

## ROLF APPEL und FRIEDRICH VOGT

Zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen, XIII<sup>1)</sup>

## Reaktionen von Triphenylphosphinimin mit Lewis-Säuren

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

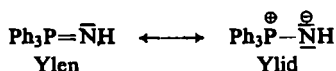
(Eingegangen am 4. April 1962)

Triphenylphosphinimin reagiert mit Bortrifluorid, Borwasserstoff und Triphenylbor unter Bildung von 1:1-Addukten. Einige Eigenschaften dieser neuen Triphenylphosphinborazane werden mitgeteilt. Mit Triphenylchlormethan verbindet sich Phosphinimin zum Triphenylphosphin-*N*-triphenylmethylimin.

In den isoelektronischen Verbindungen Triphenylphosphinmethylen, Triphenylphosphinimin und Triphenylphosphinoxid:



liegen ähnliche Bindungsverhältnisse vor. Sie liegen zwischen der Grenzformel mit den für tetraedrische P-Verbindungen charakteristischen  $\text{sp}^3$ -Hybrid-Bindungen und der Grenzformel mit einer Doppelbindung zwischen dem Phosphoratom und den isoelektronischen Liganden  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NH}$  und  $\text{O}$ . Die Doppelbindung kann sich ausbilden, indem die 3d-Bahnen des P-Atoms in die Bindung einbezogen werden. Ähnlich wie bei Triphenylphosphinmethylen<sup>2)</sup> hat man demnach beim Triphenylphosphinimin mit einer Mischbindung von Ylen- und Ylid-Form zu rechnen:



Wie die Auswertung des kernmagnetischen Phosphor-Resonanzspektrums zeigt, ist beim Triphenylphosphinimin der Ylen-Grenzformel erheblich größere Bedeutung beizumessen als der Ylid-Form<sup>3)</sup>.

Während das nucleophile Verhalten der Phosphinmethylenen nur von der Ylid-Form her erklärt werden kann, muß zum Verständnis der Base-Natur des Triphenylphosphinimins nicht notwendigerweise die Ylid-Struktur herangezogen werden. Auch die Ylen-Form des Phosphinimins besitzt ein freies Elektronenpaar am Stickstoffatom und damit basische Eigenschaften.

Nachdem die zu den Phosphin-iminiumsalzen führenden Umsetzungen des Triphenylphosphinimins mit Protonensäuren bereits früher<sup>4,5)</sup> untersucht wurden, sollte jetzt das nucleophile Verhalten gegenüber Lewis-Säuren studiert werden.

1) XII. Mittell.: R. APPEL und W. BÜCHNER, Chem. Ber. 95, 2220 [1962], vorstehend.

2) G. WITTIG und U. SCHÖLLKOPF, Chem. Ber. 87, 1318 [1954].

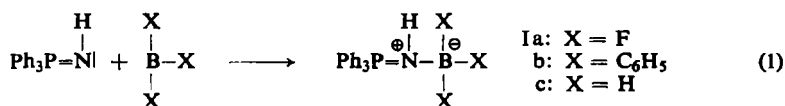
3) E. FLUCK und R. APPEL, in Vorbereitung.

4) R. APPEL und A. HAUSS, Chem. Ber. 93, 405 [1960].

5) R. APPEL und A. HAUSS, Z. anorg. allg. Chem. 311, 290 [1961].

## REAKTION MIT BORVERBINDUNGEN

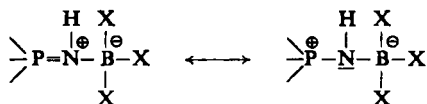
Für diese Untersuchung boten sich vor allem dreibindige Borverbindungen wie Bortrifluorid und Triphenylbor an. In beiden Verbindungen erfolgt die Bindung der Liganden über  $sp^2$ -Bindungsfunktionen. Das freie p-Orbital erstreckt sich oberhalb und unterhalb der trigonal ebenen Anordnung der Borverbindungen, es kann das freie Elektronenpaar der Lewis-Base Triphenylphosphinimin aufnehmen und das Elektronensextett des Bors zum stabilen Oktett ergänzen. In der Schreibweise der klassischen Valenzlehre sollte die zu erwartende Reaktion nach Gl. (1) verlaufen:



