid, -dibromid und -dijodid. Zur Darstellung tertiärer aliphatischer sowie aromatischer Phosphindibromide und -dijodide wird das entsprechende tertiäre Phosphin unter N_2 und bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit in benzolischer Lösung mit Brom bzw. Jod im Mol-Verhältnis 1:1 umgesetzt. Das Brom und Jod werden dabei praktisch momentan entfärbt und es entstehen weiße bzw. gelbe feste Substanzen. Sie werden unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Vakuum bei 80–100° C von Lösungsmitteln und überschüssigem Halogen befreit. Die Verbindungen sind in Benzol, Äther und Dioxan schwer- bzw. unlöslich. Sie lösen sich hingegen gut in Acetonitril oder Nitrobenzol und zersetzen sich in wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln bzw. Alkohol und Wasser. Aus trockenem Acetonitril können die Rohprodukte in gut ausgeprägten farblosen bzw. gelben Kristallen erhalten werden, deren Analysen dann einwandfrei ein Atomverhältnis von P:Halogen = 1:2 ergeben.

Die Darstellung der Phosphindichloride, von denen das Triäthyl- und Triphenylphosphindichlorid von COLLIE, REYNOLDS⁴⁾, PLETS⁸⁾ und JENSEN⁹⁾ beschrieben wurden, erfolgt durch Überleiten eines über H_2SO_4 und P_2O_5 getrockneten Chlorstromes unter Rühren durch eine benzolische Phosphinlösung. Jedoch in einigen Fällen — z. B. für $(C_6H_{11})_3PCl_2$ — eignet sich 1,2-Dichloräthan als Lösungsmittel besser. Das Reaktionsgefäß wird dabei mit Eiswasser gekühlt. Sind die Phosphindichloride in der zuvor beschriebenen Art abfiltriert und getrocknet worden, so können sie aus Acetonitril oder Acetylentetrachlorid umkristallisiert werden.

Mit Ausnahme des gelben $(C_6H_5)_3PJ_2$ und $(C_6H_{11})_3PJ_2$ sind die Phosphindihalogenide äußerst feuchtigkeitsempfindlich und besitzen

⁷⁾ K. ISSLEIB u. A. BRACK, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 258 (1954).

⁸⁾ V. M. PLETS, Diss. Kasan (1938).

⁹⁾ K. A. JENSEN, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 257 (1943).

relativ hohe Zersetzungspunkte, die zwischen 170 und 260° C liegen. Im einzelnen wurden folgende Phosphindihalogenide dargestellt:

$R_3PCl_2:R$ = n-Propyl-, n-Butyl- und Cyclohexyl-.

$R_3PBr_2:R$ = Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, iso-Amyl- und Cyclohexyl-.

$R_3PJ_2:R$ = Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, iso-Amyl-, Cyclohexyl- und Phenyl-.

Die Wechselwirkung von tertiären Phosphinen mit elementarem Chlor, Brom und Jod verläuft im übrigen nicht einheitlich unter unmittelbarer Bildung von Phosphindihalogeniden. Es konnten bei den Umsetzungen auch Phosphinhalogenide mit einem Atomverhältnis von P:Hal wie 1:1 isoliert werden. Läßt man z. B. Triäthylphosphin mit nur $\frac{1}{2}$ Mol Halogen reagieren, so ist in der Lösung kein Triäthylphosphin mit CS_2 mehr nachweisbar. Danach verläuft die Halogen-Addition über Zwischenverbindungen, die sich mit weiterem Halogen zu den Dihalogeniden umsetzen. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, daß die Umsetzung von Halogen mit tertiären Phosphinen anfangs rasch, gegen Ende aber sehr langsam abläuft. Die intermediär entstehenden Verbindungen (P:Hal = 1:1) unterscheiden sich von den Phosphindihalogeniden durch ihre Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln, durch ihre Zersetzungspunkte, Leitfähigkeiten und bei den Jodverbindungen durch die Farbe.

Die gleichen Verbindungen können auch aus den Phosphindihalogeniden und tertiären Phosphinen durch Umsetzung im Mol-Verhältnis 1:1 erhalten werden. Nähere Untersuchungen darüber sind im Gange; ihre Ergebnisse werden später bekannt gegeben.

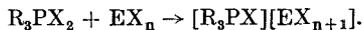
Unter der Annahme, daß in den Phosphindihalogeniden die organischen Reste durch eine normale Kovalenz an Phosphor gebunden sind, kann man für die Bindung der Halogenatome zwei Möglichkeiten diskutieren. Auf der einen Seite können sie gleichartig gebunden sein, zum anderen können sie sich hinsichtlich ihres Bindungsgrades oder ihrer Bindungsart unterscheiden. Für den letzten Fall bedeutet das auch eine unterschiedliche Position der Halogenatome im strukturellen Aufbau. Formal betrachtet gehören die Verbindungen R_3PX_2 zu den Kombinationen mit der Koordinationszahl 5, deren typische Vertreter die Phosphorpentahalogenide PX_5 sind. Danach ist man berechtigt, die Ergebnisse der Strukturaufklärung¹⁰⁾ der Phosphorpentahalogenide auch auf die Klasse der Phosphindihalogenide auszudehnen. Es ergibt sich zunächst rein formal die Auffassung, daß die Verbindungen R_3PX_2 im festen Zustand aus $[R_3PX]^+$ und X^- -Ionen aufgebaut sind, und somit

¹⁰⁾ L. KOLDITZ, Z. anorg. allg. Chem. **284**, 144 (1956), daselbst Literaturhinweise über PCl_5 ; M. VAN DRIEL u. C. H. MACGILLAVRY, Rec. trav. chim. Pays-Bas **62**, 167 (1943).

als Phosphoniumsalze zu bezeichnen wären. Die angeführten Eigenschaften der Phosphindihalogenide, wie Farbe, Löslichkeit, Zersetzungspunkte und Leitfähigkeit, werden so ohne weiteres verständlich.

