

Die Symmetrie des Li_6WO_6 -Gitters ist niedriger als in den übrigen Verbindungen, so daß die bestimm- baren Lithiumatome für die Sauerstofflagen O_1 und O_2 eine verschiedene Umgebung bilden, und zwar für O_1 : Li in 2, 3, 4, 6 und für O_2 : Li in 3, 4, 5, 6. Bei einer Abweichung von der „idealen“ Lage sind für O_1 f , g oder h , für O_2 c oder f mögliche Tetraederplätze. Da im Li_6WO_6 -Gitter außerdem eine Fehlordnung vorliegt, ist eine Angabe der Lithiumplätze auch mit dieser struktursystematischen Betrachtung nicht möglich.

Im $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ -Gitter wurde ebenso eine Fehlordnung festgestellt, die jedoch bei höherer Temperatur und längeren Temperzeiten ausheilt. Falls in der „geordneten“ Phase auch die Lithiumatome geordnet sind, so wäre eine Anordnung in 2, 3, 4, 6 und in f , h für $1/3$ der Sauerstoffatome sowie f allein für $2/3$ der Sauer-

stoffatome entsprechend der Lage (6c) $4/9$, $5/9$, $5/24$ denkbar.

Für Li_6WO_6 und $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ genügt somit nicht mehr eine Darstellung nach GORTER, da die Umgebung der Sauerstoffatome verschieden ist. Insgesamt muß jedoch für n Anordnungen gelten $\sum \frac{t \cdot z}{4} + \frac{o \cdot z}{6} = 2n$, wobei für jede einzelne Summe die Abweichung von zwei nicht größer als $1/6$ sein sollte. Für $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ ergibt sich entsprechend der oben angegebenen Lage z. B. $(5/3 + 1/2) + (5/3 + 1/4) + (5/3 + 1/4) = 6$.

Somit kann für Verbindungen vom Typ Li_3XO_6 , Li_2XO_6 und Li_5XO_6 die Anordnung der Lithiumatome durch diese struktursystematischen Betrachtungen begründet werden, während für die drei Strukturen vom Typ Li_6XO_6 keine einfache Erklärung möglich ist.

Zu den Festkörperelektronenspektren verschiedener Lithiumhexaoxometallate

J. HAUCK

Institut für anorganische Chemie der Universität
Frankfurt am Main

(Z. Naturforschg. 24 b, 1349—1351 [1969]; eingeg. am 11. August 1969)

Da für die Lithiumhexaoxometallate durch röntgenografische Strukturbestimmung isolierte XO_6 -Oktaeder festgestellt wurden¹, war es naheliegend, auch die Elektronenspektren der Verbindungen zu untersuchen, da hier auf Grund der MO-Theorie eine relativ einfache Interpretation möglich sein sollte. Die Zentralatome X der untersuchten Verbindungen haben $4d^m$ oder $5d^m$ Konfigurationen. Wenn man hierzu die nd , $(n+1)s$ und $(n+1)p$ orbitals und für die Sauerstoffliganden die $2s$ und p orbitals berücksichtigt, so erhält man das in Abb. 1 angegebene MO-Diagramm². Hierbei ist jedoch die Reihenfolge der bindenden Zustände $a_{1g}(\sigma)$, $e_g(\sigma)$ und $t_{1u}(\sigma)$ unbekannt, ebenso diejenige der antibindenden Zustände $a_{1g}^*(\sigma)$ und $t_{1u}^*(\sigma, \pi)$ ³. Je nachdem wie weit die p_x und p_y orbitals der Sauerstoffatome mit orbitals der Zentralatome überlagern, liegen Einfach- oder Doppelbindungen vor. Im Falle der Einfachbindung brauchen nur noch die bindenden orbitals $a_{1g}(\sigma)$, $e_g(\sigma)$ und $t_{1u}(\sigma)$ berücksichtigt zu werden, während $t_{2g}^*(\pi)$ als nicht-bindendes orbital das Energieniveau von nd des Zentralatoms einnimmt³.