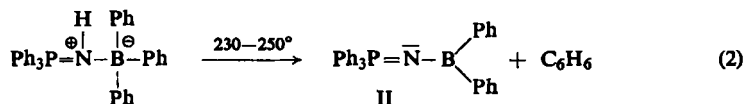
Gasförmiges Borfluorid reagiert mit Triphenylphosphinimin in Äther schon bei  $-80^\circ$  unter Bildung des  $\text{BF}_3$ -Adduktes (Ia). Die gleiche Verbindung kann auch aus Triphenylphosphinimin und Borfluorid-diäthylätherat bei Raumtemperatur erhalten werden. Sie ist deutlich verschieden von dem Triphenylphosphiniminium-tetrafluoroborat,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNH}_2]\text{BF}_4$ , das wir durch doppelte Umsetzung von Triphenylphosphiniminiumchlorid mit Silbertetrafluoroborat in Äthylchlorid herstellten.

Mit Triphenylbor in Äther verläuft die Umsetzung entsprechend. Man erhält die Verbindung Ib. Sie war mit der aus Ia und Phenylmagnesiumbromid erhaltenen Substanz identisch.

Beide Addukte, Ia und Ib, können den entsprechenden Verbindungen des Triphenylphosphinmethylen von S. O. GRIM und D. SEYFERTH<sup>6)</sup> an die Seite gestellt werden. Während aber bei diesen die positive Ladung eindeutig am Phosphoratom lokalisiert ist, sind bei den isoelektronischen Verbindungen des Triphenylphosphinimins zwei mesomere Grenzformen denkbar:



Die Grenzformel mit der positiven Ladung am Stickstoff setzt die Addukte zu den Borazanen in Beziehung, die man aus Aminen und dreibindigen Borverbindungen darstellen kann<sup>7,8)</sup>. Borazane, die am Stickstoffatom noch ein Wasserstoffatom besitzen, können bei der Pyrolyse  $\text{HX}$  abspalten und in Borazene übergehen<sup>7)</sup>. In Analogie dazu konnte durch Erhitzen aus dem Triphenylbor-Addukt des Triphenylphosphinimins Benzol eliminiert und das Triphenylphosphazido-diphenylboran (II) erhalten werden:



<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. **83**, 1613 [1961].

<sup>7)</sup> E. WIBERG, Naturwissenschaften **35**, 182 [1948]; Naturforsch. Med. Dtschl. 1939–1946 (Fiat Review), Bd. **23**, 126 ff.

<sup>8)</sup> J. GOUBEAU, Naturwissenschaften **35**, 246 [1948], Naturforsch. Med. Dtschl. 1939–1946 (Fiat Review), Bd. **23**, 215 ff.

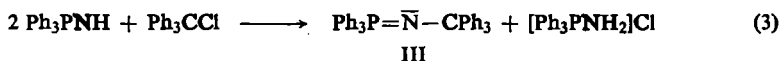
Verbindung II fiel bei der Pyrolyse als röntgenamorphes glasiges Produkt an, das nach der Molekulargewichtsbestimmung monomer ist. Daß die Benzoleliminierung nicht unter Abspaltung einer Phenylgruppe am Phosphoratom erfolgt, kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da bei der Hydrolyse von II Triphenylphosphinoxid entsteht.

Prinzipiell ähnlich wie mit Bortrifluorid und Triphenylbor verläuft auch die Umsetzung mit Diboran. Beim Einleiten von  $B_2H_6$  in eine ätherische Lösung des Triphenylphosphinimins fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, dessen Analyse sich ebenso wie die Messung des Hydridwasserstoffes am besten mit dem Phosphazoboran Ic vereinbaren läßt. Im Gegensatz zu dem  $BH_3$ -Addukt des Triphenylphosphinmethylens, das von M. F. HAWTHORNE<sup>9)</sup> als beständige Verbindung beschrieben wird, erweist sich das  $BH_3$ -Addukt an Triphenylphosphinimin als sehr zersetzliche Substanz. Das ist auch der Grund dafür, daß diese Verbindung nicht analysenrein isoliert werden konnte.

