Abb. 2. IR-Spektrum des nicht ringförmigen Thio-dihydrazido-orthophosphorsäure-phenylesters (fest in KBr).

bindung niedrigerer Symmetrie zu erwarten wäre. Zum Vergleich zeigt Abb. 2 das IR-Spektrum des festen, nicht ringförmigen Thio-dihydrazido-orthophosphorsäure-phenylesters (des Phenoxy-thiophosphoryl-dihydrazids $\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—(S)P(NH—NH}_2)_2$). Wie wir jetzt festgestellt haben, verschwindet die auffällige Doppelbande im Bereich der NH-Valenzschwingungen, die im IR-Spektrum der Verbindung B zu beobachten ist, im Spektrum einer gesätt. Lösung der Substanz in Tetrahydrofuran. An ihrer Stelle tritt nur noch eine einzige allerdings breite Bande bei 3215 cm^{-1} auf. Im RAMAN-Spektrum der gleichen Lösung fanden wir eine Bande bei 3185 cm^{-1} mit einer schwachen Schulter zu höheren Wellenzahlen.

Weitere molekülspektroskopische Untersuchungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln und an Einkristallen sind im Gange. Eine vollständige Strukturaufklärung beider Isomeren des Dithio-dihydrazido - dimetaphosphorsäure - diphenylesters ist geplant.

¹ U. ENGELHARDT, Z. Naturforsch. **24b**, 1486 [1969].

² Programm PARAM/X-Ray 70, Least Squares Refinement of Lattice Parameters, J.M. STEWART [1967] Program System for X-Ray Crystallography, Computer Science Center, University of Maryland; gerechnet am Rechenzentrum der Freien Universität Berlin.

Das Aza-analoge des Phosphations

The Aza Analogue of Phosphate Ion

BERND ROSS

Anorg.-Chem. Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **28b**, 359–360 [1973];
eingegangen am 13. Februar/1. März 1973)

Ammonolysis, iminotribenzylphosphorane, potassium tetraazaphosphate

Nach dem durch Ammonolyse von S,S-Dimethylsulfodiimid zugänglichen Tetraazasulfat^{1,2} wurde nun mit dem Tetraazaphosphat eine weitere Verbindung aus der Reihe der Azaanaloga von Anionen einfacher Sauerstoffsäuren dargestellt.

Iminotribenzylphosphoran (1) reagiert mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bei 120°C unter

Sonderdruckanforderungen an Dr. BERND ROSS, Anorgan.-Chem. Institut der Universität Bonn, D-5300 Bonn 1, Meckenheimer Allee 168.

ammonolytischer Spaltung aller Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen. Als Reaktionsprodukt wird neben Toluol Tetraazaphosphat (2) in Form eines Ammoniakats erhalten.

2 ist eine farblose bis schwach gelbliche, kristalline Verbindung. Sie ist pyrophor und nur unter Abso-
lutbedingungen beständig.

Die Hydrolyse von 2 unter feuchtem Stickstoff liefert, nach Neutralisation der Hydrolyseprodukte mit CO_2 und Extraktion mit Methanol, Phosphorsäuretriamid, was neben den analytischen Daten für die Formulierung als Azaphosphat spricht.

Beim Behandeln von 2 mit flüssigem Ammoniak geht Kaliumamid in Lösung. So wurde z.B. nach 15-maligem Auswaschen einer Probe mit je 20 ccm

flüssigem Ammoniak bei 0°C eine Zusammensetzung P:N:K=1:4.12:3.44, nach 35-maligem Auswaschen P:N:K=1:3.79:3.18 gefunden. Offensichtlich erfolgt eine partielle Solvolyse des Salzes mit gleichzeitiger Kondensation unter Ammoniakabspaltung zu Hexakaliumheptaazadiphosphat (3).

Eine von 2 angefertigte DEBYE-SCHERRER-Aufnahme zeigt keine Interferenzen von Kaliumamid. Es handelt sich daher bei 2 nicht um ein Gemisch von 3 mit KNH_2 .

