

Über Lithiumhexaoxometallate

J. HAUCK

Institut für anorganische Chemie der
Universität Frankfurt a.M.(Z. Naturforschg. **24 b**, 1067—1068 [1969]; eingegangen am 6. Juni 1969)

Nachdem die Strukturen der bisher bekannten Lithiumhexaoxometallate an Hand einiger Verbindungen röntgenographisch aufgeklärt wurden, sollte die verschiedentlich geäußerte Vermutung einer Isotypie von Verbindungsgruppen durch die Indizierung der Röntgendiagramme bestätigt werden (l. c. s. Tab. 1). Außerdem wurde in einigen günstigen Fällen, in denen das Streuvermögen der Zentralatome nicht gar zu sehr überwiegt, geprüft, inwieweit sich die Atomparameter bei den isotypen Verbindungen ändern. Dabei konnten keine größeren Abweichungen festgestellt werden, so daß für einen Vergleich der Lithiumhexaoxo-

- 1 L. H. AHRENS, *Geochim. cosmochim. Acta* **2**, 155 [1952].
- 2 M. TRÖMEL u. J. HAUCK, *Z. Naturforschg.* **23 b**, 110 [1968].
- 3 R. SCHOLDER u. H. GLÄSER, *Z. anorg. allg. Chem.* **327**, 15 [1964].
- 4 G. RIESS, Dissertation, Karlsruhe 1960.
- 5 R. SCHOLDER, *Angew. Chem.* **72**, 120 [1960].
- 6 R. SOLDNER, Dissertation, Karlsruhe 1961.
- 7 D. RÄDE, Dissertation, Karlsruhe 1958.
- 8 R. SCHOLDER, D. RÄDE u. H. SCHWARZ, *Z. anorg. allg. Chem.* **364**, 113 [1969].
- 9 H. GLÄSER, Dissertation, Karlsruhe 1961.
- 10 R. SCHOLDER, D. RÄDE u. H. SCHWARZ, *Z. anorg. allg. Chem.* **362**, 149 [1968].
- 11 G. BLASSE, *Z. anorg. allg. Chem.* **331**, 44 [1964].
- 12 R. HOPPE, Chemical Society [London], Special Publication **22**, 452 [1967].
- 13 K. H. WALTER, Bericht der Gesellschaft für Kernforschung KFK 280, Karlsruhe 1965.
- 14 J. HAUCK, *Z. Naturforschg.* **24 b**, 252 [1969].
- 15 G. MÜHLING, Dissertation, Karlsruhe 1962.
- 16 L. BRAUER, Dissertation, Karlsruhe 1958.
- 17 R. SCHOLDER, *Angew. Chem.* **70**, 583 [1958].
- 18 G. H. STEPHAN, Dissertation, Karlsruhe 1960.
- 19 K. W. GANTER, Dissertation, Karlsruhe 1957.
- 20 J. HAUCK, *Z. Naturforschg.* **24 b**, 455 [1969].
- 21 R. SCHOLDER u. P. P. PFEIFFER, *Angew. Chem.* **75**, 376 [1963].
- 22 P. P. PFEIFFER, Dissertation, Karlsruhe 1963.
- 23 C. KELLER u. B. KANELAKOPOULOS, *J. inorg. nuclear Chem.* **27**, 787 [1965].
- 24 C. KELLER, K. H. WALTER u. L. KOCH, *J. inorg. nuclear Chem.* **27**, 1205 [1965].
- 25 J. HAUCK, *Z. Naturforschg.* **24 b**, 251 [1969].
- 26 L. H. BRIXNER, Dissertation, Karlsruhe 1955.
- 27 J. M. RÉAU, C. FOUASSIER u. P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. chim., France* **1967**, 3873.
- 28 J. HAUCK, *Z. Naturforschg.* **24 b**, 647 [1969].
- 29 V. SCHNEIDER, Dissertation, Karlsruhe 1959.
- 30 J. HAUCK, *Z. Naturforschg.* **23 b**, 1603 [1968].
- 31 K. L. HUPPERT, Dissertation, Karlsruhe 1959.
- 32 R. SCHOLDER u. K. L. HUPPERT, *Z. anorg. allg. Chem.* **334**, 209 [1964].
- 33 G. SCHATZ, Dissertation, Karlsruhe 1959.
- 34 C. RAMMELSBURG, *Chem. Ber.* **2**, 147 [1869].
- 35 H. SIEBERT, *Z. anorg. allg. Chem.* **303**, 162 [1960].
- 36 J. HAUCK, *Z. Naturforschg.* **24 b**, 645 [1969].