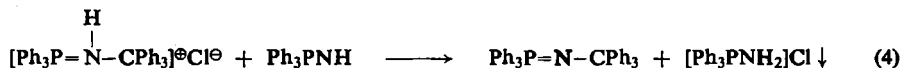
#### REAKTION MIT TRIPHENYLCHLORMETHAN

Isoelektronisch mit dreibindigen Borverbindungen sind Carbenium-Ionen. Es erschien deshalb interessant, das Verhalten des Triphenylphosphinimins gegenüber Lewis-Säuren dieser Art zu untersuchen. Als Beispiel wurde das Triphenylmethylkation,  $(C_6H_5)_3C^{\oplus}$ , ausgewählt, das nach Leitfähigkeitsmessungen von P. WALDEN<sup>10, 11)</sup> bei der Dissoziation des Triphenylchlormethans in polaren Lösungsmitteln gebildet wird.

Bei der Reaktion von Triphenylphosphinimin mit Triphenylchlormethan im Verhältnis 2 : 1 in Nitrobenzol bei Raumtemperatur werden Triphenylphosphiniminiumchlorid und Triphenylphosphin-*N*-triphenylmethylimin (III) gebildet:



Verbindung III kann als das Folgeprodukt einer Abfangreaktion der aus  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  gebildeten Carbenium-Ionen durch die Base Triphenylphosphinimin gedeutet werden. Das dabei zunächst entstandene Salz wird durch das zweite Molekül Triphenylphosphinimin zu III deprotoniert:



Wenig wahrscheinlich ist, daß sich die Base Triphenylphosphinimin mit Triphenylchlormethan im Sinne einer  $S_N2$ -Reaktion umsetzt. Dagegen spricht der Befund, daß beide Stoffe in dem unpolaren Lösungsmittel Diäthyläther selbst nach zweitägigem Kochen überhaupt nicht reagierten. Auch aus sterischen Gründen ist dieser Reaktionsmechanismus unwahrscheinlich, denn der basische Substituent müßte von der dem Chloratom abgewandten Seite angreifen. Dort ist aber die Abschirmung durch die großvolumigen Phenylreste besonders wirksam, so daß die Reaktion auch aus diesem

<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. 80, 3480 [1958].

<sup>10)</sup> Z. physik. Chem. 43, 454 [1903].

<sup>11)</sup> M. GOMBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2404 [1902].

Grund über den ionischen Mechanismus erfolgen dürfte. Bei der ausgeprägten Bildungstendenz des Triphenylmethyl-Kations schien es interessant, zu prüfen, ob III ähnlich wie Triphenylchlormethan gemäß Gl. (5) dissoziieren kann:



Nachdem im  $\text{NSF}_3$  von O. GLEMSEK und H. RICHERT<sup>12)</sup> erstmals eine Verbindung mit einer Schwefel-Stickstoff-Dreifachbindung aufgefunden worden ist, erschien die Struktur mit der Dreifachbindung zwischen Phosphor und Stickstoff nicht ganz so unmöglich.

Um diese Frage zu klären, wurde die Leitfähigkeit von III in Nitrobenzol über den Konzentrationsbereich  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  molar untersucht. Die Leitfähigkeit blieb innerhalb der Fehlergrenzen praktisch konstant, d. h. die Änderung war nicht wesentlich größer, als sie bei dem Vergleichspräparat Triphenylphosphinoxid, das ein typischer Nicht-elektrolyt ist, unter den gleichen Bedingungen gefunden wurde. Eine merkliche Dissoziation gemäß Gl. (5) konnte also nicht festgestellt werden.

