

Das Schwingungsspektrum von Li_5ReO_6

Kurze Mitteilung

Von

Enrique J. Baran

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata, Argentinien

(Eingegangen am 14. April 1977)

The Vibrational Spectrum of Li_5ReO_6

The infrared and laser-Raman spectra of crystalline Li_5ReO_6 are reported and discussed and some comparisons with other lithium hexaoxometallates are made.

Kristallographische Daten und IR-Spektrum von Li_5ReO_6 wurden vor einiger Zeit von *Hauck*^{1, 2} ermittelt. Da über die Schwingungseigenschaften des ReO_6^{5-} -Ions noch sehr wenig bekannt ist (vgl. z. B. ³⁻⁵) erschien es angebracht, das gesamte Schwingungsspektrum (IR und Raman) dieser Verbindung zu untersuchen. Diese Messungen erschienen weiterhin von Interesse, da sich hier nochmals die vor kurzem gesammelte Erfahrung bei der spektroskopischen Analyse von $\text{Ba}_5(\text{ReO}_6)_2$ ⁵ anwenden ließ, und da weiterhin auch ein Vergleich mit früher erhaltenen Raman-Daten verwandter Verbindungen⁶ möglich wäre.

Li_5ReO_6 kristallisiert hexagonal-rhomboedrisch in der Raumgruppe $P 3_1 12 - D_3^3$ mit drei Formeleinheiten in der Elementarzelle (vgl. z. B. ⁷). An Hand dieser Information läßt sich feststellen, daß die Symmetrie der ReO_6^{5-} -Gruppen, welche als „freies“ Ion der Punktgruppe O_h angehören, im Kristallgitter erniedrigt wird. Die Lage-Symmetrie ist in diesem Falle C_2 , und somit ist zu erwarten, daß alle Entartungen und Aktivitätsverbote aufgehoben werden.

Aus Tab. 1 sind die gemessenen IR- und Raman-Daten zu entnehmen. Die Zuordnung wurde für die bei O_h -Symmetrie vorkommenden Rassen durchgeführt, und es wurden die gleichen Zuordnungskriterien wie beim $\text{Ba}_5(\text{ReO}_6)_2$ (vgl. ⁵) angewandt.

Die IR-Banden liegen fast im gleichen Bereich, der bereits früher angegeben wurde², sie zeigen aber deutliche Aufspaltungsanzeichen.

Für $\nu_6(F_{2u})$, welche im „isolierten“ Oktaeder sowohl Raman- wie auch IR-inaktiv ist, konnten auch im Kristall keine Anzeichen gefunden werden. Nach der bekannten Gleichung $\nu_6 = \nu_5/\sqrt{2}$ (vgl. ⁸) müßte diese Schwingung bei etwa 350 cm^{-1} auftreten.

Die Tatsache, daß sich keine der dreifach entarteten Schwingungen, ν_3 , ν_4 und ν_5 , deutlich in ihre Komponenten aufspaltet, zusammen mit der Erhaltung des Alternativverbots, deutet darauf hin, daß im

Tabelle 1. *Schwingungsspektrum von Li₅ReO₆*

Frequenzen (cm^{-1})		Zuordnung
IR	Raman	
—	797 vs	$\nu_1(A_{1g})$
—	645 m } 625 m }	$\nu_2(E_g)$
665 sh } 620 vs }	—	$\nu_3(F_{1u})$
455 vs } 420 sh }	—	$\nu_4(F_{1u})$
—	508 m } 482 m }	$\nu_5(F_{2g})$

vs = sehr stark, m = mittelstark, sh = Schulter.

vorliegenden Fall die Störung der Oktaedersymmetrie nicht sehr stark ist und die „Site-Symmetrie“-Regeln nur teilweise erfüllt werden. Da aber einige der Schwingungen sehr nahe liegen (z. B. ν_2 mit ν_3 und ν_4 mit ν_5), ist es immerhin möglich, daß sich einige Banden zufällig überlappen und somit vermißt werden.

Ein Vergleich der Daten aus Tab. 1 mit den bei $\text{Ba}_5(\text{ReO}_6)_2$ gemessenen Werten⁵ zeigt eine ziemlich gute Übereinstimmung. Nur die ν_2 -Schwingung liegt im vorliegenden Fall bedeutend höher.

Im allgemeinen erscheint auch das von Li_5ReO_6 erhaltene Raman-Spektrum viel deutlicher und ausgeprägter als diejenigen anderer Lithium-Hexaoxometallate, welche wir bereits früher gemessen haben⁶, und es unterscheiden sich auch die zwei IR-Banden hier viel deutlicher. Dies bedeutet, daß beim Li_5ReO_6 die „ ReO_6 -Oktaeder“ wahrscheinlich wirklich noch als „isolierte“ Einheiten zu betrachten sind, während dies bei den meisten der anderen Verbindungen anscheinend nicht mehr der Fall ist. Diese Tatsache ist sicherlich durch die höhere Ladung des Zentralatoms im Falle vom ReO_6^{5-} gegenüber den anderen Species bedingt. Auch die nach einem ganz einfachen Gleichungssystem⁶ berechnete Kraftkonstante der Re—O-Bindung

liegt mit $3,75 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ deutlich höher als die der meisten früher gemessenen Verbindungen. Der Wert dieser Kraftkonstante spricht auch noch für das Vorhandensein eines, wenn auch geringen, π -Anteils bei dieser Metall—Sauerstoff-Bindung (vgl. auch ⁹).

Experimenteller Teil

Li_5ReO_6 wurde durch mehrstdg. Glühen eines $\text{LiCO}_3/\text{LiReO}_4$ -Gemisches bei 630°C im Sauerstoffstrom dargestellt¹⁰. Die Reinheit der Proben wurde analytisch und spektroskopisch nachgewiesen. Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen der Festkörper mit einem Perkin-Elmer 457-Spektralphotometer erhalten. Die Messung der Raman-Spektren erfolgte an einem Gerät der Fa. Coderg mit Anwendung eines He/Ne-Lasers.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt.

Literatur

- ¹ J. Hauck, Z. Naturforsch. **23 b**, 1603 (1968).
- ² J. Hauck, Z. Naturforsch. **24 b**, 645 (1969).
- ³ K. H. Schmidt und A. Müller, Coord. Chem. Rev. **14**, 115 (1974).
- ⁴ A. Müller, E. J. Baran und R. O. Carter, Struct. Bonding **26**, 81 (1976).
- ⁵ E. J. Baran, Mh. Chem. **107**, 1327 (1976).
- ⁶ A. Müller, E. J. Baran und J. Hauck, Spectrochim. Acta **31 A**, 801 (1975).
- ⁷ W. Sievert, Dissertation, Universität Dortmund, 1974.
- ⁸ P. Labonville, J. R. Ferraro, M. C. Wall und L. J. Basile, Coord. Chem. Rev. **7**, 257 (1972).
- ⁹ E. J. Baran, Mh. Chem. **107**, 241 (1976).
- ¹⁰ R. Scholder und K. L. Huppert, Z. anorg. allg. Chem. **334**, 209 (1964).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. E. J. Baran
Facultad de Ciencias Exactas
Calle 47 esq. 115
ARG-1900 La Plata
Argentinien