

## Zur TeO- und JO-Bindung in den Hexaoxotelluraten(VI) und -jodaten(VII)

JÜRGEN HAUCK

 Institut für anorganische Chemie der Universität  
 Frankfurt am Main

(Z. Naturforsch. 25 b, 647–649 [1970]; eingegangen am 1. April 1970)

In vorhergehender Arbeit wurden verschiedene Alkali- und Erdalkali-Hexaoxowolframate(VI)<sup>1</sup> und -rhenate(VII)<sup>2</sup> an Hand von IR-Spektren untersucht. Hierbei wurde festgestellt, daß die Alkali- und Erdalkaliumatome, welche die WO<sub>6</sub> und ReO<sub>6</sub>-Oktaeder umgeben, einen bindungsverstärkenden induktiven Effekt auf die WO- und ReO-Bindung ausüben, der in folgender Reihenfolge zunimmt: Ba < Sr < Ca ≈ Li ≪ Mg. Die Tatsache, daß Magnesium nur die Verbindungen MgWO<sub>4</sub> und Mg(ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>3</sup>, nicht jedoch die Hexaoxoverbindungen „Mg<sub>3</sub>WO<sub>6</sub>“ oder „Mg<sub>5</sub>(ReO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>“ bildet, konnte darauf zurückgeführt werden, daß die XO-Bindung bei oktaedrischer Koordination nicht beliebig verstärkt werden kann, so daß bei sehr großem induktiven Effekt ein tetraedrisches WO<sub>4</sub> bzw. ReO<sub>4</sub> mit einer wesentlich stärkeren Bindung erhalten wird.

Ein Vergleich mit den Hexaoxotelluraten(VI) und -jodaten(VII) war nun aus folgenden Gründen interessant. Mit Ausnahme der Alkali-Hexaoxotellurate(VI)

werden jeweils isotype Alkali- und Erdalkaliverbindungen gebildet. Außerdem sind jedoch mehrere Verbindungen bekannt, wo der bindungsverstärkende Effekt sehr groß sein sollte und wo die entsprechenden Wolframate und Rhenate kaum existieren dürften, nämlich Mg<sub>3</sub>TeO<sub>6</sub>, Be<sub>3</sub>TeO<sub>6</sub>, die Säuren H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> und H<sub>5</sub>JO<sub>6</sub> sowie verschiedene Hydrogenverbindungen wie die hier untersuchten NaH<sub>4</sub>JO<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub>H<sub>3</sub>JO<sub>6</sub>, Na<sub>3</sub>H<sub>2</sub>JO<sub>6</sub> und Na<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TeO<sub>6</sub>. Da anzunehmen war, daß dieser Unterschied auf den Bindungscharakter zurückzuführen ist, wurden die Verbindungen an Hand von IR-Spektren näher untersucht.

*Darstellung der Hexaoxotellurate(VI):* Die in Tab. 1 aufgeführten Alkali- und Erdalkali-Hexaoxotellurate(VI) wurden aus den Alkali- sowie Erdalkalioxiden bzw. thermisch leicht zersetzbaren Verbindungen und TeO<sub>2</sub> durch mehrstündiges Tempern bei 700 °C im trockenen Sauerstoffstrom hergestellt (bez. der Einzelheiten und der Literaturangaben sei auf die Übersicht bei l. c.<sup>4</sup> hingewiesen). H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> und Na<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TeO<sub>6</sub> wurden nach den Angaben von l. c.<sup>5</sup> erhalten.

*Darstellung der Hexaoxojodate(VII):* Die Alkali- und Erdalkalijodide können im Sauerstoffstrom bei 700 °C leicht zu den Hexaoxojodaten(VII) oxydiert werden<sup>6–10</sup>. Na<sub>5</sub>JO<sub>6</sub> wurde durch Reaktion von NaJO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>O<sup>11</sup>, H<sub>5</sub>JO<sub>6</sub> und Na<sub>3</sub>H<sub>2</sub>JO<sub>6</sub> entsprechend l. c.<sup>5</sup> hergestellt.

