

Atom und Lage	I. $\text{Li}_7\text{SbO}_6$			II. $\text{Li}_8\text{SnO}_6$		
	PMF'-Werte	Summe der PMF'-Werte	PMF'-Werte	Summe der PMF'-Werte	PMF'-Werte	Summe der PMF'-Werte
Sb in 3a	2619	2619	2619	2619	1804	1804
3 O <sub>1</sub> in 9b	576	3443	567	3406	557	3344
3 O <sub>2</sub> in 9b	571		568			
3 Li <sub>1</sub> in 9b	173		168			
3 Li <sub>2</sub> in 9b	173	1206	171	1123	172	1372
Li <sub>3</sub> in 3a	167		104			
		MAGE = 7268		MAGE = 7147		MAGE = 6520

Tab. 4. PMF'- und MAGE-Werte (in kcal/Mol) des  $\text{Li}_7\text{SbO}_6$  bei Besetzung von  $\text{Li}_3$  in den Oktaederlücken 3a (0; 0; 0,67) (I) bzw. (0; 0; 0,33) (II, Raumgruppe R3) sowie des  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$  (in den entsprechenden Lagen der Raumgruppe R3) <sup>14</sup>.

Herrn Prof. Dr. R. HOPPE und Herrn Dr. F. STEWNER, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen, danke ich für wertvolle Diskussionen sowie für die Ausführung von MAGE-Rechnungen mit ihrem FORTRAN-Programm im Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt.

<sup>12</sup> G. DITTRICH u. R. HOPPE, Z. anorg. allg. Chem. **371**, 306 [1969].

<sup>13</sup> R. W. G. WYKOFF: Crystal Structures, John Wiley, New York, London, Sydney 1963.

<sup>14</sup> Die PMF'- und MAGE-Werte wurden jeweils auf- oder abgerundet.

## Über die Auswirkung des kovalenten Bindungsanteils in ternären Oxiden

JÜRGEN HAUCK

Institut für anorganische Chemie der Universität  
Frankfurt am Main

(Z. Naturforsch. **25 b**, 752—754 [1970]; eingegangen am 27. April 1970)

Erhitzt man die intensiv gelben Hexaoxorhenate (VII) <sup>1</sup>, so wechselt die Farbe über Orange nach Rot ohne eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung. Einen ähnlichen Befund erhält man beim Erhitzen der farblosen Verbindungen  $\text{Li}_8\text{PbO}_6$ ,  $\text{Mg}_3\text{Li}_2\text{PbO}_6$  und  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  <sup>2, 3</sup>, wobei verschiedene gelbbraune Farbtöne erhalten werden. Während jedoch die Hexaoxorhenate (VII) beim schnellen Abkühlen nach kurzer Zeit wieder die ursprüngliche Farbe annehmen, bleibt die Farbe bei  $\text{Li}_8\text{PbO}_6$ ,  $\text{Mg}_3\text{Li}_2\text{PbO}_6$  und  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  erhalten. Außerdem weisen die schnell abgekühlten Proben der Plumbate (IV) und Bismutate (V) sowie auch andere Hexaoxometallate mit schwacher XO-Bindung, wie  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$ ,  $\text{Mg}_3\text{Li}_2\text{SnO}_6$ ,  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  und  $\text{Mg}_3\text{Li}_2\text{ZrO}_6$  <sup>2, 3</sup>, ein verändertes IR-Spektrum auf. Die IR-aktive Valenzschwingungsbande  $\nu_3(F_{1u})$  ist, — wahrscheinlich infolge einer stärkeren Wechselwirkung zwischen den  $\text{XO}_6$ -Oktaedern —, wesentlich verbreitert und außerdem nach kleineren Frequenzen verschoben entsprechend einer Verringerung der Kraftkonstante  $f_{\text{XO}}$  <sup>4</sup>. Auf Grund dieses zweiten Befundes dürfte die Farbveränderung beim Erhitzen von Hexaoxometallaten darauf zurückzuführen sein, daß das oberste bindende MO

der  $\text{XO}_6$ -Gruppen jeweils gehoben wird entsprechend der langwelligen Verschiebung des langwelligsten charge-transfer-Überganges <sup>5</sup> und damit die XO-Bindung geschwächt wird.

