

## NOTIZEN

Spektroskopische Untersuchungen in der  
Festkörperchemie, III \*

**<sup>7</sup>Li-Kernquadrupolkopplungskonstanten  
beim Lithiummetavanadat**

P. K. BURKERT und H. P. FRITZ

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen  
Hochschule München

(Z. Naturforsch. **25 b**, 1053 [1970]; eingegangen am 3. Juli 1970)

Im Laufe unserer Breitlinien-KMR-Untersuchungen von kleineren Li-Quadrupolkopplungskonstanten wurde das <sup>7</sup>Li-Spektrum des Lithiummetavanadats LiVO<sub>3</sub> aufgenommen. Das Spektrum zeigt symmetrisch zum <sup>7</sup>Li-Zentralsignal  $m = (+1/2, -1/2)$  je zwei weitere Signale wesentlich geringerer Intensität, deren Frequenzkanten nach mehrtägigem Speichern (Varian Time Averaging Computer C-1024) bei  $\nu = \nu_{\text{Li}} \pm 21,5$  [kHz] bzw.  $\nu = \nu_{\text{Li}} \pm 41,5$  [kHz] lokalisiert werden konnten. Wegen der Kleinheit der Kopplungskonstanten für das erste Satellitenpaar und der notwendigen langen Speicherzeit, mußte die Sendefrequenz von 7000,00 [kHz] der variablen Frequenzeinheit RF-Unit V 4210 A des Varian Breitlinien-KMR-Geräts VF 16 stabilisiert werden. Dies gelang durch eine Synchronisation des Senders mit einer Schomandl-Frequenzdekade ND 30 M, die die gewünschten Sendefrequenzen mit 0,1 [Hz] Genauigkeit und der notwendigen hohen Langzeitstabilität liefert.

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß man mit sehr kleiner Magnetfeld-Modulationsamplitude arbeiten kann, wodurch die inneren Satelliten im starken Anstieg des <sup>7</sup>Li-Zentralsignals überhaupt erst aufgelöst werden können.

\* I. Mitt.: P. K. BURKERT u. H. P. FRITZ, Z. Naturforsch. **23 b**, 1312 [1968]; II. Mitt.: P. K. BURKERT u. H. P. FRITZ, Z. Naturforsch. **24 b**, 253 [1969].

<sup>1</sup> D. G. WICKHAM, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 1939 [19665].

Aus der Form und den Intensitätsverhältnissen läßt sich aus den zwei Paaren von Satelliten auf zwei Quadrupolkopplungskonstanten, also zwei nichtäquivalente Li-Plätze mit verschiedenen elektrischen Feldgradienten schließen. Das Gitter ist aus über Ecken verknüpfte Ketten von VO<sub>4</sub>-Tetraedern aufgebaut<sup>1</sup>, die durch die Li<sup>+</sup>-Ionen zusammengehalten werden. Die sich aus den inneren Satelliten ergebende <sup>7</sup>Li-Quadrupolkopplungskonstante von  $|e q Q|_1 = (86 \pm 3)$  [kHz] zeigt, daß eine Gruppe von Li<sup>+</sup>-Ionen auf offensichtlich nicht streng oktaedrischen Gitterplätzen liegt mit im wesentlichen ionischer Bindung. Wegen der vermuteten nahezu oktaedrischen Umgebung und dem Fehlen von Schulter-signalen im <sup>7</sup>Li-KMR-Breitlinienspektrum ist der Asymmetrieparameter  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} = 0$  angenommen.

Unter der von der Linienfunktion gestützten Annahme, daß näherungsweise  $0 \leq \eta < 0,2$  auch für das zweite Satellitenpaar gilt, ergibt sich für die zweite Quadrupolkopplungskonstante  $|e q Q|_2$  folgende Relation:  $(208 \pm 3)$  [kHz]  $> |e q Q|_2 \geq (166 \pm 3)$  [kHz]. Diese Li-Atome sind demnach wesentlich stärker kovalent gebunden, wenngleich die Größenordnung der Quadrupolkopplungskonstante noch auf einen ionischen Bindungsanteil hindeutet. Da sich für ein einzelnes *p*-Elektron des <sup>7</sup>Li für die Quadrupolkopplungskonstante  $|e q Q|_p$  aus dem entsprechenden elektrischen Feldgradienten<sup>2</sup>  $q = -0,21 \cdot 20^{24}$  [cm<sup>-3</sup>] unter Berücksichtigung des Sternheimer-Abschirmungskoeffizienten<sup>2,3</sup>  $\gamma_\infty = +0,256$  ein Wert von  $|e q Q|_p = 422$  [kHz] ergibt<sup>4</sup>, dürfte für die zweite Gruppe der Li-Atome mit der Kopplungskonstante  $|e q Q|_2$  demnach eine *sp*-Hybridisierung vorliegen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, danken wir für die Bereitstellung des Breitlinien-NMR-Spektrometers sowie von Sachmitteln.

<sup>2</sup> T. P. DAS u. E. L. HAHN, Solid State Physics, Suppl. **1**, Academic Press Inc., New York 1958.

<sup>3</sup> R. M. STERNHEIMER, Physic. Rev. **159**, 266 [1967].

<sup>4</sup> P. K. BURKERT, Dr.-Arbeit, T.H. München, 1969.