Durch die Leitfähigkeitsmessung und Vergleich der Äquivalentleitfähigkeit von III mit der Äquivalentleitfähigkeit von Bis-triphenylphosphin-nitrid-bromid,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Br}^{\ominus}$ , in Nitrobenzol konnte auch die mögliche Salzstruktur IV, die die gleiche analytische Zusammensetzung wie III hat, und die auch kryoskopisch dasselbe Molekulargewicht wie III liefern würde, völlig ausgeschlossen werden.

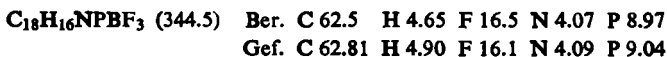


Die Untersuchung wurde durch eine Forschungsbeihilfe des FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE gefördert. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Gewährung eines Stipendiums an Herrn F. Vogt.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Triphenylphosphinimin-trifluorboran (Ia)*: 1) 10.0 g  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNH}^4$  wurden in einem 2-l-Dreihalskolben bei Raumtemperatur unter Rühren in 1.5 l absol. Äther gelöst. In die Lösung leitete man 5 Stdn. lang unter ständigem Rühren und Kühlen mit  $\text{CO}_2$ /Aceton mit einer Blasengeschwindigkeit von ca. 2 Blasen/Sek. *Bortrifluorid* ein. Das  $\text{BF}_3$ -Gas wurde vor dem Eintritt in die Apparatur durch zwei Waschflaschen mit Schwefelsäure und durch zwei mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ /Glaswolle gefüllte Trockenrohre geleitet. An der Eintrittsstelle des Gases entstand sofort ein weißer Niederschlag, der nach Beendigung der Reaktion durch eine Glasfritte unter Stickstoff abgesaugt, zweimal mit Benzol und dreimal mit absol. Äther gewaschen wurde. Ausb. 11 g (83.5% d. Th.). Das rohe *Ia* wurde in Aceton gelöst und mit wenig Wasser wieder gefällt. Erneute Umfällung lieferte ein analysenreines Produkt, das nach Trocknung über  $\text{P}_2\text{O}_5$  i. Vak. bei  $100^\circ$  einen Schmp. von  $198$ – $203^\circ$  hatte.

2) 15.0 g  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNH}^4$  wurden in einem 2-l-Dreihalskolben bei Raumtemperatur in 1.5 l absol. Äther gelöst, dazu ließ man unter Rühren 10 g  $\text{BF}_3$ -Ätherat zutropfen. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch  $1/4$  Stde. weitergerührt, der entstandene Niederschlag abgesaugt, einmal mit Benzol und zweimal mit Äther gewaschen. Ausb. 18 g (100% d. Th.). Das Reaktionsprodukt wurde in der vorher beschriebenen Weise gereinigt. Schmp.  $194$ – $202^\circ$ .



<sup>12)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **307**, 313 [1961].

*Triphenylphosphiniminium-tetrafluoroborat*: 2.7 g wasserfreies  $AgBF_4$ <sup>13)</sup> wurden in der Wärme in 50 ccm über  $P_2O_5$  getrocknetem Äthylchlorid gelöst, 4.4 g  $[(C_6H_5)_3PNH_2]Cl$  in 100 ccm Äthylchlorid. Beim Zusammengießen beider Lösungen fiel  $AgCl$  aus. Nach dem Abfiltrieren des  $AgCl$  und Eindampfen des Filtrats i. Vak. wurden 4.0 g Reaktionsprodukt erhalten, aus Wasser umkristallisiert, dann in heißem Essigester/Methanol (9:1) gelöst und mit Äther gefällt. Farblose Nadeln vom Schmp.  $178^\circ$ .