	$\nu_1(A_{1g})$	$\nu_2(E_g)$	$\nu_3(F_{1u})$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_4(F_{1u})$	$\nu_5(F_{2g})$	$f$ [mdyn/Å]	$N$
Mg <sub>3</sub> TeO <sub>6</sub>		512	720, 695, 665	455	380, 368, 338	3,98	1,33
$\beta$ -Li <sub>6</sub> TeO <sub>6</sub>			685	420		3,60	1,20
Na <sub>2</sub> H <sub>4</sub> TeO <sub>6</sub> <sup>13</sup>	587	536	675	429		3,50	1,17
Ca <sub>3</sub> TeO <sub>6</sub> <sup>12</sup>		452	678, 662	425		3,45	1,15
Sr <sub>3</sub> TeO <sub>6</sub>			678, 662	412, 392	325	3,45	1,15
H <sub>6</sub> TeO <sub>6</sub> <sup>13</sup>	646	622	658	411	351	3,32	1,11
$\alpha$ -Li <sub>6</sub> TeO <sub>6</sub>	700	540	640	470	355	3,16	1,05
Ba <sub>3</sub> TeO <sub>6</sub> <sup>12</sup>			640	405, 395	325	3,15	1,05
Na <sub>6</sub> TeO <sub>6</sub>			600	430		2,76	0,92
NaH <sub>4</sub> JO <sub>6</sub> · H <sub>2</sub> O <sup>13</sup>			720			3,98	1,30
Na <sub>3</sub> H <sub>2</sub> JO <sub>6</sub>	610	589	718	428	378	3,96	1,30
Na <sub>2</sub> H <sub>3</sub> JO <sub>6</sub> <sup>13</sup>	613	595	712	436, 400		3,89	1,28
H <sub>5</sub> JO <sub>6</sub> <sup>13</sup>	632	594	700	426	387	3,76	1,23
Li <sub>5</sub> JO <sub>6</sub>			690, 710	430		3,76	1,23
Ca <sub>5</sub> (JO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	771	490, 538	705, 695	451, 435		3,76	1,23
Sr <sub>5</sub> (JO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	745	480, 528	678, 665	440, 422		3,45	1,13
Ba <sub>5</sub> (JO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	719	465, 483	665, 638	438, 421		3,26	1,07
Na <sub>5</sub> JO <sub>6</sub>			645, 605	462	300	3,00	0,98
Na <sub>4</sub> XeO <sub>6</sub> <sup>21</sup>		530	650	450		3,25	1,05

Tab. 1. Zuordnung der IR-Spektren verschiedener Hexaoxotellurate(VI) und -jodate(VII) sowie Kraftkonstanten und Bindungsgrade der TeO- und JO-Bindung.

<sup>1</sup> J. HAUCK, Z. Naturforsch. 25 b, 224 [1970].

<sup>2</sup> J. HAUCK, Z. Naturforsch. 25 b, im Druck.

<sup>3</sup> W. T. SMITH u. G. E. MAXWELL, J. Amer. chem. Soc. 73, 658 [1951].

<sup>4</sup> G. BAYER, Fortschr. Mineralog. 46, 1, 42 [1969].

<sup>5</sup> G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Enke Verlag, Stuttgart 1960.

<sup>6</sup> B. FRIT, B. TANGUY u. P. HAGENMULLER, Bull. Soc. chim. France 1966, 2190.

<sup>7</sup> J. BOUSQUET u. P. VERMANDE, Bull. Soc. chim. France 1964, 214.

<sup>8</sup> E. B. MIRZA u. M. D. KARKHANAVALA, J. Indian chem. Soc. 41, 697 [1964].

<sup>9</sup> P. HAGENMULLER, M. RAULT u. B. TANGUY, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 249, 2324 [1959].

<sup>10</sup> V. V. PECHKOVSKII u. A. V. SOFRONOVA, Russ. J. of Inorg. Chem. 10 (6), 776 [1965].

<sup>11</sup> E. ZINTL u. W. MORAWIETZ, Z. anorg. allg. Chem. 236, 372 [1938].