Die thermische Zersetzung der Hexaoxometallate sollte in einem engen Zusammenhang mit der Abnahme der Bindungsstärke beim Erhitzen stehen, wobei anzunehmen ist, daß bei einer minimalen Kraftkonstanten der thermische Zerfall eintritt. So zersetzen sich Verbindungen, die stark induktiv wirkende Kationen haben, im allgemeinen bei höheren Temperaturen als Verbindungen, bei denen die XO-Bindung durch den Kationeneinfluß weniger verstärkt wird. Zum Beispiel sind die Lithiumhexaoxometallate thermisch wesentlich stabiler als die jeweils isotypen Natriumverbindungen <sup>6</sup>. Eine Reihe von Austauschreaktionen bei den strukturell ähnlichen Erdalkalihexaoxowolframaten (VI) zeigt, daß auch bei Erdalkali-Verbindungen ähnliche Verhältnisse vorliegen.  $\text{Ba}_3\text{WO}_6$ ,  $\text{Sr}_3\text{WO}_6$  und  $\text{Ca}_3\text{WO}_6$  wurden im  $\text{O}_2$ -Strom bei 1000 °C, d. h. unterhalb des Schmelzpunktes, mit SrO, CaO und MgO (bzw. den entsprechenden Carbonaten) so lange getempert, bis keine weitere Veränderung der Festkörper-IR-Spektren mehr auftrat (vgl. l. c. <sup>7</sup>). Dabei ergab sich aus der Verschiebung der  $\nu_3(F_{1u})$ -Bande nach höheren Frequenzen, daß die Ba-, Sr- bzw. Ca-Atome jeweils durch stärker induktiv wirkende Erdalkaliatome ersetzt waren.

Interessant war nun ein Vergleich der Hexaoxometallate mit basenärmeren Verbindungen, wo miteinander verknüpfte Oktaeder vorliegen. Hierzu sind die Lithiumplumbate (IV) und -bismutate (V) besonders geeignet, da bei allen Verbindungen eine oktaedrische Koordination des Bleis bzw. Wismuts vorliegen dürfte. Auch ist anzunehmen, daß die Lithiumatome wegen der geringen Größe jeweils dichteste Sauerstoffpackungen zulassen, wie es auch in den bisher bekannten Struktu-

<sup>1-7</sup> J. HAUCK, Z. Naturforsch. **25 b**, 468 [1970]; **24 b**, 1067 [1969]; **25 b**, 109 [1970]; **24 b**, 645 [1969]; **24 b**, 1349 [1969]; **24 b**, 1064 [1969]; **25 b**, 224 [1970].

<sup>8</sup> G. DITTRICH u. R. HOPPE, Z. anorg. allg. Chem. **371**, 306 [1969].

ren des  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Li}_2\text{PbO}_3$ <sup>8,9</sup>,  $\text{Li}_8\text{PbO}_6$  und  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ <sup>2</sup> aufgefunden wurde. Daher sollten auch hier die partiellen Madelung-Faktoren bei den einzelnen Strukturen annähernd gleich sein<sup>8,10,11</sup>, so daß der rein ionische Anteil der Gitterenergie weniger Einfluß auf die thermische Stabilität haben dürfte.

Ein interessanter Zusammenhang zwischen dem Basenanteil, der Stabilität und der Farbe von Oxometallaten wurde bereits von SCHOLDER aufgezeigt<sup>12</sup>. So nimmt die thermische Stabilität vieler Verbindungen mit steigendem Basengehalt zu. Bei den Lithiumplumbaten(IV) und -bismutaten(V) führt die Angabe der Zersetzungstemperatur und die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls zu ähnlichen Aussagen<sup>9,13</sup>. In Tab. 1 wird die zweite Angabe zugrunde gelegt, da sie analytisch genauer belegbar ist. Wie ebenfalls der Tab. 1 zu entnehmen ist, wird das langwellige Absorptionsmaximum der Elektronenspektren mit zunehmender Verknüpfung der Oktaeder nach größeren Wellenlängen verschoben. Das kurzwellige Maximum der breiten, überlagerten charge-transfer-Banden ist hingegen bei allen Lithiumplumbaten(IV) und -bismutaten(V) etwa bei 290  $m\mu$  (bis 200  $m\mu$  wurde gemessen). Die

Verbindungen wurden alle gleichzeitig, d. h. unter gleichen Reaktionsbedingungen durch mehrmaliges Tempern von  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{PbO}_2$  bzw.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bei 500 °C im  $\text{O}_2$ -Strom hergestellt und anschließend sehr langsam abgekühlt, so daß die Elektronenspektren vergleichbar sind.