Im folgenden seien zunächst die Festkörperelektronenspektren der Verbindungen mit einem Zentralatom im d^0 - oder d^{10} -Zustand im Bereich von 12–50 kk wiedergegeben (Tab. 1). Die angegebenen Wellenzahlen haben innerhalb derselben Elektronenkonfiguration einen Verlauf, wie es für charge-transfer-Übergänge zu erwarten ist. Mit zunehmendem oxidierendem Charakter, d. h. hier mit steigender Wertigkeit des Zentralatoms, verschieben sich die Banden nach kleineren Wel-

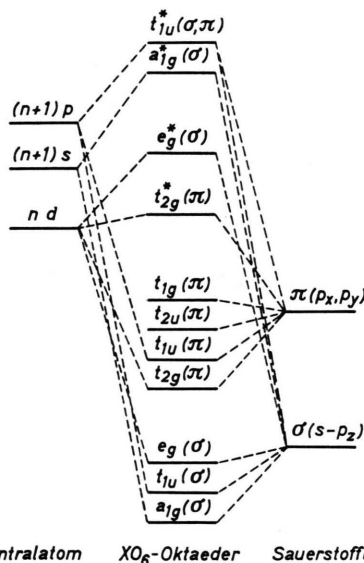


Abb. 1. Schematisches MO-Diagramm für die oktaedrischen XO_6 -Komplexionen.

lenzahlen. Aus bindenden oder nicht-bindenden MO's des MO-Schemas können Elektronen zum $t_{1u}^*(\sigma, \pi)$ -, $a_{1g}^*(\sigma)$ - und bei d^0 -Konfiguration außerdem zum $e_g^*(\sigma)$ - oder $t_{2g}^*(\pi)$ -Zustand angeregt werden. Da die bindenden oder nicht-bindenden MO's hauptsächlich am Sauerstoff lokalisiert sind und die höherliegenden Zustände hauptsächlich am Zentralatom, findet hier ein Elektronenübergang vom Sauerstoff- zum Zentralatom statt. Unter Zugrundelegung des MO-Schemas sollten bei Einfachbindung für d^0 -Zustände der Zentralatome eine Bande dem paritätserlaubten Übergang $t_{1u}(\sigma) \rightarrow t_{2g}^*(\pi)$ und schwächere Banden den paritätsverbotenen

¹ J. HAUCK, Z. Naturforschg. 24 b, 1067 [1969].

² C. J. BALLHAUSEN and H. B. GRAY, Molecular orbital theory, W. A. Benjamin, New York, Amsterdam 1964, S. 103.

³ L. E. ORGEL, An introduction to transition-metal chemistry, ligand-field theory, Methuen, London, u. John Wiley, New York 1966, S. 28.

Verbindung	Elektronenzustand des Zentralatoms	Lage der Banden (in kk)	
Li ₈ ZrO ₆	4d ⁰	<u>37</u>	28
Li ₇ NbO ₆	4d ⁰	<u>36</u>	27
Li ₈ HfO ₆	5d ⁰	<u>37</u>	27
Li ₇ TaO ₆	5d ⁰	<u>36</u>	26
Li ₆ WO ₆	5d ⁰	<u>35</u>	ca. 25
Li ₅ ReO ₆	5d ⁰		ca. 23
Li ₈ SnO ₆	4d ¹⁰	<u>46</u>	34
Li ₇ SbO ₆	4d ¹⁰	<u>44</u>	33
Li ₆ TeO ₆	4d ¹⁰	<u>44</u>	ca. 32
Li ₅ JO ₆	4d ¹⁰	<u>44</u>	24
Li ₈ PbO ₆	5d ¹⁰	34	29
Li ₇ BiO ₆	5d ¹⁰	33	28

Tab. 1. Festkörper-Elektronenspektren der Lithiumhexaoxometallate mit d⁰- oder d¹⁰-Konfiguration der Zentralatome (die stärkste Bande ist jeweils unterstrichen).