II. Komplexverbindungen der R_3PX_2 mit $SbCl_5$, $SbBr_3$ und HgJ_2

Die Existenz von Phosphoniumkationen $- [R_3PX]^+ -$ konnte durch Komplexbildung mit geeigneten Substanzen wie z. B. $SbCl_5$, $SbBr_3$, HgJ_2 und $HgBr_2$ bewiesen werden. Dabei setzten sich die Phosphindihalogenide mit den genannten Verbindungen im Sinne einer Halogen-Donator-Akzeptor-Reaktion wie folgt um:



Werden $(C_6H_5)_3PCl_2$ oder $(C_6H_{11})_3PCl_2$ und frisch destilliertes $SbCl_5$ in äquimolaren Mengen in Äthylenchlorid oder Benzol unter Feuchtigkeitsausschluß umgesetzt und dann die Reaktionsprodukte durch Zugabe von Äther vollständig ausgefällt, so entstehen nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol oder Acetonitril gut kristallisierte, farblose sowie luftbeständige Verbindungen von der Zusammensetzung: $(C_6H_5)_3PCl_2 \cdot SbCl_5$ (Z. $164^\circ C$) und $(C_6H_{11})_3PCl_2 \cdot SbCl_5$ (Z. $252^\circ C$). Die Substanzen sind in Nitrobenzol, Aceton und Acetonitril löslich. Sie werden durch Wasser bzw. wasserhaltige organische Lösungsmittel hydrolytisch zersetzt.

Auf die Beobachtung hin, daß $(C_6H_{11})_3PBr_2$ in Nitrobenzol bei Zugabe von $SbBr_3$ eine erhöhte Leitfähigkeit zeigte, wurden beide Komponenten im Mol-Verhältnis 1:1 in Nitrobenzol umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther gefällt und aus einem Gemisch von Benzol und Acetonitril umkristallisiert. Die grünstichigen, luftbeständigen Kristalle zersetzen sich bei $208^\circ C$. Das $(C_6H_{11})_3PBr_2 \cdot SbBr_3$ löst sich in Acetonitril gut und weniger gut in Aceton.

Außerdem konnte aus $(C_6H_{11})_3PBr_2$ und $HgBr_2$ in Nitrobenzol in analoger Weise das $(C_6H_{11})_3PBr_2 \cdot HgBr_2$ dargestellt werden. Die farblosen und ebenfalls luftbeständigen Kristalle zersetzen sich bei $245^\circ C$.

Weitere Komplexverbindungen wurden aus $(C_6H_{11})_3PJ_2$ und HgJ_2 erhalten. Löst man $(C_6H_{11})_3PJ_2$ und HgJ_2 im Mol-Verhältnis 2:1 in Benzol und Acetonitril (5:1) unter mäßigem Erwärmen auf, so kristallisiert aus der rot bis braunroten Lösung eine zitronengelbe Verbindung, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch eine Zusammensetzung gemäß $(C_6H_{11})_3PJ_2 \cdot HgJ_2$ besitzt. Die Substanz schmilzt bei $205^\circ C$ und ist in Acetonitril, Nitrobenzol, Aceton und Alkohol löslich, dagegen schwer- bzw. unlöslich in Äther und Benzol. Werden dagegen $(C_6H_{11})_3PJ_2$ und HgJ_2 im Molverhältnis 1:1 umgesetzt, so kristallisiert aus der Lösung eine Verbindung mit einem Atomverhältnis von P:Hg:J wie 1:3:8. Die Verbindung $(C_6H_{11})_3PJ_2 \cdot (HgJ_2)_3$ zersetzt sich bei $149-150^\circ C$ und zeigt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie die zuvor beschriebene Substanz.

Aus $(C_6H_{11})_3PBr_2$ und HgJ_2 kann außerdem die Verbindung $(C_6H_{11})_3PBr_2 \cdot HgJ_2$ erhalten werden. Diese Substanz wird aus Benzol und Acetonitril umkristallisiert. Die farblosen Kristalle zersetzen sich bei 221–223° C. Das $(C_6H_{11})_3PBr_2 \cdot 3 HgJ_2$ mit einem Zersetzungspunkt von 112° C entsteht, indem ein größerer Überschuß von HgJ_2 mit $(C_6H_{11})_3PBr_2$ umgesetzt wird. Diese Substanz zerfällt in lösungsmittelfeuchtem Zustand in HgJ_2 und $(C_6H_{11})_3PBr_2 \cdot HgJ_2$. Außerdem bildet sich aus $(C_6H_{11})_3PCl_2$ und HgJ_2 (im Mol-Verhältnis 1:1) das $(C_6H_{11})_3PCl_2 \cdot HgJ_2$; es ist eine farblose Verbindung, die sich bei 160–162° C zersetzt. In Lösung sind die dargestellten Komplexverbindungen hydrolyseempfindlich.

Die Zahl derartiger Komplexverbindungen kann durch Heranziehen aliphatischer oder aromatischer tertiärer Phosphindihalogenide vergrößert werden. Die Umsetzungen der Phosphindihalogenide sind in der zuvor beschriebenen Art durchzuführen.

III. Leitfähigkeitsmessungen von Komplexverbindungen — $[R_3PX][EX_{n+1}]$ — und Phosphindihalogeniden

Zur Charakterisierung der dargestellten Komplexverbindungen wurden Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt.

