



R	R ¹	Fp (°C)	δ ³¹ P [a]	δ ¹ H [a]
	(2)			
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	121–123	–68,5	–3,60; –3,53
C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₁	184–185	–65,0	–3,60
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	178–179	–56,5	–3,55; –3,50
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	1/2–(CH ₂) ₅ –	108–111	–57,5	–3,67
C ₆ H ₅ S	C ₂ H ₅	145–147	–61,0	–3,48
	(3), X = J			
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	–	–63,0	–3,80; –3,78
C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₁	168–170 (Zers.)	–58,8	–3,79
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	124–126 (Zers.)	–50,0	–3,91; –3,84
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	1/2–(CH ₂) ₅ –	135–137 (Zers.)	–51,7	–3,90
C ₆ H ₅ S	C ₂ H ₅	112–114 (Zers.)	–66,0	–3,62

[a] Die chemischen Verschiebungen für ³¹P- bzw. ¹H-Signale sind in CH₂Cl₂ gegen H₃PO₄ bzw. TMS gemessen und in ppm, zu niedrigeren Feldstärken hin negativ, angegeben.

startet beim Abkühlen zu einem Kristallbrei. Das Produkt (2) wird abgesaugt und aus wenig Benzol umkristallisiert. – Das feste Dicyclohexyl-cyanamid wird in der stöchiometrischen Menge in Dioxan als Lösungsmittel umgesetzt.

Eingegangen am 13. August 1968 [Z 862]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[*] Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. N. Schindler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

- [1] 26. Mitteilung über Phosphazene. – 25. Mitteilung: *U. Klement u. A. Schmidpeter*, Z. Naturforsch. 23b (1968), im Druck.
[2] *A. Schmidpeter u. C. Weingand*, Z. Naturforsch., im Druck.
[3] *E. Fluck u. H. Binder*, Z. anorg. allg. Chem. 354, 113 (1967).
[4] *P. Eitner*, Chem. Ber. 26, 2833 (1893).
[5] *A. Schmidpeter, H. Brecht u. H. Groeger*, Chem. Ber. 100, 3063 (1967).

Pb(H₂PO₄)₄ · (C₆H₅)₃PO, durch Triphenylphosphinoxid stabilisiertes Blei(IV)-tetrakis(dihydrogenphosphat)

Von F. Huber und M. S. A. El-Meligy[*]

Binäre Blei(IV)-phosphate sind bisher unbekannt. Frühere Versuche zur Darstellung derartiger Verbindungen scheiterten nach unseren Ergebnissen an unzureichenden Bedingungen und ergaben nur undefinierte Produkte mit erheblichem Pb^{II}-Anteil^[1] oder komplexe Blei(IV)-phosphat-Verbindungen^[2] (die Möglichkeit des Auftretens phosphathaltiger Blei(IV)-Derivate in komplexer Form wurde schon von Bode und Voss^[3] erwogen). Unsere Bemühungen, Blei(IV)-phosphate durch Umsetzung von Pb(OCOCH₃)₄ oder PbO₂ mit Phosphorsäure verschiedener Konzentration zu gewinnen, führten schließlich zu Phosphatblei(IV)-säuren, z. B. H₂[Pb(H₂PO₄)₆], in denen das Zentralatom die Mindestkoordinationszahl 6 hat^[4].

Wir haben nun versucht, Blei(IV)-phosphate durch neutrale Elektronendonoren – wie (C₆H₅)₃PO – zu stabilisieren, und

zwar einerseits dadurch, daß wir binäre Blei(IV)-phosphate im Augenblick ihrer Entstehung bei den oben erwähnten Reaktionen durch simultane Komplexbildung mit dem Donor abzufangen trachteten und andererseits durch Anionenaustausch in Blei(IV)-Koordinationsverbindungen. Der erste Weg führte zu keinem Erfolg, weil beim Lösen von Blei(IV)-Verbindungen in Phosphorsäure sofort Komplexbildung mit H₃PO₄ zu recht stabilen, über Wasserstoffbrücken assoziierten Blei(IV)-säuren (formal: H₂[PbX₄(H₂PO₄)₂]) stattfindet und erst anschließend in langsamerer Reaktion Ligandenaustausch. Der zweite Weg erwies sich hingegen als gangbar:

