

Die IR-Spektren der Hexaoxoplatinate(IV) und -rhenate(VII)

The infrared spectra of the hexaoxoplatinates(IV) and -rhenates(VII)

JÜRGEN HAUCK

Institut für anorganische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Z. Naturforsch. 25 b, 468—471 [1970]; eingegangen am 31. Januar 1970)

Several oxoplatinates(IV) and -rhenates(VII) with isolated PtO_6 or ReO_6 octahedra respectively surrounded by lithium, sodium, magnesium, calcium, strontium and barium atoms were prepared. From infrared spectra (KBr pellet technique) force constants were calculated. The values varied, depending on an inductive field effect caused by the alkaline and alkaline earth atoms, which increased in the following order: $\text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca} \approx \text{Li} \ll \text{Mg}$. By means of bond order it can be predicted that for central atoms with d^0 or d^{10} configuration and with an oxidation state lower than six only such hexaoxometallates will be formed in which the alkaline or alkaline earth atoms intensify the force constant by a strong inductive effect. PtO_6 requires an additional force which lowers the symmetry of PtO_6 and stabilizes the hexaoxoplatinates(IV).

In einer vorhergehenden Arbeit¹ wurden die IR-Spektren der Hexaoxowolframate(VI) untersucht und hierbei für verschiedene Alkali- und Erdalkali-Verbindungen eine wesentliche Änderung der Bandenlagen festgestellt. Dies konnte auf einen induktiven Effekt der die oktaedrischen WO_6 -Gruppen umgebenden Alkali- oder Erdalkaliatome zurückgeführt werden. Interessant war nun zu untersuchen, welche Veränderungen sich ergeben, wenn das Zentralatom eine andere Wertigkeitsstufe hat, um herauszufinden, ob ein Zusammenhang zwischen der Existenz von Hexaoxo-Verbindungen und dem Bindungscharakter besteht. Hierzu wurden die Hexaoxoplatinate(IV) sowie die Hexaoxorhenate(VII) näher untersucht. Mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 521 wurden die Festkörper-IR-Spektren (KBr-Preßtechnik) aufgenommen und die Banden nach den Symmetrierassen von O_h gemäß $T = A_{1g} + E_g + 2F_{1u} + F_{2g} + F_{2u}$ klassifiziert und zugeordnet. Aus der Lage der IR-aktiven Valenzschwingung $\nu_3(F_{1u})$ wurden die Kraftkonstanten entsprechend der folgenden Gleichung berechnet, was auf Grund der geringen Kopplung bei Schweratomen eine gute Näherung darstellen dürfte².

$$f_{x0} = 0,54 \mu_{xO} (\nu/1000)^2 m \text{ dyn}/\text{Å}.$$

Zu den Hexaoxoplatinaten(IV)

Bei mehrstündigem Tempern von LiOH bzw. Erdalkalicarbonaten mit Platinmohr im trockenen Sauer-

stoffstrom erhält man die Hexaoxoplatinate Li_8PtO_6 ^{3, 4}, $\text{Mg}_3\text{Li}_2\text{PtO}_6$ ⁵, Ca_4PtO_6 ⁶, Sr_4PtO_6 ⁷ und Ba_4PtO_6 ³. Vom vierwertigen Zinn hingegen, das in vielen ternären Oxiden zu den Platinaten(IV) isotype Stannate(IV) bildet, kann durch Erhitzen von SnO_2 und LiOH bzw. den Erdalkalicarbonaten nur ein isotypes Li_8SnO_6 und $\text{Mg}_3\text{Li}_2\text{SnO}_6$ erhalten werden. Da vermutet werden kann, daß dies auf den Bindungscharakter zurückzuführen ist, schien es interessant, an Hand von IR-Spektren die PtO- im Vergleich zur SnO-Bindung näher zu untersuchen. Eine Zuordnung der Banden erfolgte entsprechend der Tab. 1, wobei mit den IR-Spektren des Li_8SnO_6 und $\text{Mg}_3\text{Li}_2\text{SnO}_6$ verglichen wurde. $\nu_1(A_{1g})$ dürfte jeweils von der breiten asymmetrischen $\nu_3(F_{1u})$ -Bande überdeckt werden. Die Erdalkaliplatinate weisen bei ca. 310 cm^{-1} schwache Banden auf, die wegen der hier zu besprechenden besonderen Eigenart des PtO_6 möglicherweise $\nu_6(F_{2u})$ zuzuordnen sind.