Ver- bindung	Dar- stellung beschrie- ben bei	Gitterkonstanten	X-O- Ab- stand	Summe der Ionen- radien
isotyp zu Li_8SnO_6 (hexagonale Zelle) ²				
Li_8IrO_6	^{3,4,5} $a=5,39$	$c=14,97$	2,08	2,08
Li_8PtO_6	^{3,5,6} 5,44	15,17	2,10	2,05
Li_8SnO_6	^{3,7,8} 5,464	15,267	2,12	2,11
Li_8HfO_6	^{3,9,10} 5,48	15,44	2,13	2,18
Li_8ZrO_6	^{3,7,10} 5,50	15,50	2,14	2,19
Li_8PbO_6	^{3,7,8} 5,55	15,62	2,15	2,24
		vgl. ¹¹		
Li_8TbO_6	^{3,5,12} 5,55	15,72	2,16	2,21
		vgl. ¹²		
Li_8CeO_6	^{3,5} 5,61	16,01	2,19	2,34
Li_8AmO_6	¹³ 5,62	15,96 ¹³	2,19	2,32
Li_8PrO_6	^{3,5} 5,62	16,01	2,19	2,32
Li_8PuO_6	¹³ 5,64	15,95 ¹³	2,19	2,33
isotyp zu Li_7SbO_6 (hexagonale Zelle) ¹⁴				
Li_7RuO_6	^{3,15} $a=5,38$	$c=15,01$	2,06	(2,02)
Li_7SbO_6	^{16,17} 5,393	15,084	2,06	2,02
Li_7TaO_6	^{3,9} 5,39	15,11	2,06	2,08
Li_7NbO_6	^{3,9} 5,40	15,12	2,07	2,09
Li_7OsO_6	^{3,5,9,18} 5,40	15,12	2,07	(2,06)
Li_7BiO_6	^{17,19} 5,50	15,45	2,11	2,14
		vgl. ¹¹		
Li_7AmO_6	¹³ 5,54	15,65 ¹³	2,13	2,27
Li_7PuO_6	¹³ keine Messung			2,28
Li_7NpO_6	¹³ 5,54	15,74 ¹³	2,13	2,28
Li_7UO_6	^{3,9} 5,55	15,76	2,13	(2,29)
Li_7PaO_6	¹³ 5,55	15,84 ¹³	2,14	2,29
isotyp zu $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ (hexagonale Zelle) ²⁰				
$\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ ^{21,22}	$a=5,034$	$c=14,141$	2,05	2,02
		vgl. ²²		
Li_6OsO_6	^{18,21} 5,05	14,17	2,06	2,09
$\beta\text{-Li}_6\text{TcO}_6$	²³ 5,05	14,20 ²³	2,06	(2,02)
Li_6AmO_6	¹³ 5,174	14,59 ¹³	2,11	(2,18)
Li_6PuO_6	²⁴ 5,184	14,59 ²⁴	2,11	(2,19)
Li_6NpO_6	²⁴ 5,217	14,70 ²⁴	2,13	(2,20)
isotyp zu Li_6WO_6 (rhombische Zelle) ²⁵				
Li_6WO_6	^{3,17,26,27} $a=8,902$		2,04	2,02
		$b=2,879$		
		$c=4,090$		
$\alpha\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ ^{21,22}	$a=8,91$		2,05	(2,02)
		$b=2,90$		
		$c=4,09$		
$\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6$ ²³	keine Messung			(2,02)
Li_6TeO_6 (hexagonale Zelle) ²⁸				
Li_6TeO_6	^{3,5,29} $a=7,922$	$c=6,956$	2,06	1,96
isotyp zu Li_5ReO_6 (hexagonale Zelle) ³⁰				
Li_5TcO_6	²³ $a=5,04$	$c=14,10$ ²³	2,05	1,96
Li_5ReO_6	^{31,32} 5,034	14,141	2,05	1,96
		vgl. ³¹		
Li_5OsO_6	^{32,33} 5,05	14,17	2,06	2,04
Li_5JO_6	^{31,32,34,35} 5,09	14,29	2,07	1,90
		vgl. ³⁶		