Beim Eintragen von 11,1 g Pb(OCOCH₃)₄ in eine Lösung von 13 g (C₆H₅)₃PO in 100 ml wasserfreiem Benzol fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der sich bei Zugabe von 9,3 g wasserfreier Phosphorsäure bei Raumtemperatur langsam entfärbt. Nach dreistündigem Rühren bei 50 °C wird der Niederschlag unter vermindertem Druck abfiltriert und getrocknet. Die Ergebnisse der Elementaranalyse entsprechen der Zusammensetzung Pb(H₂PO₄)₄ · (C₆H₅)₃PO (Oxidationswert 99 %).

Das weiße, kristalline, nur in Methanol geringfügig, in anderen Lösungsmitteln nicht lösliche Produkt, das gegen Luftfeuchtigkeit erstaunlich unempfindlich ist, in kaltem Wasser nur langsam, rasch jedoch in heißem Wasser unter PbO₂-Abscheidung hydrolysiert wird, zersetzt sich im Vakuum oberhalb 140 °C. Thermogravimetrisch wurde gefunden, daß zunächst quantitativ (C₆H₅)₃PO abgespalten wird; der donorfreie Rückstand, vermutlich Pb(H₂PO₄)₄, zerfällt anschließend sofort, wobei Blei(II)-phosphate gebildet werden.

Das Zersetzungsverhalten zeigt die Bedeutung des Donors für die Stabilisierung der Oxidationsstufe +4 des Zentralatoms; unmittelbar nach Abspaltung von (C₆H₅)₃PO erfolgt unter Sauerstoffabspaltung der Oxidationsstufenwechsel Pb^{IV} → Pb^{II}.

Der nach Zugabe von (C₆H₅)₃PO aus benzolischen Pb(OCOCH₃)₄-Lösungen ausfallende gelbe Niederschlag zersetzte sich beim Versuch, ihn zu isolieren. Aus dem analytisch bestimmten Atomverhältnis Pb:P = 1,00:0,93 und dem Ligandenaustausch mit H₃PO₄ zu Pb(H₂PO₄)₄ · (C₆H₅)₃PO läßt sich jedoch ableiten, daß es sich bei dem gelben Primärprodukt um das bisher ebenfalls noch nicht beschriebene 1:1-Addukt Pb(OCOCH₃)₄ · (C₆H₅)₃PO handelt.

Eingegangen am 23. Juli 1968 [Z 883]

[*] Priv.-Doz. Dr. F. Huber und Dipl.-Chem. M. S. A. El-Meligy
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule
51 Aachen, Professor-Pirlet-Straße 1

- [1] *A. Hutchinson u. W. Pollard*, J. chem. Soc. (London) 69, 212 (1896).
[2] *K. Elbs u. R. Nübling*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 9, 776 (1903).
[3] *H. Bode u. E. Voss*, Electrochim. Acta 6, 11 (1962).
[4] *F. Huber u. M. S. A. El-Meligy*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Dikalium-hexaamidoplumbat(IV)^[**]

Von O. Schmitz-Du Mont und W. Jansen[*]

Die einzige bisher bekannt gewordene rein anorganische Blei(IV)-Stickstoff-Verbindung wurde von Schwarz et al.^[1] durch Ammonolyse von PbCl₄ in flüssigem NH₃ erhalten. Für das noch Chlor enthaltende Produkt wurde die empirische Formel Pb₅N₆Cl₄ angegeben; über seine Struktur ist nichts bekannt. Bei der Ammonolyse von Pb(C₆H₅)₄ in flüssigem NH₃ in Gegenwart von KNH₂ erhielten wir als Nebenprodukt eine schwarze, unlösliche Pb^{IV}-Verbindung, die so explosiv war, daß sie nicht isoliert werden konnte^[2]. Das Hauptprodukt der Umsetzung war K[Pb(NH₂)₃] (1), das im Verlaufe einer Redoxreaktion unter N₂-Entwicklung entstand. Wir nahmen an, daß die vollständige Ammonolyse von Pb(C₆H₅)₄ zunächst zu Dikalium-hexaamidoplumbat(IV), K₂[Pb(NH₂)₆] (2), führt, das bei 20 °C nicht beständig ist