Für eine Besonderheit der PtO- gegenüber der SnO-Bindung ergeben sich nun mehrere Hinweise aus den IR-Spektren. Einerseits treten im Li_8PtO_6 und $\text{Mg}_3\text{Li}_2\text{PtO}_6$ neben den IR-aktiven Schwingungen der Symmetrie O_h ν_3 und ν_4 auch die ν_2 -Banden auf, die in keiner Verbindung des Typs Li_8XO_6 oder $\text{Mg}_3\text{Li}_2\text{XO}_6$ mit X im d^0 - oder d^{10} -Zustand beobachtet worden waren. Zum anderen weisen auch die Spektren der Erdalkali-Verbindungen diese Bande auf, so daß anzunehmen ist, daß die Symmetrie der

¹ J. HAUCK, Z. Naturforsch. 25 b, 224 [1970].

² J. HAUCK u. A. FADINI, Z. Naturforsch. 25 b, 422 [1970].

³ R. SOLDNER, Dissertation, Karlsruhe 1961.

⁴ J. HAUCK, Z. Naturforsch. 24 b, 1067 [1969].

⁵ J. HAUCK, Z. Naturforsch. 25 b, 109 [1970].

⁶ E. LUPPRICH, Institut für anorganische Chemie, Frankfurt, private Mitteilung.

⁷ J. J. RANDALL u. L. KATZ, Acta crystallogr. [Copenhagen] 12, 519 [1959]; J. J. RANDALL u. R. WARD, J. Amer. chem. Soc. 81, 2629 [1959].

	ν_2 (E _g)	ν_3 (F _{1u})	ν_4 (F _{1u}) [cm ⁻¹]	ν_5 (F _{2g})	ν_6 (F _{2u})	f [mdyn/Å]
Mg ₃ Li ₂ PtO ₆	535	585	450			2,73
Mg ₃ Li ₂ SnO ₆		560	450			2,39
Li ₈ PtO ₆	535	575	475	410		2,64
Li ₈ SnO ₆		550	460			2,30
Ca ₄ PtO ₆	530	575	425	345	318	2,64
Sr ₄ PtO ₆	475	520	410	342	315	2,16
Ba ₄ PtO ₆	434	470	371	321	300	1,76

Tab. 1. Festkörper-IR-Spektren der Hexaoxoplatinate(IV).

PtO₆-Gruppen jeweils erniedrigt ist und daß dies durch eine Besonderheit der PtO-Bindung bewirkt wird. Eine weitere Eigenart ist, daß die im ungestörten Oktaeder IR-aktive ν_2 -Bande, verglichen mit der ν_3 -Bande recht stark ist und von Mg₃Li₂PtO₆ zu Li₈PtO₆, Ca₄PtO₆, Sr₄PtO₆ und Ba₄PtO₆ intensiver wird.

Ein besonderes Verhalten des Pt^{IV} wurde nun bereits beim Vergleich von PtF₆²⁺ mit PtCl₆²⁺ und PtBr₆²⁺ aufgezeigt^{8,9}. Hier wurden in den Raman-Spektren von PtCl₆²⁺ und PtBr₆²⁺ besonders starke ν_2 -Banden erhalten, während bei PtF₆²⁺ „normale“ Spektren beobachtet wurden. Eine Erklärung hierzu war, daß die sechs „nicht bindenden“ d-Elektronen des Pt^{IV} sich an der Bindung beteiligen, indem bei PtCl₆²⁺ und PtBr₆²⁺ d_π-d_π-Bindungen angenommen wurden, die bei PtF₆²⁺ nicht möglich sind⁹.

Für PtO₆⁸⁺ kann nun vermutet werden, daß die gegenüber d⁰ sechs zusätzlichen Elektronen des Pt^{IV} eine zusätzliche Bindung bilden, die die Symmetrie des PtO₆-Oktaeders erniedrigt. Jedenfalls deutet die gelbe Farbe des Mg₃Li₂PtO₆ und Li₈PtO₆ darauf hin, daß diese Elektronen einen niedrigeren Zustand im MO-Diagramm besetzen (vgl. l. c.¹⁰). Mit der Annahme einer zusätzlichen Bindung kann dann auch erklärt werden, daß Pt^{IV} mit den weniger stark polarisierenden Erdalkalimetallen noch Hexaoxo-Verbindungen bilden kann, während von Sn^{IV}, das eine d¹⁰-Konfiguration hat, keine Erdalkalihexaoxostanate bekannt sind.