Übergängen $e_g(\sigma) \rightarrow t_{2g}^*(\pi)$ und $a_{1g}(\sigma) \rightarrow t_{2g}^*(\pi)$ zuzuordnen sein.

Da in den Elektronenspektren von Li₈ZrO₆, Li₇NbO₆, Li₈HfO₆ und Li₇TaO₆ eine starke Bande bei höherer Wellenzahl liegt und eine wesentlich schwächere bei niedrigerer Wellenzahl, ist anzunehmen, daß die schwächere Bande einem paritätsverbotenen Übergang $e_g(\sigma) \rightarrow t_{2g}^*(\pi)$ oder evtl. $a_{1g}(\sigma) \rightarrow t_{2g}^*(\pi)$ zuzuordnen ist, während damit das t_{1u}(σ)-Niveau niedriger liegen würde, entsprechend der größeren Wellenzahl für den Übergang t_{1u}(σ) → t_{2g}^{*}(π). Bei Li₆WO₆ wurde eine stark asymmetrische Bande gefunden, die sich vom Maximum bei 35 kk nach kleineren Wellenzahlen erstreckt, so daß schwächere Banden überdeckt werden. Das Li₅ReO₆-Spektrum hat andererseits bei ca. 28 kk eine stark verbreiterte Bande, die auf Grund ihrer Lage eine Überlagerung der Banden t_{1u}(σ) → t_{2g}^{*}(π) und e_g(σ) → t_{2g}^{*}(π) sein dürfte. Daneben weist das Spektrum eine etwas stärkere Bande bei 23 kk auf, die ähnlich wie bei Ba₅(ReO₆)₂⁴ als Überlagerung von t_{2u}(π) → t_{2g}^{*}(π) und t_{1u}(π) → t_{2g}^{*}(π) erklärt werden kann, da im Li₅ReO₆ ein partieller Doppelbindungscharakter anzunehmen ist⁵.

Betrachtet man nun die Elektronenspektren der Verbindungen mit Hauptgruppenelementen als Zentralatome, so sollten insgesamt höhere Werte vorliegen, weil der erste unbesetzte Zustand a_{1g}^{*}(σ) oder t_{1u}^{*}(σ, π) ist. Da wiederum die stärkste Bande bei größerer Wellenzahl liegt, und die Differenzen zwischen beiden Banden mit denjenigen der Übergangsmetalle vergleichbar sind, dürften hier die Übergänge t_{1u}(σ) → a_{1g}^{*}(σ) und e_g(σ) → a_{1g}^{*}(σ) bzw. evtl. a_{1g}(σ) → a_{1g}^{*}(σ) vorliegen. Bei Li₆TeO₆ ist die schwächere Bande nur noch als Schulter erkennbar, während hier und auch bei Li₅JO₆ bei 24 kk jeweils eine schwächere Bande auftritt, die einem Übergang t_{2u}(π) → a_{1g}^{*}(σ) oder evtl. einem anderen π → a_{1g}^{*}(σ) zuzuordnen sein dürfte.

Bei Li₈PbO₆ und Li₇BiO₆ liegen zwei jeweils etwa gleichstarke Banden vor. Die naheliegende Zuordnung ähnlich wie bei Li₈SnO₆ und Li₇SbO₆ würde bedeuten, daß die Aufspaltung im MO-Diagramm bei Li₈PbO₆ und Li₇BiO₆ wesentlich geringer ist als bei Li₈SnO₆ und Li₇SbO₆.