Zur Ermittlung der Leitfähigkeiten wurden die Widerstände der Lösungen in einer Leitfähigkeitszelle mit einer einfachen WHEATSTONEschen Walzenbrücke gemessen. Als Lösungsmittel zur Herstellung der Meßlösung diente Nitrobenzol, als Normalelektrolyt zum allgemeinen Vergleich und zur Bestimmung der Widerstandskapazität der Meßzelle $(C_2H_5)_4NJ$. Die Mol-Leitfähigkeiten (siehe Abb. 1) der einzelnen Komplexverbindungen sowie der Vergleichssubstanz — Trimethylbenzylammonium-hexachloroantimonat — werden in einer Verdünnung von 100–1600 Liter aufgenommen. Dabei wird die Verdünnung 100 durch Einwaage hergestellt, während die höheren Verdünnungen durch weitere Zugabe des Lösungsmittels erhalten werden.

Die Komplexverbindungen zeigen gleichen Kurvenverlauf der in Abhängigkeit von der Verdünnung aufgetragenen Mol-Leitfähigkeiten, deren Werte zwar unterschiedlich sind, was unter anderem durch eine verschiedene Ionenbeweglichkeit bedingt ist. Die Messungen zeigen eindeutig die Leitfähigkeiten binärer Elektrolyte.

Damit ist bewiesen, daß es sich bei den erwähnten Komplexverbindungen nicht lediglich um lose Molekülverbindungen handelt, sondern

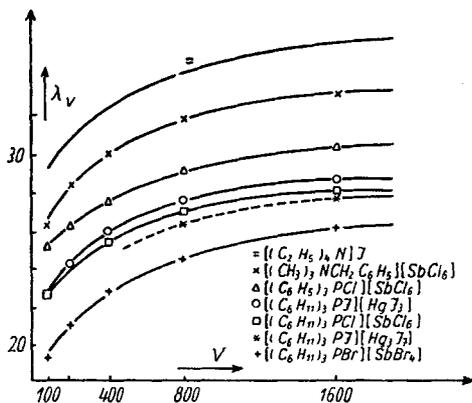
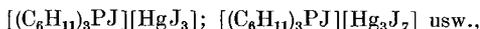
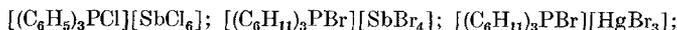


Abb. 1. Mol-Leitfähigkeiten von $[R_3PX][EX_{n+1}]$ in Nitrobenzol bei 25° C

daß sie einen salzartigen Aufbau besitzen und daß in ihnen das quaternäre Kation — $[R_3PX]^+$ — vorliegt. Danach sind die Komplexverbindungen wie folgt zu formulieren:



daraus erklären sich die teilweise hohen, bis zu 250° C betragenden Schmelz- und Zersetzungspunkte sowie ihre Unlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln.

Auf Grund des salzartigen Verhaltens der tertiären Phosphindihalogenide lag es nahe, an ihnen selbst Leitfähigkeitsmessungen vorzunehmen. Leitfähigkeitsversuche an $(C_6H_{11})_3PBr_2$, $(C_2H_5)_3PBr_2$ und andere in Nitrobenzol oder auch

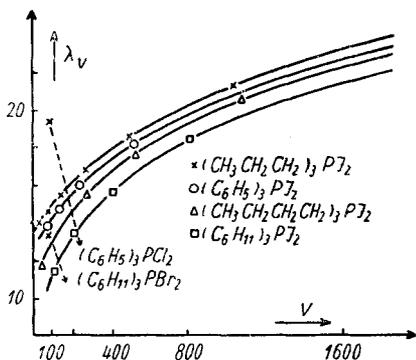


Abb. 2. Mol-Leitfähigkeiten von R_3PJ_2 in Nitrobenzol bei 25° C

in Acetonitril bei 25° C ergaben, daß die frisch bereiteten Lösungen zunächst beachtliche Leitfähigkeiten¹¹⁾ besitzen, die aber einmal zeitlich nicht konstant sind und zum anderen mit der Verdünnung sehr rasch abnehmen. Die gleichen Verhältnisse — bei wesentlich niedrigeren Leitfähigkeiten — treffen auch für die tertiären Phosphindichloride zu. Anders verhielten sich Phosphindijodide. Bei ihnen konnten die Verdünnungsreihen

hergestellt und die zugehörigen Widerstände gemessen werden. Die Widerstände der einzelnen Lösungen sind hier zeitlich konstant. Der Verlauf der Mol-Leitfähigkeitskurven (siehe Abb. 2) von $(C_6H_5)_3PJ_2$, $(C_6H_{11})_3PJ_2$, $(C_4H_9)_3PJ_2$ und $(C_3H_7)_3PJ_2$ läßt erkennen, daß man für die Phosphindijodide in Lösung das einfache Dissoziationsschema:



annehmen kann. Nach diesen Messungen liegen die Phosphindibromide und -dichloride in Lösung mehr und mehr als Neutralkomplexen vor, während ihre Kristallgitter, wie bereits erwähnt, vermutlich aus Ionen aufgebaut sind.

¹¹⁾ Vgl. $(C_6H_{11})_3PBr_2$: $\lambda_{370} = 79$ und $(C_2H_5)_3PNJ$: $\lambda_{370} = 170$.