Eine einfache Erklärung beider Befunde ergibt sich, wenn man bei verknüpften Oktaedern die Blei- und

Oxo-plumbate	Maxima [ $m\mu$ ]	$\text{O}_{\text{akt.}}/\text{Pb}$	Oxo-bismutate	Maxima [ $m\mu$ ]	$\text{O}_{\text{akt.}}/\text{Bi}$
$\text{Li}_8\text{PbO}_6$	350	0,99	$\text{Li}_7\text{BiO}_6$	350	1,00
$\text{Li}_4\text{PbO}_4$	370	0,85	$\text{Li}_5\text{BiO}_5$	360	0,93
$\alpha\text{-Li}_2\text{PbO}_3$	430	0,69	$\text{Li}_3\text{BiO}_4$	370	0,83
$\text{PbO}_2$	550	0	$\text{LiBiO}_3$	390	0

Tab. 1. Langwellige Absorptionsmaxima der Elektronenspektren verschiedener Lithiumoxoplumbate(IV) und -bismutate(V) sowie thermische Beständigkeit der Plumbate(IV) bei 6-stdg. Erhitzen auf 700 °C im Vakuum ( $10^{-3}$  Torr)<sup>9,12</sup> bzw. der Bismutate(V) bei 3-stdg. Erhitzen auf 560 °C im  $\text{N}_2$ -Strom (vgl. l. c.<sup>12,13</sup>).

	$y=6$	$y=5$	$y=4$	$y=3$
$\text{Me}_{2y-4}\text{PbO}_y$				
Me=Li	farblos <sup>9,12</sup>		hellgelb <sup>9,12</sup>	{gelb ( $\alpha$ ) <sup>9,12</sup> gelborange ( $\beta$ ) <sup>9</sup>
Na	hellgelb <sup>14</sup>	hellgelb <sup>14,24</sup>	gelbbraun <sup>14,22,23</sup>	folivbraun ( $\alpha$ ) <sup>9</sup> gelb ( $\beta$ ) <sup>9</sup>
K			gelb <sup>26</sup>	zitronengelb <sup>18,25</sup>
Rb				zitronengelb <sup>18</sup>
Cs				zitronengelb <sup>18</sup>
$\text{M}_y-2\text{PbO}_y$				
M=Ca			gelb <sup>17</sup>	gelblich-rot <sup>19,20</sup>
Sr			hellbraun <sup>9</sup>	dunkelbraun <sup>9,17</sup>
Ba			grünlichgelb <sup>9,19</sup>	schwarz <sup>17,19</sup>
$\text{Me}_{2y-5}\text{BiO}_y$				
Me=Li	farblos <sup>12,13</sup>	gelbstichig <sup>13</sup>	gelb <sup>12,13</sup>	orange gelb <sup>13</sup>
Na	hellgelb <sup>15</sup>	gelb <sup>13</sup>	zitronengelb <sup>21,*</sup>	gelb <sup>16</sup>
K				rot <sup>16</sup>
$\text{M}_y-2,5\text{BiO}_y$				
M=Ca				orange <sup>13,16</sup>
Ba	zitronengelb <sup>13</sup>	braun <sup>12,13</sup>		orange <sup>13,16</sup>

Tab. 2. Farbe der Oxoplumbate(IV) und Oxobismutate(V). \* In der Hitze braunrot<sup>21</sup>.

<sup>9</sup> R. SCHOLDER, D. RÄDE u. H. SCHWARZ, Z. anorg. allg. Chem. **364**, 113 [1969].

<sup>10</sup> R. HOPPE, Chemical Society [London], Special Publication **22**, 452 [1967].

<sup>11</sup> J. HAUCK, Z. Naturforsch. **25b**, 749 [1970].

<sup>12</sup> R. SCHOLDER, Angew. Chem. **70**, 583 [1958].

<sup>13</sup> R. SCHOLDER, K.-W. GANTER, H. GLÄSER u. G. MERZ, Z. anorg. allg. Chem. **319**, 375 [1963].

<sup>14</sup> K. G. MALLE, Dissertation, Karlsruhe 1959.

<sup>15</sup> K.-W. GANTER, Dissertation, Karlsruhe 1957.

<sup>16</sup> R. SCHOLDER u. H. STOBBE, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 392 [1941].