⁸ L. A. WOODWARD u. J. A. CREIGHTON, Spectrochim. Acta [London] **17**, 594 [1961].

⁹ L. A. WOODWARD u. M. J. WARE, Spectrochim. Acta [London] **19**, 775 [1962].

¹⁰ J. HAUCK, Z. Naturforsch. **24b**, 1349 [1969].

¹¹ J. M. LONGO, L. KATZ u. R. WARD, Inorg. Chem. **4**, 235 [1965].

Zu den Hexaoxorhenaten(VII)

Feinverteiltes Rheniummetall wird bei Anwesenheit leicht zersetzbarer Alkali- oder Erdalkali-Verbindungen beim Erhitzen in trockener Luft zu Hexaoxorhenaten(VII) oxidiert. Je nach der Zusammensetzung der Ausgangsmischung werden dabei die isotypen Verbindungen Ba₅(ReO₆)₂, Sr₅(ReO₆)₂, Ca₅(ReO₆)₂ und Sr₄Ca(ReO₆)₂ (Achtschichtenstruktur)¹¹, die Verbindungen Ba₄Mg(ReO₆)₂, Ba₄Ca(ReO₆)₂, Sr₄Mg(ReO₆)₂ (Zwölfchichtenstruktur)¹¹, Ba₂LiReO₆ und Ba₂NaReO₆ ((NH₄)₃FeF₆-Struktur)¹² sowie Na₅ReO₆ (Darstellung besser aus NaReO₄ und Na₂O) und Li₅ReO₆ (Li₅ReO₆-Struktur)¹³ gebildet. In allen Verbindungen liegen isolierte ReO₆-Oktaeder vor, was durch die Festkörper-IR-Spektren bestätigt wird. Im Bereich zwischen 300 und 700 cm⁻¹ wurden jeweils zwei starke Banden gemessen, die den IR-erlaubten Schwingungen ν_3 (F_{1u}) = ν (ReO) und ν_4 (F_{1u}) = δ (ReO) zugeordnet werden können^{14,15}. Außerdem wurden z. T. noch schwächere Banden gefunden, die durch das Kristallfeld aktiviert sein dürften. Tab. 2 gibt die Lage und Zuordnung der Banden sowie die Kraftkonstanten wieder. Ein Vergleich dieser Werte zeigt, daß in den Verbindungen mit Zwölfchichtenstruktur die ReO-Bindung insgesamt stärker ist als in der Achtschichtenstruktur, wie sich z. B. aus der Reihe Ca₅(ReO₆)₂, Sr₄Ca(ReO₆)₂ und Ba₄Ca(ReO₆)₂ entnehmen läßt.

Vergleich der Kraftkonstanten und Bindungsgrade

Für vergleichbare Verbindungen ergibt sich bei den Hexaoxoplatinaten(IV) und -rhenaten(VII)

¹² A. W. SLEIGHT u. R. WARD, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1088 [1961].

¹³ J. HAUCK, Z. Naturforsch. **24b**, 1064 [1969].

¹⁴ E. J. BARAN u. A. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **368**, 168 [1969].

¹⁵ J. HAUCK, Z. Naturforsch. **24b**, 645 [1969].

	ν_1 (A _{1g})	ν_2 (E _g)	ν_3 (F _{1u}) [cm ⁻¹]	ν_4 (F _{1u})	ν_5 (F _{2g})	f [mdyn/Å]
Sr ₄ Mg (ReO ₆) ₂		625	702	338		3,92
Ba ₄ Mg (ReO ₆) ₂		620	695	370		3,84
Ba ₄ Ca (ReO ₆) ₂		580	678	325		3,66
Ca ₅ (ReO ₆) ₂	712	595	655	375		3,41
Li ₅ ReO ₆			650	450		3,36
Ba ₂ NaReO ₆		580	650	345		3,36
Ba ₂ LiReO ₆			645	365		3,31
Na ₅ ReO ₆			640	430		3,26
Sr ₅ (ReO ₆) ₂	685	565	628	365	335	3,14
Sr ₄ Ca (ReO ₆) ₂	685	585	628	365	340	3,14
Ba ₅ (ReO ₆) ₂			622	340		3,08