Zum anderen kann die Farbe der Hexaoxometallate mit Zentralatomen der Übergangselemente leicht anhand des MO-Diagramms erklärt werden. Neben den

Verbindung	Elektronenzustand des Zentralatoms	Farbe	Verbindung	Elektronenzustand des Zentralatoms	Farbe
Li ₈ ZrO ₆	4d ⁰	farblos	Li ₈ HfO ₆	5d ⁰	farblos
Li ₇ NbO ₆	4d ⁰	farblos	Li ₇ TaO ₆	5d ⁰	farblos
Li ₅ TcO ₆	4d ⁰	braun	Li ₆ WO ₆	5d ⁰	hellgelb
α-Li ₆ TcO ₆	4d ¹	blauschwarz	Li ₅ ReO ₆	5d ⁰	gelb
β-Li ₆ TcO ₆	4d ¹	dunkelgrün	α-Li ₆ ReO ₆	5d ¹	blauschwarz
			β-Li ₆ ReO ₆	5d ¹	dunkelgrün
			Li ₅ OsO ₆	5d ¹	schwarz
			Li ₆ OsO ₆	5d ²	schwarz
Li ₇ RuO ₆	4d ³	rotbraun	Li ₇ OsO ₆	5d ³	braun
			Li ₈ IrO ₆	5d ⁵	schwarz
			Li ₈ PtO ₆	5d ⁶	hellgelb

Tab. 2 Elektronenzustand und Farbe von Lithiumhexaoxometallaten der Übergangsmetalle.

⁴ A. MÜLLER u. E. J. BARAN, Z. anorg. allg. Chem. **368**, 168 [1969].

⁵ J. HAUCK, Z. Naturforschg. **24b**, 645 [1969].

oben angeführten Hexaoxometallaten mit d^0 -Konfiguration verfügen die stark gefärbten Hexaoxometallate über weitere Elektronen, die den t_{2g}^* (π)-Zustand besetzen und bei Anregung vom t_{2g}^* (π)- in den e_g^* (σ)-Zustand übergehen. Da diese Übergänge paritätsverboten sind, können die Banden nur schwach sein. Einzelne Messungen waren bisher infolge einer zu geringen Auflösung ungenau. Deshalb soll sich auf die An-

gabe der Farbe beschränkt werden, da sich hierdurch die Gruppe der Hexaoxometallate mit d^1 - bis d^6 -Zuständen deutlich von denjenigen mit d^0 -Konfigurationen unterscheiden (Tab. 2).

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

Die Kristallstruktur von LiGe — ein neuartiger, dreidimensionaler Verband von Element(IV)-atomen

E. MENGES †, V. HOPF, HERBERT SCHÄFER
und ARMIN WEISS

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforschg. **24** b, 1351—1352 [1969]; eingegangen am 31. Juli 1969)

Im System Li—Ge sind in der Literatur die Verbindungen $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$ als isotyp mit $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ bzw. $\text{Li}_{22}\text{Pb}_5$ und $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ als isotyp mit $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ beschrieben^{1,2}. Die Phase Li_3Ge ist strukturell noch nicht untersucht³, LiGe soll nach einem Vorschlag von OLEKSIW⁴ tetragonal in einem verzerrten NaCl-Gitter kristallisieren. Bei eigenen Untersuchungen in diesem System fanden wir nun eine Verbindung LiGe , die sich kristallographisch von der von OLEKSIW beschriebenen unterscheidet.