Die Festkörper-IR-Spektren (KBr-Preßtechnik) weisen im Bereich zwischen 400 und 720  $\text{cm}^{-1}$  zwei starke, teilweise aufgespaltene Banden auf, die den für oktaedrische Komplexe IR-aktiven Schwingungen  $\nu_3(\text{F}_{1u}) = \nu(\text{XO})$  und  $\nu_4(\text{F}_{1u}) = \delta(\text{XO})$  angehören. Außerdem wurden mehrere schwächere Banden gemessen, die z. T. den durch das Kristallfeld aktivierten Schwingungen  $\nu_1(\text{A}_{1g})$ ,  $\nu_2(\text{E}_g)$  und  $\nu_5(\text{F}_{2g})$  zugeordnet werden konnten (Tab. 1). Bei dem nach l. c.<sup>4</sup> dargestellten  $\text{Be}_3\text{TeO}_6$ , das breite Banden bei 815, 775 und 725  $\text{cm}^{-1}$  sowie eine schwache Bande bei 402  $\text{cm}^{-1}$  aufweist, konnte keine Zuordnung getroffen werden.

Da bei Schweratomen  $\nu_3(\text{F}_{1u})$  eine charakteristische Valenzschwingung ist, bedeutet eine Verschiebung der Bande nach größeren Wellenzahlen eine Vergrößerung der Kraftkonstante entsprechend der angenäherten, vom Zweimassenmodell abgeleiteten Gleichung<sup>12</sup>:  $f = 0,54 \mu_{\text{XO}} (\nu/1000)^2 \text{ mdyn/\AA}$ . Es kann also bei einem Vergleich der Bandenlagen bzw. der mittleren Bandenlagen festgestellt werden, welchen Einfluß die Alkali- und Erdalkalitionen in den verschiedenen Kristallstrukturen auf die Kraftkonstanten der TeO- bzw. JO-Bindung ausüben. Bei den Säuren sowie den Hydrogenverbindungen dürften Abweichungen von dieser Beziehung auftreten, da man eine weitgehend kovalente Bindung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff annehmen muß, so daß eine Kopplung der H-O- und X-O-Bindungen auftritt. Wie ein Vergleich der  $\nu(\text{HO})$ -Schwingungen bei  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2\ominus}$ ,  $\text{Sb}(\text{OH})_6^\ominus$ ,  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  und  $\text{H}_5\text{JO}_6$  zeigt<sup>13</sup>, wird die HO-Bindung um so schwächer, je stärker die XO-Bindung ist. Die  $\nu(\text{LiO})$ -Schwingung liegt hingegen bei  $\alpha$  und  $\beta$ - $\text{Li}_6\text{TeO}_6$  sowie  $\text{Li}_5\text{JO}_6$  fast unverändert bei 470 bzw. 475  $\text{cm}^{-1}$ . Auf die Kopplung zwischen H-O- und X-O-Bindung dürfte auch zurückzuführen sein, daß  $\nu_1(\text{A}_{1g})$  jeweils niedriger liegt als  $\nu_3(\text{F}_{1u})$  (vgl. die Zuordnung an Hand von IR- und Raman-Spektren bei l. c.<sup>13</sup>, S. 82). Ein Vergleich der Kraftkonstanten zeigt jedoch, daß selbst bei Berücksichtigung einer geringen Abweichung bei den Hydrogenverbindungen die Zunahme infolge eines induktiven Effektes nicht so groß ist, wie man es nach einem Vergleich der Natrium- und Lithiumverbindungen erwarten könnte. Auch ist die Bindungsverstärkung bei  $\text{Mg}_3\text{TeO}_6$  nicht so stark wie bei den Mg-haltigen Wolframat(VI) und Rhenaten(VII), etwa  $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6$  oder  $\text{Sr}_4\text{Mg}(\text{ReO}_6)_2$ .