Tab. 2. Festkörper-IR-Spektren der Hexaoxorhenate (VII).

eine ähnliche Veränderung der Kraftkonstanten wie bei den Hexaoxowolframaten (VI)¹. Durch den induktiven Einfluß der die XO₆-Oktaeder umgebenden Alkali- bzw. Erdalkaliatome nimmt die Kraftkonstante der XO-Bindung in folgender Reihenfolge zu: Ba < Sr < Ca ≈ Li ≪ Mg.

Ein Vergleich der einzelnen Werte wird durch den Bindungsgrad N nach SIEBERT¹⁶ möglich: $N = f_{XO}/f_{1XO}$. Für die Kraftkonstanten bei Einfachbindung f_{1XO} ergeben sich die Werte: $f_{1PtO} = 3,03$, $f_{1WO} = 2,88$ und $f_{1ReO} = 2,92$ mdyn/Å. Bei Verbindungen mit gleichen Kationen vergrößert sich der Bindungsgrad mit der Zunahme der Ladung des Zentralatoms. Diese Änderung der Bindungsgrade kann durch ein einfaches Valenzmodell erklärt werden. Gibt man jedem Zentralatom entsprechend der zur Verfügung stehenden Valenzelektronen z eine Bindigkeit, d. h. dem Pt eine Vierbindigkeit, dem W eine Sechs- und dem Re eine Siebenbindigkeit und vergleicht nun, welcher Bindungsanteil auf eine XO-Bindung entfällt, so erhält man Bindungsgrade von 0,67 für PtO, 1,00 für WO und 1,17 für ReO. Ein Vergleich der Werte in Tab. 3 zeigt etwa am Beispiel der Strontium-Verbindungen, daß die Zunahme der Bindung mit der Wertigkeit des Zentralatoms durch das Valenzmodell

annähernd wiedergegeben wird (vgl. i. c.¹⁶). Ein Vergleich des Kationeneinflusses auf die XO-Bindung läßt sich bei einer Gegenüberstellung der Werte $6N/z$ vornehmen, d. h. des Bindungsgrades einer Einfachbindung dieses Modells. Dabei ergibt sich als niedrigster Wert jeweils ca. 0,90 bei den Bariumverbindungen. Bei den Platinaten (IV) nimmt infolge einer Polarisation der Sauerstoffatome durch die Kationen die Kraftkonstante maximal um 55%, bei den Wolframaten (VI) um 34% und bei den Rhenaten (VII) um 27% zu. Diese unterschiedliche Änderung der Kraftkonstanten kann darauf zurückgeführt werden, daß die schwächere Bindung leichter beeinflussbar ist als die stärkere. Außerdem sind in der Umgebung der PtO₆⁸⁻-Oktaeder mehr Kationen als bei WO₆⁶⁻ und ReO₆⁵⁻.

Bei den Hexaoxorhenaten (VII) sollte bei siebenbindigem Rhenium ein partieller Doppelbindungscharakter vorliegen. Dies steht im Einklang mit der gelben Farbe der Verbindungen, wobei das Absorptionsmaximum einem Übergang $\pi \rightarrow t_{2g}^*$ (π) zugeordnet wurde^{10, 14}.

Die Hexaoxowolframate (VI) sollten im wesentlichen eine Einfachbindung aufweisen, wobei im Festkörper-Elektronenspektrum des Li₆WO₆ noch

Pt ^{IV}	f	N	$6N/z$	W ^{VI}	f	$N=6N/z$	Re ^{VII}	f	N	$6N/z$
Mg ₃ Li ₂ PtO ₆	2,73	0,90	1,35	Ca ₂ MgWO ₆	3,46	1,20	Sr ₄ Mg (ReO ₆) ₂	3,92	1,34	1,15
Li ₅ PtO ₆	2,64	0,87	1,31	Li ₆ WO ₆	3,00	1,04	Li ₅ ReO ₆	3,36	1,15	0,99
Ca ₄ PtO ₆	2,64	0,87	1,31	Ca ₃ WO ₆	2,96	1,03	Ca ₅ (ReO ₆) ₂	3,41	1,17	1,00
Sr ₄ PtO ₆	2,16	0,71	1,07	Sr ₃ WO ₆	2,77	0,96	Sr ₅ (ReO ₆) ₂	3,14	1,08	0,93
Ba ₄ PtO ₆	1,76	0,58	0,87	Ba ₃ WO ₆	2,58	0,90	Ba ₅ (ReO ₆) ₂	3,08	1,05	0,90