IV. Solvolyse von Phosphindihalogeniden

Es wurde des weiteren, wenn auch bislang erfolglos, versucht, das Phosphoniumkation $— [R_3PX]^+ —$ auf andere Weise im Sinne einer doppelten Umsetzung z. B. mit $Na[B(C_6H_5)_4]$ oder mit $NH_4[Cr(SCN)_4 \cdot (NH_3)_2] \cdot H_2O$ zu stabilisieren. Versuche, die Phosphindihalogenide nach der Gleichung:

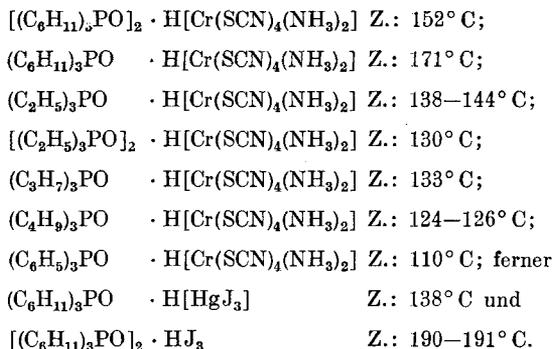


partiell zu hydrolysieren, scheiterten. Es war nicht möglich, ein entsprechendes Hydrolyseprodukt¹²⁾ z. B. als REINECKE-Salz zu fällen. Es entstehen bei der Reaktion wohl Fällungen, die aber bei genauer analytischer Untersuchung als Phosphinoxyd-REINECKE-Säure-Additionsverbindungen identifiziert wurden. Die Hydrolyse erfaßt somit beide Halogenatome gleichmäßig. Die Darstellung von Phosphinoxyd-REINECKE-Säure-Additionsverbindungen erfolgte aus Phosphindichloriden bzw. -dibromiden mit äquimolaren Mengen $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$, umgesetzt in 80proz. C_2H_5OH . Durch Zugabe von H_2O ließ sich eine vollständigere Ausfällung der Additionsverbindung erreichen. Die REINECKE-Säure-Phosphinoxydaddukte wurden aus Methyl-, Äthyl- oder n-Propylalkohol umkristallisiert und bei 60° C im Vakuum getrocknet. Die rosaroten bis weinroten Additionsverbindungen kristallisieren in Nadeln oder Blättchen¹³⁾. Sie zersetzen sich in Aceton, sind in Wasser unlöslich, hingegen löslich in Alkohol. Aus $(C_6H_{11})_3PCl_2$, $(C_2H_5)_3PBr_2$, $(C_3H_7)_3PJ_2$, $(C_4H_9)_3PBr_2$ sowie $(C_6H_5)_3PCl_2$ und REINECKE-Salz entstanden die Kombinationen von Phosphinoxyd und REINECKE-Säure im Verhältnis 1:1, während aus $(C_6H_{11})_3PBr_2$ eine Verbindung mit dem Verhältnis 2:1 entstand. Beim Umkristallisieren von $[(C_6H_{11})_3PO]_2 \cdot H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ aus Isopropanol und Wasser (1:1) bildeten sich hellrote Nadeln vom Z. 127° C, deren Analysen ein Atomverhältnis von P:SCN = 1:1 bzw. P:Cr = 4:1 ergaben. Danach können auch Verbindungen von Phosphinoxyd und REINECKE-Säure im Verhältnis 4:1 entstehen. Die letztgenannte Substanz kristallisiert mit 5–7 Mol H_2O . Im einzelnen wurden folgende Phosphinoxyd-REINECKE-Säure-

¹²⁾ Vgl. $(CH_3)_3Sb(OH)Cl$, A. F. WELLS, Structural Anorganic Chemistry S. 495 (1950) 2. Aufl., Oxford.

¹³⁾ Vgl. $(CH_3CH_2CH_2)_4P [Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ leuchtend rote Kristalle aus C_2H_5OH , Z. 152° C.

Additionsverbindungen isoliert:

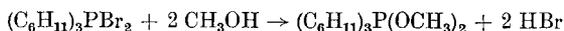


Außerdem bildeten sich diese Addukte auch aus den Komponenten Phosphinoxyd und REINECKE-Säure (bzw. REINECKE-Salz und HCl oder HBr).

Die Hydrolyse der aliphatischen Phosphindijodide mit REINECKE-Salz lieferte die gleichen Ergebnisse wie jene mit den Phosphindichloriden und -dibromiden, hingegen ließ sich aus Tricyclohexylphosphindijodid nur sehr wenig Tricyclohexylphosphinoxyd-REINECKE-Säure-Addukt isolieren — dafür aber eine Additionsverbindung aus $(C_6H_{11})_3PO$ und Jodjodwasserstoffsäure im Verhältnis 2:1. Außerdem entstand das $[(C_6H_{11})_3PO]_2 \cdot HJ_3$ mit einem Schmelzpunkt von 190—191° C beim Umkristallisieren von $(C_6H_{11})_3PJ_2$ aus C_2H_5OH in Gegenwart von Sauerstoff. Auch diese Verbindung wurde zum Vergleich aus den Komponenten hergestellt.

Diese Verbindungen der Phosphinoxyde stellen keinen neuen Typ dar, denn PICKARD und KENYON¹⁴⁾ beschreiben Addukte aus Phosphinoxyden mit Eisen(II)- und Kobaltcyanwasserstoffsäure, Gold- und Platinchlorwasserstoffsäure sowie mit Trichloressigsäure. Ihre Konstitution läßt sich nach der allgemeinen Theorie der Oxoniumverbindungen deuten.

Bei der Solvolyse des Tricyclohexylphosphindibromides in absolutem Methanol wurden folgende Beobachtungen gemacht: Setzt man äquimolare Mengen $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$ und $(C_6H_{11})_3PBr_2$ in CH_3OH um, so erhält man bei rascher oder langsamer Kristallisation zwei verschiedene Substanzen. Die langsam auskristallisierte Verbindung besitzt dadurch, daß im $(C_6H_{11})_3PBr_2$ die Bromatome nach der Gleichung



¹⁴⁾ R. H. PICKARD u. J. KENYON, J. chem. Soc. [London] **89**, 262 (1906).