Eine Erklärung hierzu kann aus der Anordnung der MO's hergeleitet werden.  $\text{W}^{\text{VI}}$  und  $\text{Re}^{\text{VII}}$  haben eine  $d^0$ ,  $\text{Te}^{\text{VI}}$  und  $\text{J}^{\text{VII}}$  eine  $d^{10}$ -Konfiguration. In beiden Fällen dürften zunächst Einfachbindungen unter Beteiligung der  $d^2sp^3$ -orbitals des Zentralatoms und der  $sp_z$ -orbitals ( $z = \text{Bindungsrichtung}$ ) der Sauerstoffatome gebildet werden. Außerdem sind bei Überlagerung der übrigen  $d$ -orbitals des Zentralatoms mit den  $p_x, p_y$ -orbitals der Sauerstoffliganden zum  $t_{2g}(\pi)$ -Zu-

stand (Abb. 1)  $\pi$ -Bindungen möglich. Die  $p$ -orbitals der Zentralatome dürften für eine  $\pi$ -Bindung kaum in Betracht kommen, da sie bereits bei der Einfachbindung beteiligt sind<sup>14, 15</sup>.

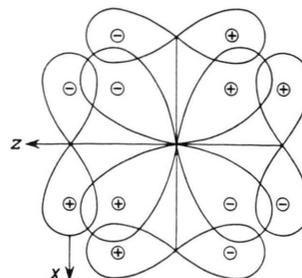


Abb. 1. Ausbildung von  $\pi$ -Bindungen in Hexaoxometallaten bei Überlagerung von  $d$ -orbitals des Zentralatoms und  $p$ -orbitals der Sauerstoffatome.

Es ist anzunehmen, daß bei einer Vergrößerung der Kraftkonstante der XO-Bindung Zentralatom und Sauerstoffatome näher rücken und damit die  $\sigma$ - und  $\pi$ -orbitals stärker überlagern, wobei die Annäherung nicht beliebig stattfinden kann, da die abstoßenden Kräfte zwischen den Sauerstoffatomen schnell zunehmen, so daß bei starker Bindung die tetraedrische Koordination bevorzugt wird. Bei Zentralatomen im  $d^{10}$ -Zustand sind nun außerdem die antibindenden Zustände  $e_g^*(\sigma)$  und  $t_{2g}^*(\pi)$  besetzt, was infolge abstoßender Kräfte bewirken dürfte, daß eine Überlagerung der  $\pi$ -bindenden  $d$ -orbitals des Zentralatoms mit  $p_x, p_y$ -orbitals der Sauerstoffatome auch bei starkem induktivem Einfluß der Kationen kaum zustande kommt. Daher sollten bei den Hexaoxo-Telluraten(VI) und -Jodaten(VII) lediglich Einfachbindungen vorliegen.

Mit diesem Bindungsmodell in Übereinstimmung stehen die Elektronenspektren von  $\text{Li}_5\text{JO}_6$  und  $\alpha$ - $\text{Li}_6\text{TeO}_6$  im Vergleich zu  $\text{Li}_5\text{ReO}_6$  und  $\text{Li}_6\text{WO}_6$ , die als charge transfer-Banden erklärt werden konnten<sup>16</sup>. Da die  $\pi$ -Bindung orthogonal zur  $\sigma$ -Bindung ist, dürfte bei ungestörter Oktaedersymmetrie keine Wechselwirkung auftreten. Vergleicht man jeweils die Bandenintensitäten für die Übergänge  $\sigma \rightarrow t_{2g}^*(\pi)$  und  $\pi \rightarrow t_{2g}^*(\pi)$  und  $\pi \rightarrow e_g^*(\sigma)$  bei  $\text{Li}_5\text{ReO}_6$  sowie  $\sigma \rightarrow a_{1g}^*(\sigma)$  bei  $\text{Li}_5\text{JO}_6$ , so ist die Bande für den Übergang  $\pi \rightarrow t_{2g}^*(\pi)$  bei  $\text{Li}_5\text{ReO}_6$  wesentlich stärker als die entsprechende Bande bei  $\text{Li}_5\text{JO}_6$ . Ähnliches, wenn auch in geringerem Maße gilt auch für die Elektronenspektren von  $\text{Li}_6\text{WO}_6$  und  $\alpha$ - $\text{Li}_6\text{TeO}_6$ .