$C_{18}H_{17}NPBF_4$  (365.1) Ber. C 59.30 H 4.67 F 20.80 N 3.84 P 8.50  
Gef. C 59.59 H 4.92 F 21.5 N 3.83 P 8.56

*Triphenylphosphinimin-triphenylbor* (*Ib*): 1) 2.45 g  $B(C_6H_5)_3$  wurden in einem Schlenk-Rohr unter Stickstoff in 70 ccm absol. Äther gelöst. Diese Lösung gab man unter Stickstoff zu einer Lösung von 2.77 g  $(C_6H_5)_3PNH$  in 250 ccm Äther. Es entstand sofort ein Niederschlag. Zur Vervollständigung der Fällung wurde noch einige Zeit gerührt und danach der Niederschlag unter Stickstoff abgefrittet. Ausb. 3.35 g (64.5% d. Th.). Das so erhaltene Rohprodukt wurde in einem Heißextraktionsapparat nach GRAEFE mit heißem Benzol extrahiert. Aus dem Benzolextrakt fiel reines *Ib* aus. Schmp.  $212^\circ$  (unter Gasentwicklung).

2) 4.1 g *Ia* wurden bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Grignard-Lösung aus 2.4 g Mg und 15 g Brombenzol in 250 ccm Äther gegeben. Das feste *Ia* löste sich sofort unter Zischen und Aufsieden des Äthers. Es entstand eine braune, zum Teil ölige Fällung. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. wurde vorsichtig hydrolysiert. Die Hydrolyse war stark exotherm. Es bildeten sich zwei Schichten, in der wäbr. Phase hatte sich ein käsiger Niederschlag angesammelt, der abgesaugt wurde. Der zum größten Teil aus basischen Magnesiumsalzen, in denen das eigentliche Reaktionsprodukt eingeschlossen war, bestehende Niederschlag wurde über Nacht über  $P_2O_5$  getrocknet und im Heißextraktionsapparat nach GRAEFE mit Benzol extrahiert. Aus dem Benzolextrakt fielen beim Abkühlen 1.2 g *Ib* aus. Beim Einengen der Mutterlauge konnte ein weiteres Gramm *Ib* gewonnen werden. Gesamtausb. 2.2 g (35% d. Th.), Schmp.  $212^\circ$ .

$C_{36}H_{31}BNP$  (519.4) Ber. C 83.20 H 6.02 N 2.70 P 5.97  
Gef. C 83.38 H 6.23 N 2.67 P 5.76

*Pyrolyse des Triphenylphosphinimin-triphenylbors*: 3.0 g *Ib* wurden in einem Schlenk-Rohr auf  $230-250^\circ$  erhitzt. Nach dem Schmelzen der Substanz trat heftige Gasentwicklung auf. Das Gas wurde durch einen Stickstoff-Strom in eine nachgeschaltete Kühlfalle geführt und dort mit Eiswasser ausgefrozen. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung erstarrte die Schmelze nach dem Abkühlen zu einer gelblichen, glasartig durchsichtigen Masse (*II*). Ausb. 2.55 g (100% d. Th.). Versuche, das Pyrolyseprodukt durch Umkristallisieren oder Sublimieren kristallin zu erhalten, schlugen fehl.

Der Falleninhalte wurde nach Beendigung des Versuches in Äther aufgenommen und gaschromatographisch als *Benzol* identifiziert. Die Menge des entbundenen Benzols, durch Wägung des Schlenk-Rohres vor und nach der Pyrolyse ermittelt, entsprach den theoret. Erwartungen.

$C_{30}H_{25}BNP$  (441.3) Ber. C 81.6 H 5.71 N 3.18 P 7.02  
Gef. C 82.04 H 5.86 N 3.08 P 7.08  
Mol.-Gew. 475.5 (Kryoskop. in Benzol)

*Hydrolyse des Pyrolyseproduktes*: 2.9 g *Triphenylphosphazo-diphenylboran* wurden mit halbkonzentrierter Schwefelsäure erhitzt, danach mit Wasser verdünnt und über Nacht stehengelassen. Das *Triphenylphosphinoxyd*, das sich dabei abschied, wurde aus Wasser umkristallisiert und durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt identifiziert.

<sup>13)</sup> H. MEERWEIN, V. HEDERICH und K. WUNDERLICH, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 291/63, 541 [1958].