praktisch gleichmäßig solvolytisch abgespalten werden, folgende analytische Zusammensetzung: $(C_6H_{11})_3P(OCH_3)_2 \cdot H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ (Z. 136–140° C). Trocknet man diese Substanz unter schärferen Bedingungen (über P_2O_5 und bei 70° C), so erfolgt Gewichtsverlust und man findet nur noch die Hälfte der anfangs bestimmten Methoxygruppen, d. h. die Substanz hat CH_3OH abgegeben. Die Abspaltung von Methylalkohol aus dem Tricyclohexyldimethoxyphosphin-REINECKE-Säure-Addukt kann man sich unter Ausbildung eines echten Salzes vorstellen, indem Tricyclohexylmethoxyphosphonium-Reineckeat — $[(C_6H_{11})_3POCH_3][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ — (Z. 136° C) entsteht. Diese Substanz hat die gleiche analytische Zusammensetzung wie jene, die aus REINECKE-Salz und Tricyclohexylphosphindibromid bei raschem Kristallisieren, d. h. Einengen der Lösung im Vakuum, entstand. Die letztgenannten Verbindungen konnten noch nicht völlig analysenrein dargestellt werden, da sie noch etwas Tricyclohexylphosphin-oxyd-REINECKE-Säure-Addukt enthielten.

Eingehendere Untersuchungen über die Solvolyse von Phosphindihalogeniden werden noch durchgeführt.

Versuchsteil

Darstellung von tertiären Phosphindihalogeniden

a) $(C_2H_5)_3PBr_2$: Zu einer Lösung von 9,5 g Triäthylphosphin in 30 ml trockenem thiophenfreiem Benzol und 50 ml absolutem Äther werden in N_2 -Atmosphäre 12,5 g Brom in 50 ml Benzol unter kräftigem Rühren zugetropft. Das Brom wird sofort entfärbt und es fällt ein farbloser Niederschlag aus. Gegen Ende der Reaktion verläuft die Entfärbung des Broms langsamer. Der farblose Niederschlag wird unter N_2 abfiltriert und bei 100–120° C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Triäthylphosphindibromid ist in Tetrachloräthan, Acetonitril oder Nitrobenzol gut, in Benzol bzw. Äther unlöslich und zersetzt sich in Alkohol oder Wasser. Die Substanz ist äußerst feuchtigkeitsempfindlich. Sie wird aus Acetonitril umkristallisiert und zersetzt sich bei 253° C. Die Ausbeute beträgt 19 g = 86,5%.

$$\begin{aligned} (C_2H_5)_3PBr_2: & \text{ber.: P} = 11,1\%; \text{Br} = 57,5\%; \\ & \text{gef.: P} = 10,9\%; \text{Br} = 56,3\%^{15)}. \end{aligned}$$

b) $(C_2H_5)_3PJ_2$: 3 g Triäthylphosphin werden, wie zuvor beschrieben, in 50 ml Äther mit 6,4 g Jod in 40 ml Benzol versetzt. Der schwach gelbliche Niederschlag wird unter N_2 abfiltriert, mit 20 ml Äther gewaschen und bei 80–90° C im Vakuum getrocknet. Das Triäthylphosphindijodid wird aus 10–20 ml trockenem Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute 7,5 g = 79,8%. Die Substanz zersetzt sich bei 140° C.

$$\begin{aligned} (C_2H_5)_3PJ_2: & \text{ber.: P} = 8,3\%; \text{J} = 68,2\%; \\ & \text{gef.: P} = 8,1\%; \text{J} = 68,0\%. \end{aligned}$$

c) $(CH_3CH_2CH_2)_3PBr_2$: Aus 9,5 g Tri-n-propylphosphin und 9 g Brom in 60 ml Benzol und 60 ml Äther werden, wie unter a) beschrieben, 16 g Rohprodukt = 86,6% der Theorie erhalten. Das $(C_3H_7)_3PBr_2$ wird aus Acetonitril umkristallisiert und zersetzt sich ab 166° C. Es ist in Acetonitril, Nitrobenzol oder Tetrachloräthan gut, in Benzol und Äther wenig löslich.

$$\begin{aligned} (C_3H_7)_3PBr_2: & \text{ber.: P} = 9,6\%; \text{Br} = 49,9\%; \\ & \text{gef.: P} = 9,4\%; \text{Br} = 48,7\%^{15)}. \end{aligned}$$

¹⁵⁾ Trotz wiederholten Darstellens und Umkristallisierens war es nicht möglich, die Analysenergebnisse mit der Theorie in völlige Übereinstimmung zu bringen.

d) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{PJ}_2$: Unter Rühren und in N_2 -Atmosphäre werden zu 11 g Tri-*n*-butylphosphin in 60 ml thiophenfreiem Benzol 13 g Jod — gleichfalls in 60 ml Benzol gelöst — gegeben. Die Jodlösung wird sofort entfärbt. Der farblose Niederschlag wird unter N_2 abfiltriert und im Vakuum bei 60–70° C getrocknet. Ausbeute: 16 g = 66,7%. Das Rohprodukt wird aus Acetonitril umkristallisiert. Die schwach gelblichen Nadeln zersetzen sich bei 178° C. Die Substanz ist in Acetonitril oder Nitrobenzol gut, in Benzol und Äther wenig löslich und zersetzt sich in Alkohol bzw. Wasser.

$$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PJ}_2: \text{ber.: P} = 6,8\%; \text{J} = 55,6\%; \\ \text{gef.: P} = 7,1\%; \text{J} = 55,4\%.$$

e) $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{PBr}_2$: Aus 10 g Tri-*iso*-amylphosphin und 6,5 g Brom in 60 ml Benzol-Petroläther (1:1) werden in quantitativer Ausbeute 16,5 g Tri-*iso*-amylphosphindibromid erhalten. Aus Acetonitril umkristallisiert entstehen farblose Blättchen, die sich ab 174 bis 175° C zersetzen. Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist die gleiche wie bei den zuvor beschriebenen Phosphindihalogeniden.