Zu diesem Ergebnis kommt man auch bei einem Vergleich der Bindungsgrade nach SIEBERT<sup>17</sup>. Während bei den Hexaoxorhenaten(VII) gegenüber den -wolframat(VI) der Bindungsgrad infolge zusätzlicher Doppelbindungen deutlich zunimmt<sup>2</sup>, tritt bei den jeweils

<sup>12</sup> J. HAUCK u. A. FADINI, Z. Naturforsch. **25b**, 422 [1970].

<sup>13</sup> H. SIEBERT, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1966.

<sup>14</sup> L. ORGEL, An introduction to transition-metal chemistry, ligand-field theory, Methuen, London u. Wiley, New York 1966, S. 38.

<sup>15</sup> H. H. JAFFÉ, J. physic. Chem. **58**, 185 [1954].

<sup>16</sup> J. HAUCK, Z. Naturforsch. **24b**, 1349 [1969].

<sup>17</sup> H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 225 [1954].

entsprechenden Hexaoxotelluraten(VI) und -jodaten (VII) kaum eine Verstärkung auf. Hierbei sei besonders auf den Vergleich von  $\beta$ -Li<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> und Li<sub>3</sub>JO<sub>6</sub> aufmerksam gemacht, die bis auf die Anordnung der Lithiumatome ähnliche Strukturen haben<sup>18</sup>. Auch bei Na<sub>4</sub>XeO<sub>6</sub>, das eine zu Na<sub>5</sub>JO<sub>6</sub> ähnliche Struktur aufweist<sup>19</sup>, wird die Bindung nicht in dem Maße verstärkt, wie man es bei einem achtwertigen Zentralatom erwarten könnte.

Dadurch daß in den Hexaoxometallaten bei Zentralatomen mit  $d^{10}$ -Konfiguration eine  $\pi$ -Bindung kaum

möglich sein dürfte, kann erklärt werden, daß Tellur und Jod Hexaoxosäuren sowie verschiedene Hydrogenverbindungen bilden und daß außerdem ein Mg<sub>3</sub>TeO<sub>6</sub> mit oktaedrischer Koordination existiert. Auch dürfte weiterhin hierauf zurückzuführen sein, daß von Sn, Sb, Pb und Bi mehrere Hexahydroxyverbindungen bekannt sind (vgl. z. B. l. c.<sup>20</sup>), während bei Zentralatomen mit  $d^0$ -Konfiguration analoge Verbindungen bisher nicht aufgefunden wurden.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für Mittel und Geräte.

<sup>18</sup> J. HAUCK u. A. HIRSCHBERG, Z. Naturforsch. **24b**, 1656 [1969].

<sup>19</sup> J. HAUCK, Z. Naturforsch. **25b**, 226 [1970].

<sup>20</sup> M. MALTESE u. W. J. ORVILLE-THOMAS, J. inorg. nuclear Chem. **29**, 2533 [1967].

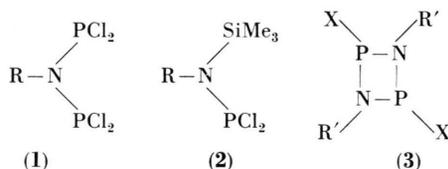
<sup>21</sup> D. M. GRUEN, in: Noble Gas Compounds, University Press, Chicago 1963, S. 174.

### 1,3(Ditertiarybutyl)-2,4-difluorodiaza-diphosphetidine

J. F. NIXON and B. WILKINS \*

(Z. Naturforsch. **25b**, 649–650 [1970]; eingegangen am 28. März 1970)

Recently we and others<sup>1–3</sup> showed that alkyl or arylamino bisdichlorophosphines (**1**) [R = CH<sub>3</sub>, Ph] or *N*-silylamino-dichlorophosphines (**2**) [R = CH<sub>3</sub>, Ph] are formed in the reaction between phosphorus trichloride and RN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [R = CH<sub>3</sub>, Ph], depending on the reaction conditions. No evidence was found for diazadiphosphetidine ring systems (**3**) [R' = CH<sub>3</sub>, Ph; X = Cl] in any of these reactions nor in syntheses of (**1**) from the amine hydrochloride and phosphorus trichloride<sup>1, 3–5</sup>.