Umsetzung mit  $B_2H_6$ : 5.0 g Triphenylphosphinimin wurden in einem 2-l-Dreihalskolben bei Raumtemperatur unter Rühren in Äther gelöst und  $B_2H_6$  aus dem Generator<sup>14)</sup> mit Stickstoff als Trägergas eingeleitet. Es entstand ein weißer Niederschlag, der nach dem Absaugen unter Stickstoff, Waschen mit wenig Benzol und viel Äther, 3.8 g wog.

		C	H	N	P	Hydrid-H
$(C_6H_5)_3PNH \cdot BH_3$	Ber.	74.4	6.58	4.82	10.65	100%
1. Umsetzung:	Gef.	72.48	6.49	5.00	10.69	85%
2. Umsetzung:	Gef.	69.98	6.01	4.82	9.90	85%
3. Umsetzung:	Gef.	68.97	6.59	4.61	10.20	90%
4. Umsetzung:	Gef.	65.20	6.29	4.66	9.97	59.4%

Triphenylphosphin-N-triphenylmethylimin (III): 5.5 g  $(C_6H_5)_3PNH$  und 3.0 g  $(C_6H_5)_3CCl$ <sup>15)</sup> wurden in 90 ccm über  $P_2O_5$  getrocknetem Nitrobenzol gelöst. Man schüttelte 19 Std. bei Raumtemperatur und filtrierte danach den entstandenen Niederschlag von Triphenylphosphiniminiumchlorid ab, er wurde je zweimal mit Benzol und Äther gewaschen (2.6 g). Bei Zugabe von 750 ccm Äther zu dem Filtrat fielen erneut 0.2 g Triphenylphosphiniminiumchlorid aus. Nachdem diese abgesaugt worden waren, wurde der Äther und das Benzol ohne Vak. abdestilliert und danach das Nitrobenzol im Rotationsverdampfer i. Hochvak. abgezogen. Der verbliebene Rückstand (5.0 g) löste sich nach einigem Schütteln bis auf einen kleinen Rest in 100 ccm Benzol. Beim Reiben mit einem Glasstab fiel aus dieser Lösung das noch unreine III aus. Nach zweimaligem Waschen mit Benzol und Petroläther und Trocknen i. Vak. schmolz es bei 213–221°. Ausb. 4.85 g (93.4% d. Th.). Das Rohprodukt wurde zweimal aus Acetonitril unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert und bei 120° i. Hochvak. über  $P_2O_5$ /Paraffin getrocknet. Das analysenreine Produkt schmolz bei 228–229°.

$C_{37}H_{30}NP$ (519.6)	Ber.	C 85.52	H 5.81	N 2.67	P 5.96
	Gef.	C 85.62	H 6.03	N 2.57	P 6.21
		Mol.-Gew. 526 (kryoskop. in Nitrobenzol)			

Durchführung der Analysen: Der organisch gebundene Phosphor wurde nach dem Aufschluß der Substanz in der Parrbombe nach WURZSCHMITT als  $MgNH_4PO_4 \cdot 6 H_2O$  bzw.  $Mg_2P_2O_7$ <sup>16)</sup> bestimmt.

Die Fluorbestimmungen wurden nach Destillation mit  $HClO_4$  nach der Thoriumnitrat-Methode von R. GEYER durchgeführt<sup>17)</sup>.

Die C,H-Bestimmungen sowie die N-Bestimmungen nach DUMAS wurden vom mikroanalyt. Labor des Chem. Instituts in Heidelberg bzw. vom mikroanalyt. Labor Dr.-Ing. A. SCHÖLLER in Kronach/Oberfranken ausgeführt.

Den Hydrid-Wasserstoff bestimmten wir in der von H. CLASEN<sup>18)</sup> beschriebenen Glasbürette.

Leitfähigkeitsmessungen: Da es nur auf einen Vergleich der Leitfähigkeiten verschiedener Substanzen ankam, wurden nur Relativmessungen vorgenommen. In den tabellarisch an-

<sup>14)</sup> H. C. BRAUN und B. C. SUBBA RAO, J. org. Chemistry 22, 1136 [1957].