Die bereits bei der Solvolyse des Kaliumsalzes zu beobachtende Neigung des Azaphosphations zur Kondensation tritt verstärkt in Erscheinung, wenn man 2 der Einwirkung von Ammonosäuren aussetzt. Der Versuch, durch Reaktion des Salzes mit starken Ammonosäuren die freie Azaphosphorsäure darzustellen, etwa nach

führt stets zu röntgenamorphen, hochpolymeren Kondensationsprodukten, die auch mit überschüs-

siger Ammonosäure nicht in Lösung gehen. Die Zusammensetzung dieser Produkte schwankt je nach Reaktionsbedingungen zwischen P:N=1:3 bis P:N=1:2. Die Kondensation scheint irreversibel zu sein. Es ist nicht möglich, aus den Kondensationsprodukten durch Reaktion mit überschüssigem Kaliumamid das Azaphosphat zurückzuerhalten.

Arbeitsvorschrift: Zur präparativen Darstellung von 2 werden 2,10 g (6,6 mmol) Iminotribenzylphosphoran (1) mit 2,00 g (36,4 mmol) KNH_2 in 40 ml flüss. NH_3 40 Stdn. auf 120°C erwärmt. Als Reaktionsgefäß dient ein Stahlautoklav mit Glaseinsatz. Nach Abdestillieren des NH_3 und des bei der Reaktion entstandenen Toluols wird das Reaktionsprodukt durch mehrmaliges Auswaschen mit je 30 ml flüss. NH_3 bei -70°C von überschüssigem KNH_2 befreit.

Analyse: $\text{PN}_4\text{H}_3\text{]} \text{K}_4 \cdot 1/2 \text{NH}_3$ (254,95)

Ber.: H 1,79 K 61,35 N 24,73 P 12,15,

Gef.: K 61,03 N 24,61 P 12,27.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Förderung dieser Arbeit durch eine Beihilfe.

¹ R. APPEL u. B. ROSS, Angew. Chem. **80**, 561 [1968].

² R. APPEL u. B. ROSS, Chem. Ber. **102**, 1020 [1969].

Schwingungsspektren und Kraftkonstanten von Kalium-hexafluoro-vanadaten

Vibrational Spectra and Force Constants of Potassium-hexafluoro-vanadates

ROBERT BECKER und WOLFGANG SAWODNY

Abteilung für Anorganische Chemie der Universität Ulm

(Z. Naturforsch. **28b**, 360-362 [1973];

eingegangen am 13. Dezember 1972/29. Januar 1973)

Vibrational spectra, force constants, symmetry

Vor kurzem sind Kraftkonstanten von Anionen des Typs MeF_6^{3-} beschrieben worden (Me = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe)¹. Die Valenz-Kraftkonstanten zeigen mit zunehmender Kernladung, gleichzeitiger Abnahme des Ionenradius und ansteigender Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) den erwarteten

Sonderdruckanforderungen an Dipl. Chem. R. BECKER, Universität Ulm, Abt. für Anorg. Chemie, D-7900 Ulm, Oberer Eselsberg.

Gang: Sie werden vom Scandium zum Chrom jeweils um ca. 10% größer.

Ergänzend dazu soll der Wechsel der Oxydationsstufe (der — bei gleichbleibender Kernladung — ebenfalls eine Änderung des Radius und der LFSE zur Folge hat) in bezug auf die Kraftkonstanten betrachtet werden. In den genannten Komplexen ist es nur dem Vanadin möglich, noch zwei weitere Oxydationsstufen anzunehmen: Man kennt die Anionen VF_6^{3-} , VF_6^{2-} und VF_6^{1-} . Es sind deshalb die K^+ -Salze dieser Ionen (zum größten Teil nach neuen Methoden) synthetisiert worden; die bisher lückenhaften Angaben über deren Schwingungsfrequenzen (IR und RAMAN)² sind vervollständigt und Kraftkonstanten nach einem modifizierten Valenzkraftmodell (MVFF)³ berechnet worden. Wir finden die Werte (lt. Tab. I).

Man erkennt den Einfluß der Oxydationsstufe: Vergrößert sie sich, so wird die Metall-Fluor-Bindung wesentlich fester (es wächst die Valenz-Kraftkonstante im Mittel jeweils um 40%), was sich so deuten läßt:

Das Zentralion vermindert die Polarität der Bindung mit steigender Ladung und dabei kleiner werdendem Radius, die Bindung wird kovalenter.