<sup>17</sup> R. HOPPE u. K. BLINNE, Z. anorg. allg. Chem. **293**, 251 [1958].

<sup>18</sup> R. HOPPE, H.-J. RÖHRBORN u. H. WALKER, Naturwissenschaften **51**, 86 [1964].

<sup>19</sup> G. WAGNER u. H. BINDER, Z. anorg. allg. Chem. **297**, 328 [1958].

<sup>20</sup> G. KASSNER, Arch. pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **228**, 109 [1890].

<sup>21</sup> E. ZINTL u. K. SCHEINER, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 32 [1940].

<sup>22</sup> E. ZINTL u. W. MORAWIETZ, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 327 [1938].

<sup>23</sup> J. CLAVERIE, C. FOUASSIER u. P. HAGENMULLER, Bull. Soc. chim. France **1966**, 244.

<sup>24</sup> M. TRÖMEL u. J. HAUCK, Z. anorg. allg. Chem. **368**, 160 [1969].

<sup>25</sup> C. FOUASSIER, M. TOURNOUX u. P. HAGENMULLER, J. inorg. nuclear Chem. **26**, 1811 [1964].

<sup>26</sup> M. DEVALETTE u. P. HAGENMULLER, Bull. Soc. chim. France **1967**, 3457.

Wismutatome, welche einem  $\text{PbO}_6$ - bzw.  $\text{BiO}_6$ -Oktaeder benachbart sind, ebenso betrachtet wie die Alkali- und Erdalkaliatome. Dabei zeigt sich, daß Blei und Wismut einen sehr schwachen induktiven Effekt ausüben, so daß bei dem Ersatz durch Alkali- und Erdalkaliatome die thermische Stabilität infolge der Vergrößerung des kovalenten Bindungsanteils zunimmt.

Weiterhin erfolgt mit abnehmender Verknüpfung der Oktaeder ebenso wie bei dem Austausch von Alkali- und Erdalkaliatomen durch die in der Reihenfolge

$\text{Cs} < \text{Rb} < \text{K} < \text{Na} \approx \text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca} \approx \text{Li} \ll \text{Mg}$  stärker induktiv wirkenden Atome meistens eine Änderung der Lichtabsorption zum kürzerwelligen Bereich (Tab. 2).

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für Mittel und Geräte. Herrn Dipl.-Phys. G. KIRSCH, Institut für physikalische Chemie, Frankfurt, danke ich für die Messung der Festkörper-Elektronenspektren.

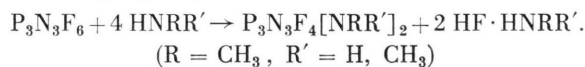
## Fluorocyclotriphosphazene<sup>1</sup>

O. GLEMSER, E. NIECKE und H. THAMM

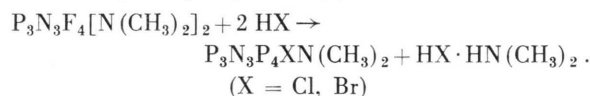
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **25 b**, 754—755 [1970]; eingegangen am 24. April 1970)

Kürzlich wurde über die Synthese von Monomethylamino- und Dimethylaminopentafluorocyclotriphosphazenen berichtet<sup>2,3</sup>. Die entsprechenden disubstituierten Verbindungen Bis(methylamino)- (**1**) und Bis(dimethylamino)tetrafluorocyclotriphosphazene (**2**) sind in gleicher Weise zugänglich gemäß:

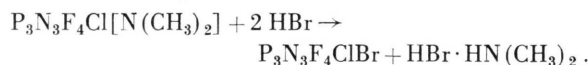


Unter schärferen Bedingungen erhält man im Falle des Dimethylamins auch das entsprechende Trisubstitutionsprodukt, Tris(dimethylamino)trifluorocyclotriphosphazene (**3**). Die Spaltung einer exocyclischen P—N-Bindung in **2** durch äquivalente Mengen an Halogenwasserstoff führt zu den gemischt-substituierten Verbindungen, Chlor(dimethylamino)- (**4**) und Brom(dimethylamino)-tetrafluorocyclotriphosphazene (**5**).



Die entsprechenden disubstituierten Verbindungen, Dichlor(**6**)- und Dibromtetrafluorocyclotriphosphazene (**7**), die bislang nur durch unkontrollierte Fluorierung von  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ <sup>4</sup> und  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Br}_6$ <sup>5</sup> zugänglich waren, erhält man in der Umsetzung von **2** mit Halogenwasserstoff im Überschuß.