$$(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{PBr}_2: \text{ber.: P} = 7,6\%; \text{Br} = 39,5\%; \\ \text{gef.: P} = 8,0\%; \text{Br} = 39,6\%.$$

f) $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{PJ}_2$: Aus äquimolaren Mengen Tri-*iso*-amylphosphin und Jod in Benzol entsteht in quantitativer Ausbeute das gelbe kristalline Tri-*iso*-amylphosphindijodid. Es ist gegen Feuchtigkeit beständig und kann aus Acetonitril umkristallisiert werden. Zersetzung ab 150° C.

$$(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{PJ}_2: \text{ber.: P} = 6,2\%; \text{J} = 50,9\%; \\ \text{gef.: P} = 6,4\%; \text{J} = 50,8\%.$$

g) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PJ}_2$: 7 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ werden in 50 ml Äther gelöst und 6,5 g Jod in 50 ml Benzol unter Rühren zugegeben. Das $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PJ}_2$ fällt sofort als gelber Niederschlag quantitativ aus. Das Rohprodukt wird aus Acetonitril umkristallisiert. Die gelben, gut ausgeprägten Kristalle zersetzen sich ab 148° C.

$$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PJ}_2: \text{ber.: P} = 6,0\%; \text{J} = 49,1\%; \\ \text{gef.: P} = 5,6\%; \text{J} = 48,6\%.$$

Darstellung von Komplexverbindungen der Phosphindihalogenide mit SbCl_5 , SbBr_3 und HgJ_2

a) $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PCl}][\text{SbCl}_6]$: 2 g frisch destilliertes SbCl_5 und 2 g $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PCl}_2$ (Mol-Verh. 1:1) werden in 25 ml trockenem 1,2-Dichloräthan gelöst und mit absolutem Äther das $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PCl}][\text{SbCl}_6]$ gefällt. Das Rohprodukt wird aus trockenem Nitrobenzol umkristallisiert. Man erhält in quantitativer Ausbeute farblose, glänzende Kristallstäbchen, die an der Luft beständig sind und sich bei 252° C zersetzen.

$$[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PCl}][\text{SbCl}_6]: \text{ber.: P} = 4,7\%; \text{Cl} = 38,2\%; \\ \text{gef.: P} = 4,6\%; \text{Cl} = 38,1\%.$$

b) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}][\text{SbCl}_6]$: Zu 6 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}_2$ und 20 ml Benzol wird eine Lösung von 5,5 g SbCl_5 in 20 ml Benzol unter Umschwenken langsam zugegeben. Das Rohprodukt scheidet sich als schwach gelbliches Öl am Boden des Gefäßes ab. Nach dem Abkühlen werden 10–20 ml Äther zugegeben, worauf sich nach einiger Zeit farblose Kristalle absetzen. Sie werden unter N_2 abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum bei 80 bis 90° C getrocknet. Ausbeute quantitativ. Zersetzung bei 164° C.

Das Salz ist in unpolaren organischen Lösungsmitteln nicht löslich, wohl aber in Acetonitril oder Nitrobenzol.

$[(C_6H_5)_3PCl][SbCl_6]$: ber.: P = 4,9%; Cl = 39,2%;
gef.: P = 4,7%; Cl = 39,0%.

c) $[(C_6H_{11})_3PBr][SbBr_4]$: 2,5 g $(C_6H_{11})_3PBr_2$ und 1,73 g $SbBr_3$ werden in 30–40 ml trockenem Nitrobenzol unter Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen werden etwa 50 ml absoluter Äther zugegeben, wobei das $[(C_6H_{11})_3PBr][SbBr_4]$ fast quantitativ ausfällt. Das Rohprodukt wird aus einem Gemisch von Benzol und Acetonitril (5:1) umkristallisiert. Die grünstichigen Kristalle zersetzen sich bei 208° C. Die Substanz ist luftbeständig und ist in Acetonitril gut, dagegen in Aceton kaum löslich

$[(C_6H_{11})_3PBr][SbBr_4]$: ber.: P = 3,8%; Br = 49,8%; C = 27,0%; H = 4,1%;
gef.: P = 3,7%; Br = 49,5%; C = 27,1%; H = 4,3%.

d) $[(C_6H_{11})_3PBr][HgBr_3]$: 3 g $(C_6H_{11})_3PBr_2$ und 2,5 g $HgBr_2$ werden wie zuvor beschrieben in Nitrobenzol gelöst und das $[(C_6H_{11})_3PBr] \cdot [HgBr_3]$ mit Äther ausgefällt. Das Rohprodukt wird aus Benzol und Acetonitril (1:1) oder besser aus Nitrobenzol umkristallisiert. Zersetzung bei 245° C.

$[(C_6H_{11})_3PBr][HgBr_3]$: ber.: P = 3,8%; Br = 39,9%; Hg = 25,1%;
gef.: P = 3,8%; Br = 39,6%; Hg = 25,2%.

e) $[(C_6H_{11})_3PJ][HgJ_3]$: 2,7 g $(C_6H_{11})_3PJ_2$ und 1,15 g HgJ_2 (Mol-Verh. 2:1) werden in 50 ml Benzol und 10 ml Acetonitril unter Erwärmen gelöst. Aus der heiß filtrierte Lösung scheiden sich beim Abkühlen hellgelbe Stäbchen aus, die aus Benzol und Acetonitril (1:1) umkristallisiert werden.

Ausbeute 1,6 g = 32% der Theorie. Zersetzung 205° C.

$[(C_6H_{11})_3PJ][HgJ_3]$: ber.: P = 3,1%; J = 51,4%; Hg = 20,3%;
gef.: P = 3,1%; J = 50,8%; Hg = 20,6%.

f) $[(C_6H_{11})_3PJ][Hg_3J_7]$: In gleicher Weise wie zuvor beschrieben werden aus 2,5 g $(C_6H_{11})_3PJ_2$ und 2 g HgJ_2 (Mol-Verh. 1:1) leuchtend gelbe Kristalle erhalten, die sich bei 149–150° C zersetzen. Ausbeute 1,7 g = 19%.