<sup>15)</sup> GATTERMANN-WIELAND, Die Praxis des organischen Chemikers, Verlag W. de Gruyter & Co, Berlin, 37. Auflage, S. 297.

<sup>16)</sup> G. O. MÜLLER, Praktikum der quant. chem. Analyse, 3. Auflage, S. 341 und 292 (2), Verlag S. Hirzel, Leipzig 1954.

<sup>17)</sup> Z. anorg. Chem. 252, 53 [1943].

<sup>18)</sup> Angew. Chem. 73, 327 [1961].

geführten Zahlenwerten ist also die Widerstandskapazität des Gefäßes  $K$  als unbekannte Konstante enthalten. Sie haben folgende Bedeutung:

$$\Lambda^* = \frac{1}{R \cdot c} = \frac{\Lambda}{K \cdot 1000} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^3]$$

$R$  = Widerstand [ $\Omega$ ],  $c$  = Konz. [ $\text{cm}^{-3}$ ],  $\Lambda$  = Äquivalentleitfähigkeit [ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$ ],  $K$  = Widerstandskapazität des Gefäßes [ $\text{cm}^{-1}$ ]

$$\frac{1}{R} = \frac{x}{K}$$

$x$  = Spezif. Leitfähigkeit [ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]

Die Messungen wurden in Nitrobenzol bei 25° vorgenommen unter Verwendung des Leitfähigkeitsmessers WTW Type LBR. Die Meßfrequenz betrug 50 Hz.

#### Meßergebnisse

	$c \cdot 10^4$	$\frac{1}{R \cdot c} \cdot 10^5$	$\sqrt{c} \cdot 10^2$	$\frac{1}{R} \cdot 10^7$
	[Mol/l]	[Mol <sup>-1</sup> /Ω <sup>-1</sup> ]	[√Mol/l]	[Ω <sup>-1</sup> ]
Ph <sub>3</sub> PNCPh <sub>3</sub>	0.0	∞	0.0	0.555
	1	109	1	1.09
	5	28.8	2.24	1.43
	50	4.8	7.07	2.43
	100	3.4	10.0	3.40
Ph <sub>3</sub> PO	0.0	∞	0.0	0.555
	1	85.4	1	0.854
	5	18.45	2.24	0.922
	50	2.69	7.07	1.345
	100	1.945	10.0	1.945
Ph <sub>3</sub> PNPPPh <sub>3</sub> Br	0.0	∞	0.0	0.555
	1	7050	1	70.5
	5	6550	2.24	328
	50	4040	7.07	2020

#### Diskussion der Meßergebnisse

1. Die relativen Leitfähigkeiten  $1/R$  von Ph<sub>3</sub>PO und Ph<sub>3</sub>PNCPh<sub>3</sub> liegen in der gleichen Größenordnung. Sie sind innerhalb der Fehlergrenzen über einen großen Konzentrationsbereich konstant, wie dies für Nichtelektrolyte zu erwarten ist. Im Gegensatz dazu steigt beim Salz [Ph<sub>3</sub>PNPPPh<sub>3</sub>]Br die Leitfähigkeit  $1/R$  der Lösung mit zunehmender Konzentration stark an.

2. Die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda^* = \frac{1}{R \cdot c}$  ist bei der Verbindung [Ph<sub>3</sub>PNPPPh<sub>3</sub>]Br ganz anders als bei Ph<sub>3</sub>PNCPh<sub>3</sub>. Während die Äquivalentleitfähigkeit des Salzes [Ph<sub>3</sub>PNPPPh<sub>3</sub>]Br entsprechend der Waldenschen Regel<sup>19)</sup> mit  $\sqrt{c}$  linear abnimmt, ist der entsprechende Kurvenverlauf bei der Verbindung Ph<sub>3</sub>PNCPh<sub>3</sub> ein hyperbelähnlicher, was darauf zurückzuführen ist, daß hier  $1/R$  im wesentlichen konstant bleibt.

<sup>19)</sup> P. WALDEN, „Elektrochemie nichtwäßriger Lösungen“, Verlag J. A. Barth, Leipzig 1924.