Die Bildung eines Chlorbromtetrafluorocyclotriphosphazens (**8**) beobachtet man in der Reaktion von **4** mit Bromwasserstoffgemäß



Die Tetrafluorocyclotriphosphazene stellen leicht (**5**, **6**, **7**) bis schwer bewegliche (**1**) bis 200 °C thermisch sta-

bile Flüssigkeiten dar. Das Trisubstitutionsprodukt (**3**) ist bei Raumtemperatur fest. Die Zusammensetzung der Verbindungen wird durch das Ergebnis der Elementaranalyse und durch die Aufnahme eines Massenspektrums bewiesen.

Im IR-Spektrum beobachtet man in einem Bereich von 1245—1265 cm<sup>-1</sup> die besonders intensiven Absorptionen der asym. PNP-Ringvalenzschwingungen<sup>6</sup>.

Wie den recht komplexen NMR-Spektren zu entnehmen ist, liegen die Verbindungen **1—8** sowohl in der *cis*- als auch in der *trans*-Form vor<sup>6</sup>. In der Tab. 1 sind die näherungsweise ermittelten Daten für  $\delta^{19}\text{F}$  und  $J_{\text{FP}}$  der  $\equiv\text{PFX}$ -Gruppierung aufgeführt.

Verbindung	$\delta^{19}\text{F}(\equiv\text{PFX})$ [ppm]	$J_{\text{FP}}(\equiv\text{PFX})$ [Hz]
<b>1</b>	59	900
<b>2</b>	63	890
<b>3</b>	63	890
<b>4</b>	63 ( $\equiv\text{PFNR}_2$ ) 29 ( $\equiv\text{PFCl}$ )	890 ( $\equiv\text{PFNR}_2$ ) 960 ( $\equiv\text{PFCl}$ )
<b>5</b>	62 ( $\equiv\text{PFNR}_2$ )	910 ( $\equiv\text{PFNR}_2$ )
<b>6</b>	18,5 ( $\equiv\text{PFBr}$ )	1020 ( $\equiv\text{PFBr}$ )
<b>7</b>	31,5	960
<b>8</b>	20	1000
	30,5 ( $\equiv\text{PFCl}$ ) 20 ( $\equiv\text{PFBr}$ )	980 ( $\equiv\text{PFCl}$ ) 1040 ( $\equiv\text{PFBr}$ )

Tab. 1. Chemische Verschiebungen  $\delta^{19}\text{F}$  (bezogen auf  $\text{CFCl}_3$  als externen Standard) und Kopplungskonstanten  $J_{\text{FP}}$  der  $\equiv\text{PFX}$ -Gruppierung in den Fluorocyclotriphosphazenen.

### Arbeitsvorschrift

a)  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_4[\text{NHCH}_3]_2$  (**1**) und  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  (**2**)

In einem 1-l-Dreihalskolben, versehen mit einem Einleitungsrohr, KPG-Rührer und Rückflußkühler, werden 100 g  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6$  (0,4 Mol) in 600 ml Äther gelöst. In die ätherische Lösung wird unter Rühren im Verlauf von 3 Stdn. die entsprechende stöchiometrische Menge an Amin [ $\text{H}_2\text{NCH}_3$  bzw.  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ] eingeleitet. Das ent-

<sup>1</sup> IV. Mitteilung über Fluorocyclotriphosphazene, III. Mitt.: E. NIECKE, O. GLEMSER u. H. W. ROESKY, Z. Naturforsch. **24 b**, 1187 [1969].

<sup>2</sup> O. GLEMSER, E. NIECKE u. H. W. ROESKY, Chem. Commun. **1969**, 282.

<sup>3</sup> T. CHIEVERS u. N. F. PADDOCK, Chem. Commun. **1969**, 337.

<sup>4</sup> A. C. CHAPMAN, D. H. PAINE, H. T. SEARLE, D. R. SMITH u. R. F. WHITE, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1768.

<sup>5</sup> E. STEGER u. D. KLEMM, J. inorg. nuclear Chem. **29**, 1812 [1967].

<sup>6</sup> Eine ausführliche Beschreibung der IR- und NMR-Spektren wird nach einer Auftrennung der Isomeren gegeben.