$[(C_6H_{11})_3PJ][Hg_3J_7]$: ber.: P = 1,6%; J = 53,5%; Hg = 31,7%;
gef.: P = 1,6%; J = 52,6%; Hg = 31,4%.

Darstellung von Phosphinoxyd-Säureadditionsverbindungen

a) $(C_2H_5)_3PO \cdot H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$: 3 g $(C_2H_5)_3PBr_2$ und 4 g REINECKE-Salz werden in 30 ml Äthylalkohol gelöst und einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen entstehen rosarote Kristalle, die sich bei 138–144° C zersetzen. Ausbeute 4 g = 82%. Die Additionsverbindung ist in Alkohol wenig und in H_2O nicht löslich.

$(C_2H_5)_3PO \cdot H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$: ber.: P = 6,8%; Cr = 11,4%; N = 18,5%;
gef.: P = 6,7%; Cr = 11,2%; N = 18,2%.

b) $[(C_2H_5)_3PO]_2 \cdot H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$: Zu einer Lösung von 3 g $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$ in 40 ml Äthylalkohol werden 2 g $(C_2H_5)_3PO$ gegeben. Darauf wird zu der erwärmten Lösung 2 n HCl oder HBr unter Umschwenken langsam zugetropft bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nach Erkalten wird die kristalline Fällung abfiltriert, mit 70proz. C_2H_5OH gewaschen und im Vakuum bei 40–50° C getrocknet.

Ausbeute 2,8 g = 63,8%. Zersetzung 130° C.

Die Verbindung ist in C_2H_5OH mäßig löslich und zersetzt sich in Aceton. Sie kristallisiert aus C_2H_5OH in rosaroten Nadeln.

$[(C_2H_5)_3PO]_2 \cdot H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$: ber.: P = 10,5%; N = 14,3%;
gef.: P = 10,3%; N = 14,4%.

c) $(C_3H_7)_3PO \cdot H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$: 2 g Tri-n-propylphosphindijodid und 2 g REINECKE-Salz werden in 15–20 ml heißem C_2H_5OH gelöst. Beim Erkalten kristallisieren aus der klaren Lösung rote Blättchen, die sich bei 133° C zersetzen. Sie sind in Alkohol leicht und in H_2O unlöslich. Ausbeute 0,8 g = 33,3%.

$(C_3H_7)_3PO \cdot H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$: ber.: P = 6,2%; N = 16,9%;
gef.: P = 5,9%; N = 16,6%.

d) $(C_4H_9)_3PO \cdot H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$: 4 g Tri-n-butylphosphindichlorid und 6 g REINECKE-Salz werden in 60 ml C_2H_5OH gelöst und danach unter Umschwenken H_2O zugegeben bis kein Niederschlag mehr entsteht. Ausbeute 6,3 g = 80%. Die Fällung wird aus C_2H_5OH umkristallisiert. Die roten Kristallblättchen zersetzen sich bei 124 bis 126° C. Die Additionsverbindung ist in typischen organischen Lösungsmitteln und Wasser unlöslich.

$(C_4H_9)_3PO \cdot H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$: ber.: P = 5,7%; N = 15,6%; Cr = 9,7%;
gef.: P = 5,9%; N = 15,7%; Cr = 9,4%.

e) $[(C_6H_{11})_3PO]_2 \cdot H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$: 4,4 g $(C_6H_{11})_3PBr_2$ und 4 g $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$ werden in 30–40 ml Äthylalkohol gelöst und danach unter Umschwenken Wasser zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 5 g = 54,8% der Theorie. Die Additionsverbindung wird aus Isopropanol oder Methanol umkristallisiert. Die weinroten Kristalle, die ohne Wasser oder Alkohol kristallisieren, zersetzen sich bei 152° C.

$[(C_6H_{11})_3PO]_2 \cdot H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$: ber.: P = 6,7%; Cr = 5,6%; SCN = 25,4%;
gef.: P = 6,8%; Cr = 5,8%; SCN = 25,3%.

f) $(C_6H_{11})_3PO \cdot H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$: 1,5 g $(C_6H_{11})_3PCl_2$ werden in 6–8 ml C_2H_5OH gelöst und eine Lösung von 2 g REINECKE-Salz in 15 ml etwa 70proz. C_2H_5OH zugegeben. Nach einigem Schütteln setzt spontane Kristallisation ein. Es wird abfiltriert und mit wenig Alkohol gewaschen. Die Substanz ist in Alkohol gut löslich. Ausbeute 1 g = 38%. Zersetzung 171° C.

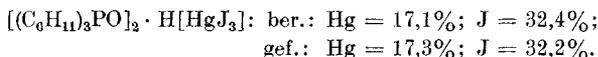
$(C_6H_{11})_3PO \cdot H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$: ber.: P = 5,0%; N = 13,6%; Cr = 8,4%;
gef.: P = 4,9%; N = 13,7%; Cr = 7,9%.

g) $[(C_6H_{11})_3PO]_2 \cdot H[J_3]$: Diese Verbindung wird fast formelrein erhalten, wenn Tricyclohexylphosphindijodid in der eben notwendigen Menge Äthylalkohol (95proz.) umkristallisiert wird. Die gelbbraunen Kristallblättchen sind in Wasser nicht, in Alkohol mäßig löslich und zersetzen sich bei 190–191° C.

