

Zur Berechnung der Kraftkonstanten für TeO_6 , WO_6 und ReO_6 der Lithiumhexaaxometallate(VI)

J. HAUCK und A. FADINI

Institut für anorganische Chemie der Universität
Frankfurt am Main

bzw. Rektorat der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 25 b, 422 [1970]; eingegangen am 31. Januar 1970)

In einer früheren Untersuchung¹ der IR-Spektren verschiedener Lithiumhexaaxometallate war eine vereinfachte Berechnung für die Kraftkonstanten f_{XO} der oktaedrischen XO_6 -Gruppen vorgenommen worden, indem aus der Lage von ν_3 näherungsweise nach dem Zweimassenmodell f_{XO} entsprechend der Gleichung $f_{XO} = 0,589 \mu_{XO} (\nu/1000)^2$ berechnet wurde. Bei weiterer Untersuchung der Lithiumhexaaxometallate wurden nun drei Verbindungen, nämlich Li_6WO_6 , $\alpha\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ und Li_6TeO_6 gefunden, wo neben den IR-aktiven Banden ν_3 und ν_4 auch schwächere Banden auftreten, die auf Grund eines Vergleichs mit anderen XY_6 -Verbindungen ν_1 , ν_2 und ν_5 zugeordnet wurden. Da bei Li_6WO_6 und dem isotypen $\alpha\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ sowie bei Li_6TeO_6 die site-Symmetrie wesentlich erniedrigt ist, dürfte das Auftreten der schwächeren Banden auf das Kristallfeld zurückzuführen sein. Die Schwingungsfrequenzen der XO_6 -Gruppe lassen sich nach den Symmetrierassen von O_h gemäß $\Gamma = A_{1g} + E_g + 2F_{1u} + F_{2g} + F_{2u}$ klassifizieren.

	$\nu_1(A_{1g})$	$\nu_2(E_g)$	$\nu_3(F_{1u})$	$\nu_4(F_{1u})$	$\nu_5(F_{2g})$	$\nu(\text{LiO})$
	[cm^{-1}]					
Li_6TeO_6	700	540	640	470	355	470
Li_6WO_6	740	450	620	425	360	485
$\alpha\text{-Li}_6\text{ReO}_6$	680	505	620	425	360	465

Auf Grund dieser zusätzlichen Informationen ist eine genauere Berechnung der Kraftkonstanten nach der

G	F	F(TeO_6)	F(WO_6)	F(ReO_6)
A_{1g} $G_{11} = \mu_Y$	$F_{11} = f_r + 4f_{rr} + f'_{rr}$	4,62	5,16	4,36
E_g $G_{22} = \mu_Y$	$F_{22} = f_r - 2f_{rr} + f'_{rr}$	2,75	1,91	2,40
F_{1u} $G_{33} = \mu_Y + 2\mu_X$	$F_{33} = f_r - f'_{rr}$	2,94	3,00	3,01
	$G_{34} = -4\mu_X/r$	0,08	0,03	0,03
	$F_{34} = 2rf_{ra}$	0,78	0,67	0,67
	$G_{44} = 2(\mu_Y + 4\mu_X)/r^2$	0,30	0,31	0,31
F_{2g} $G_{55} = 4\mu_Y/r^2$	$F_{55} = r^2(f_a - 2f'_{aa})$	(0,35)	(0,35)	(0,35)
F_{2u} $G_{66} = 2\mu_Y/r^2$	$F_{66} = r^2(f_a - 2f'_{aa})$			

Tab. 1. F- und G-Werte für TeO_6 , WO_6 und ReO_6 der Lithiumhexaaxometallate(VI).

Wilson'schen FG-Matrix-Methode möglich. Im allgemeinen Valenzkraftfeld hat G , die inverse Matrix der kinetischen Energie, und F , die Matrix der potentiellen Energie, für oktaedrisches XY_6 die in Tab. 1 angegebenen Werte^{2,3}, wobei sich r hier vollständig heraushebt.

Die Kraftkonstanten für A_{1g} , E_g und F_{2g} können direkt aus den gefundenen Werten für ν_1 , ν_2 und ν_5 berechnet werden, während für F_{2u} keine Meßwerte zur Verfügung stehen, da ν_6 IR- und Raman-inaktiv ist (durch Vergleich mit anderen XY_6 -Verbindungen, wo ν_6 aus Oberschwingungen ermittelt werden konnte, wurde ν_6 zu 270 cm^{-1} abgeschätzt). Für F_{1u} wurde eine Berechnung nach dem Kopplungsstufenverfahren⁴⁻⁶ ausgeführt, das bei einer zu geringen Anzahl von Bestimmungsgleichungen zu extremalen Kraftkonstanten führt. Als Ausgangswerte wurden jeweils die Werte für eine ungekoppelte Schwingung genommen.

Aus der F -Matrix ergaben sich unter Zugrundelegung der Molekülsymmetrie folgende Kraftkonstanten (bez. f_{rr} vgl. l. c.⁷):

	f_r	f_{rr}	f'_{rr}	f_{ra}	f_a	f_{aa}	f'_{aa}
	[$\text{mdyn}/\text{Å}$]						
Li_6TeO_6	3,16	0,31	0,22	0,04	$\approx 0,5$	$\approx 0,1$	$\approx 0,1$
Li_6WO_6	3,00	0,54	0,00	0,01	$\approx 0,5$	$\approx 0,1$	$\approx 0,1$
$\alpha\text{-Li}_6\text{ReO}_6$	3,03	0,33	0,02	0,01	$\approx 0,5$	$\approx 0,1$	$\approx 0,1$

Nach dem Zweimassenmodell wurden aus der Lage von ν_3 die Kraftkonstanten $f'_{\text{TeO}} = 3,43$, $f'_{\text{WO}} = 3,33$ und $f'_{\text{ReO}} = 3,33 \text{ mdyn}/\text{Å}$, d. h. etwas höhere Werte erhalten. Da nun ν_3 infolge der geringen Kopplung eine charakteristische Schwingung ist, bei deren Verschiebung sich die Kraftkonstante ändern sollte, dürfte nach wie vor gelten: $f_r = c \mu_{XO} (\nu/1000)^2$, wobei jedoch entsprechend der genaueren Berechnung ein kleinerer Wert von c , nämlich 0,54 eine bessere Näherung als das Zweimassenmodell für die Hexaaxometallate ergeben sollte, bei denen keine zusätzlichen Informationen bekannt sind.

¹ J. HAUCK, Z. Naturforsch. 24 b, 645 [1969].

² K. NAKAMOTO, Infrared spectra of inorganic and coordination compounds, John Wiley, New York, London 1963, S. 267.

³ Da bei der Kopplung die Masse des Zentralatoms wirken muß, ist für $G_{34}(F_{1u})$ zu schreiben $G_{34} = -4\mu_X/r$.

⁴ A. FADINI, Z. angew. Math. Mech. 44, 506 [1964].

⁵ A. FADINI, Z. angew. Math. Mech. 45, T29 [1965].

⁶ A. FADINI, Dissertation, T.H. Stuttgart 1967.

⁷ Die Kopplungskraftkonstante f_{rr} kann aus $F_{11}(A_{1g})$ und $F_{22}(E_g)$ exakt ermittelt werden (vgl. l. c.⁶, S. 54). Sie kann als Vergleichsmaßstab für die übrigen Kopplungskraftkonstanten verwendet werden.