Tab. 3. Kraftkonstanten, Bindungsgrade und $6N/z$ -Werte vergleichbarer Hexaoxoplatinate (IV), -wolframate (VI) und -rhenate (VII).¹⁶ H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 225 [1954].

eine schwache Bande für den Übergang $\pi \rightarrow t_{2g}^*$ (π) gefunden wurde¹⁰.

Bei den Hexaoxoplatinaten(IV) war festgestellt worden, daß den gegenüber d^0 sechs zusätzlichen Elektronen eine bindende Funktion zukommt, was besonders bei Li_8PtO_6 , $\text{Mg}_3\text{Li}_2\text{PtO}_6$ und Ca_4PtO_6 durch den hohen Bindungsanteil $6N/z$ zum Ausdruck kommt. Andererseits sollten bei vier- und fünfwertigen Zentralatomen, wo keine Bindungsverstärkung vorhanden ist, keine Hexaoxo-Verbindungen existieren, da hier die sechs Sauerstoffatome nicht mehr gebunden werden können. Diese Überlegung steht weitgehend im Einklang mit der Existenz von Hexaoxometallaten der Zentralatome im d^0 - oder d^{10} -Zustand. So bilden Mo^{VI} , Tc^{VII} , Te^{VI} , J^{VII} , Xe^{VIII} , W^{VI} und Re^{VII} mehrere Alkali- und Erdalkali-Hexaoxometallate, wobei nicht alle Verbindungen auftreten müssen, da außerdem strukturchemische Gesichtspunkte eine entscheidende Rolle spielen, wie am Beispiel der Natriumhexaoxometallate gezeigt werden konnte¹³. Bei den vier- und fünfwertigen Zentralatomen sind dagegen hauptsächlich nur solche bekannt, wo die Kationen einen großen bindungsverstärkenden Effekt ausüben, d. h. bei

Verbindungen des Typs Li_8XO_6 , Li_7XO_6^4 und $\text{Mg}_3\text{Li}_2\text{XO}_6^5$, während z. B. bei $\text{Ba}_3\text{TaTO}_{5,5}$ und $\text{Sr}_3\text{TaO}_{5,5}$ ($(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ -Struktur)¹⁷ die Zusammensetzung XO_6 nicht erreicht wird. Ausnahmen hiervon bilden die Verbindungen Na_8PbO_6 , Na_7BiO_6 und $\text{Ba}_7(\text{BiO}_6)_2$ ^{13, 18}, wobei noch eine Strukturuntersuchung sowie eine eingehendere Untersuchung der Elektronenspektren, die bei sehr niedrigen Wellenzahlen Elektronenübergänge aufzeigen¹⁰, notwendig sind. Aus einem Vergleich der Farbe dieser Verbindungen ergibt sich ein Hinweis, daß mit abnehmendem Bindungsgrad das oberste bindende MO gehoben wird entsprechend der Verschiebung von UV zum sichtbaren Bereich.

$\text{Mg}_3\text{Li}_2\text{PbO}_6$	farblos	Li_7BiO_6	farblos
Li_8PbO_6	farblos	Na_7BiO_6	hellgelb
Na_8PbO_6	gelb	$\text{Ba}_7(\text{BiO}_6)_2$	zitronengelb.

Möglicherweise sind bei den Hexaoxoplumbaten(IV) und -bismutaten(V) sowie den vorher besprochenen -platinaten(IV) bereits f -orbitals der Zentralatome an der XO-Bindung beteiligt.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für Mittel und Geräte.

¹⁷ L. H. BRIXNER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3214 [1958].

¹⁸ R. SCHOLDER, Angew. Chem. **70**, 583 [1958]; R. SCHOLDER, K.-W. GANTER, H. GLÄSER u. G. MERZ, Z. anorg. allg. Chem. **319**, 375 [1963].