$[(C_6H_{11})_3PO]_2 \cdot H[J_3]$: ber.: P = 6,3%; J = 39,0%; C = 44,3%; H = 6,9%;
gef.: P = 6,3%; J = 39,0%; C = 44,5%; H = 6,9%.

h) $[(C_6H_{11})_3PO]_2 \cdot H[HgJ_3]$: Tricyclohexylphosphinoxyd wird mit einer heißen Lösung von HJ und HgJ_2 – (äquimolar entsprechend $H[HgJ_3]$) – in 60–70proz. Äthylalkohol im Überschuß versetzt. Aus der klaren, orange-gelben Lösung kristallisieren gelbe

Nadeln vom Smp. 138°C aus, die in kaltem Alkohol wenig löslich sind. Die Ausbeute beträgt 80% des eingesetzten $(C_6H_{11})_3PO$.



Leitfähigkeitsmessungen

Die Widerstandsmessungen werden mit einer einfachen WHEATSTONESchen Walzenbrücke mit Telefonanzeige durchgeführt. Als Vergleichswiderstand dient in der Meßbrücke ein regelbarer, sechsdekadischer Widerstandskasten. Die Meßzelle nach nebenstehender Skizze gestattet das Füllen sowie das Verdünnen der Lösung im N_2 -Gegenstrom. Die Messungen werden in Nitrobenzol, dessen Eigenleitfähigkeit $3,5\text{--}4,0 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 25°C beträgt, durchgeführt. Die Meßzelle befindet sich in einem Thermostaten (25°C), ihre Widerstandskapazität (C) wird mit $[(C_2H_5)_4N]J$ bestimmt und ständig kontrolliert. Die Mol-Leitfähigkeit einer $0,00823$ molaren Lösung von $[(C_2H_5)_4N]J$ beträgt $\lambda = 29,4$ bei 25°C .

Aus den gemessenen Widerständen wird die Mol-Leitfähigkeit λ_V nach $\lambda_V = \frac{C \cdot 1000 \cdot V}{R \cdot x}$ bestimmt.

V ist die Verdünnung in Litern, in denen ein Mol des Stoffes gelöst ist. Der Widerstand Rx des Elektrolyten wird aus dem variablen Vergleichswiderstand R und den Abständen a und b des verschiebbaren Kontaktes bestimmt — $(R \cdot x = R \cdot \frac{a}{b})^{16}$.

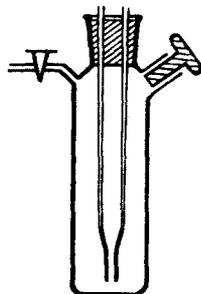


Abb. 3. Leitfähigkeitsgefäß

	V:	Rx:	λ_V :
$[(C_6H_{11})_3PCl][SbCl_6]$ Einwaage = 0,1625 g in 25 ml $C = 0,206 \text{ cm}^{-1}$	100	910	22,6
	200	1690	24,4
	400	3210	25,7
	800	6100	27,0
	1600	11720	28,1
$[(C_6H_5)_3PCl][SbCl_6]$ Einwaage = 0,1583 g in 25 ml $C = 0,206 \text{ cm}^{-1}$	100	821	25,1
	200	1565	26,4
	400	3000	27,5
$[(CH_3)_3NCH_2 \cdot C_6H_5][SbCl_6]$ Einwaage = 0,1240 g in 25 ml $C = 0,206 \text{ cm}^{-1}$	101	797	26,1
	202	1470	28,3
	404	2768	30,0
	808	5220	31,9
	1616	10060	33,1

¹⁶⁾ A. EUCKEN u. R. SUHRMANN, Physikal.-chem. Praktikumsaufgaben, 3. neubearbeitete Auflage S. 184 (1952).

	ν :	KK:	λ_{ν} :
$[(C_6H_{11})_3PBr][SbBr_4]$ Einwaage = 0,2016 g in 25 ml $C = 0,206 \text{ cm}^{-1}$	99,5 199,0 398 796 1592	1067 1980 3600 6750 12600	19,2 20,7 22,8 24,3 26,0
$[(C_6H_{11})_3PJ][HgJ_2]$ Einwaage = 0,2473 g in 25 ml $C = 0,206 \text{ cm}^{-1}$	100 200 400 800 1600	918 1692 3175 6010 11550	22,4 24,3 25,9 27,4 28,5
$(CH_3CH_2CH_2)_3PJ_2$ Einwaage = 0,1455 g in 25 ml $C = 0,206 \text{ cm}^{-1}$	69 138 276 1104	1165 1875 3395 10925	14,2 15,1 16,8 20,8
$(C_6H_{11})_3PJ_2$ Einwaage = 0,2638 g in 25 ml $C = 0,269 \text{ cm}^{-1}$	101 202 404 808 1616	2340 4075 6845 11650 20500	11,6 13,5 15,9 18,7 21,6
$(C_6H_5)_3PJ_2$ Einwaage = 0,2114 g in 25 ml $C = 0,206 \text{ cm}^{-1}$	64 128 256 512 1024	933 1818 3280 5770 9850	13,9 14,3 15,8 18,0 21,2
$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_3PJ_2$ Einwaage = 0,1711 g in 25 ml	66,6 266,4 532,8 1065,6	1110 3520 6370 10825	11,72 15,6 17,2 21,0
$(CH_3CH_2CH_2)_4PJ$ Einwaage = 0,1428 g in 25 ml $C = 0,206 \text{ cm}^{-1}$	85 170 340 680 1360	772 1335 2495 4525 8755	22,7 26,2 28,1 31,0 32,0

Herrn Prof. Dr. FR. HEIN sprechen wir für seine großzügige Unterstützung, seine wertvollen Hinweise wie auch für sein reges Interesse an diesen Arbeiten unseren besonderen Dank aus. Außerdem danken wir der staatlichen Plankommission für die Bereitstellung von Forschungsmitteln.

Jena, Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli 1956.