Nach WEISSENBURG- und Precessionaufnahmen kristallisiert auch dieses LiGe tetragonal. Die beobachteten Interferenzbedingungen (Reflexe (hkl) nur vorhanden für $h+k+l=2n$, Reflexe $(hk0)$ nur für $h, (k)=2n$ und Reflexe $(00l)$ nur für $l=4n$) führen zur Raumgruppe $I4_1/a-C_{4h}^6$. Die kristallographischen Daten sowie die Ergebnisse einer vollständigen Strukturbestimmung sind in der Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Germaniumatome bilden eine Gerüststruktur aus. Bedingt durch die 4_1 -Achse der Raumgruppe läßt sich dieses Gerüst aus viergängigen Ge-Schrauben aufgebaut denken, die untereinander durch direkte Ge—Ge-Bindungen verknüpft sind. Der Ge—Ge-Abstand innerhalb einer Schraube beträgt 2,55 Å, die Verbrückung der Schrauben erfolgt über einen Ge—Ge-Abstand von 2,60 Å. In der Abb. 1 ist das Germaniumteilgitter mittels einer Projektion parallel der 4-zähligen Achse dargestellt. Danach läßt sich dieses Gerüst auch durch dreidimensional vernetzte, gewellte 8-Ringe beschreiben, die zueinander innen zentriert angeordnet sind. In der Nahordnung hat jedes Germaniumatom drei nächste gleichnamige Nachbarn. Für sich bilden diese vier Germaniumatome eine flache, verzerrte trigonale Pyramide mit den Bindungswinkeln von $108^\circ 40'$ (= Winkel innerhalb der Schraube), $117^\circ 30'$ und $105^\circ 20'$ aus. Die-

ses Bauprinzip erinnert sehr an analoge Si_4 - bzw. Ge_4 -Gruppierungen im Raumnetzverband des SrSi_2 ⁵ und in den Schichtverbänden des CaSi_2 ^{6,7}, $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Si}_2$ ⁸ und

Tetragonal

$$a = 9,75 \mp 0,02 \text{ \AA} \quad c = 5,78 \mp 0,02 \text{ \AA}$$

$$c/a = 0,593$$

$$V_{EZ} = 549,37 \text{ \AA}^3$$

$$d_x = 3,85 \text{ g/cm}^3 \quad d_{\text{exp.}} = 3,75 \text{ g/cm}^3$$

$$Z = 16$$

Raumgruppe: $I4_1/a-C_{4h}^6$

16 Ge in 16 (f) mit $x=0,199$ $y=0,106$ $z=0,269$

16 Li in 16 (f) mit $x=0,150$ $y=0,100$ $z=0,820$

Zuverlässigkeitsindex: 0,119¹¹

LiGe nach OLEKSIW⁴:

tetragonal

$$a = 4,38 \text{ \AA} \quad c = 5,80 \text{ \AA}$$

$$c/a = 1,324$$

Raumgruppe: $I4_1md-C_{4v}^{11}$

Tab. 1. Kristallographische Daten von LiGe.

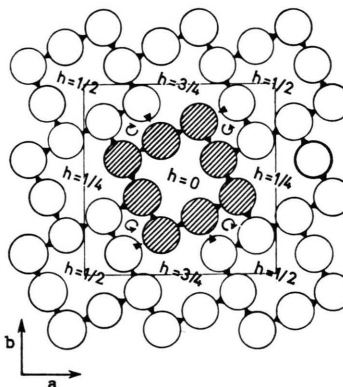


Abb. 1. Schematische Anordnung der Ge-Spiralen und ihre Verbrückung zu Germanium-Achtringen in der Elementarzelle des LiGe (h bedeutet die z -Koordinate der mittleren Ringebenen, Projektion parallel der z -Achse. Die vierzähligen Germaniumschrauben in Richtung der z -Achse sind durch das Zeichen \curvearrow hervorgehoben.).

¹ E. I. GLADISCHESKII, G. I. OLEKSIW u. P. I. KRIPJAKEWITSCH, Kristallografija **9**, 338 [1964].

² Q. JOHNSON, G. S. SMITH u. D. WOOD, Acta crystallogr. [Copenhagen] **18**, 131 [1965].

³ P. I. FEDOROW u. V. A. MOLOCHKO, Izvest. Akad. Nauk. SSR, Neorg. Materialy **2**, 1870 [1966].

⁴ G. I. OLEKSIW, Probl. Rozwitkn Prirodn. i. Tochn. Nauk. Sb. (Lwow, Lwiwsk. Univ.) **1964**, 76.