Subsequently SCHERER and KLUSMANN<sup>6</sup> obtained the first authentic example of this ring system (**3**) using the bulky tertiary butyl substituent attached to nitrogen, [(**3**) R' = *t*-Bu, X = Cl] but it proved impossible to replace the chlorine atoms by methyl, dimethylamino and other substituent groups<sup>6, 7</sup>.

We now report the synthesis of 1,3(ditertiarybutyl)-2,4 difluorodiaza-diphosphetidine (**3**) (R' = *t*-Bu, X = F) by mild fluorination of the chloro compound with antimony trifluoride. The fluoro-phosphine is a stable, volatile, colourless liquid, (b.p. 23.5/4 mm), just solidi-

fying below room temperature, whose identity was established by elemental analysis, and by the observation of the parent peak in the mass spectrum. Furthermore the cyclic structure is confirmed by n.m.r. studies. The pattern of lines in the <sup>19</sup>F and <sup>31</sup>P n.m.r. spectra of (**3**) (R' = *t*-Bu, X = F) (Fig. 1) are identi-

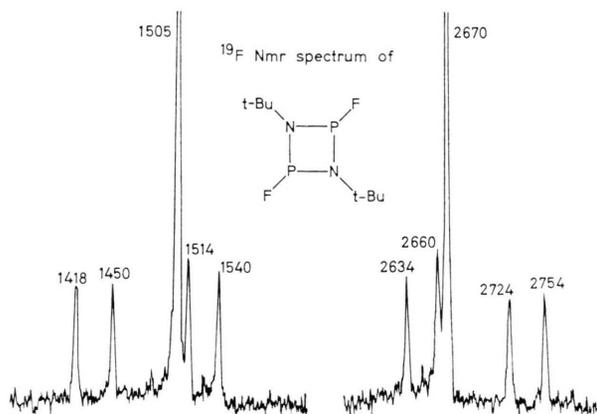


Fig. 1. Figures in Hz. rel. CCl<sub>3</sub>F standard.

#### Chemical Shifts

$$\tau_{\text{H}} = 8.79; \Phi_{\text{F}}^* = +22.2; \delta_{\text{P}}^{**} = -164, \text{ p.p.m.}$$

#### Coupling Constants

$${}^1J_{\text{PF}} = -1190; {}^3J_{\text{PF}} = +25.5; {}^4J_{\text{FF}} = 29.0;$$

$${}^3J_{\text{PP}} = 92.5 \text{ Hz.}$$

Table 1. N.m.r. parameters for [*t*-BuNPF]<sub>2</sub>. \* Relative to CCl<sub>3</sub>F. \*\* Relative to H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

\* Dr. J. F. NIXON and B. WILKINS, School of Molecular Sciences, University of Sussex, Brighton BN1 9QJ, Sussex, England.

<sup>1</sup> R. JEFFERSON, J. F. NIXON, and T. M. PAINTER, Chem. Commun. **1969**, 622.

<sup>2</sup> R. KEAT, Paper 7.35 Chemical Society Meeting, Nottingham 1969, and R. KEAT, personal communication.

<sup>3</sup> S. GOLDSCHMIDT and H. L. KRAUS, Liebigs Ann. Chem. **595**, 193 [1955].

<sup>4</sup> J. F. NIXON, J. chem. Soc. [London], Ser. A **1968**, 2989.

<sup>5</sup> J. F. NIXON and T. M. PAINTER, unpublished results.

<sup>6</sup> O. J. SCHERER and P. KLUSMANN, Angew. Chem. **81**, 743 [1969].

<sup>7</sup> O. J. SCHERER, personal communication.