Tabelle 1. Gitterkonstanten sowie Bindungsabstände Zentralatom-Sauerstoff der Lithiumhexaoxometallate (in Å).

metallate die vereinfachte Annahme gleicher Parameter für jeweils alle isotypen Verbindungen gerechtfertigt erscheint. In Tab. 1 werden daher neben den aus Diffraktometeraufnahmen erhaltenen Gitterkonstanten auch die näherungsweise berechneten Abstände Zentralatom-Sauerstoff (X-O) wiedergegeben. Ein Vergleich dieser Abstände mit den Summen der Ionenradien¹ zeigt, daß die Bindungsverhältnisse

durch die Ionenradien oft nicht mehr richtig wiedergegeben werden (die in Klammern angegebenen Werte wurden gemittelt). Für größere Abstände ergibt sich eine Verkürzung und für kleinere Abstände umgekehrt eine Verlängerung gegenüber der Ionenradiensumme. Für diese Abweichungen dürften zwei Bindungseigenschaften wichtig sein, einerseits eine Kontraktion der X-O-Bindung infolge einer Polarisierung der Sauerstoffatome durch die Zentralatome, andererseits eine Dilatation der X-O-Bindung infolge der gegenseitigen Abstoßung der Sauerstoffatome desselben Oktaeders. Bei größeren X-O-Abständen wirkt in erster Linie

Wertigkeit der Zentralatome	Ionenradien ¹ bei Hexaoxometallaten	Ausnahmen
+ 4	0,65—0,94	Ru, Ti, Tc, Mo, Te
+ 5	0,62—0,89	Tc, Re
+ 6	0,56—0,80	Mo
+ 7	0,50—0,64	—

Tab. 2 Zusammenhang zwischen der Existenz von Lithiumhexaoxometallaten und den Ionenradien der Zentralatome

die Polarisation, während bei den kleineren Abständen die gegenseitige Abstoßung der Sauerstoffatome schnell zunimmt, so daß sich bei einem Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand von ca. 2,9 Å ein minimaler X-O-Abstand von 2,04 Å (Li₆WO₆) ergibt.

Auf Grund der Polarisation der Sauerstoffatome sind die Paulingschen Regeln für komplexe Ionenstrukturen nur bedingt anwendbar, indem für den Existenzbereich der Lithiumhexaoxometallate infolge der unterschiedlich polarisierenden Wirkung der Zentralatome für jede Wertigkeitsstufe jeweils ein Ionenradienbereich angegeben werden muß (Tab. 2). Bei den aufgeführten Ausnahmen werden nur diejenigen Elemente genannt, die zwar Lithiumoxometallate bilden, von denen jedoch keine Hexaoxometallate bekannt sind.

Ich danke Herrn Prof. Dr. R. SCHOLDER und Herrn Dr. H. SCHWARZ, Institut für Anorganische Chemie der T.H. Karlsruhe für die freundliche Überlassung von Originalschriften. Außerdem danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für Mittel und Geräte.

Exakte Bestimmung der H,H-Kopplungskonstanten im Naphthalin und Anthracen

J. B. PAWLICZEK und H. GÜNTHER

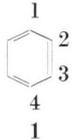
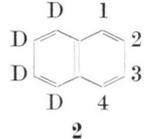
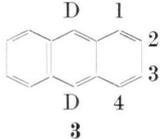
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Z. Naturforschg. 24 b, 1068—1069 [1969]; eingegangen am 31. Mai 1969)

Für die Theorie der indirekten Spin-Spin-Wechselwirkung ist die genaue Kenntnis der H,H-Kopplungskonstanten J in aromatischen Molekülen von Bedeutung. Während das Spektrum des Benzols (**1**) kürzlich exakt analysiert wurde¹, sind die Spektren der Benzolhomologen Naphthalin und Anthracen bisher nur näherungsweise als Vierspin-Systeme behandelt worden². Wegen der Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen Protonen verschiedener Ringe, die bis zu 0,8 Hz betragen kann³, mußten dabei große experimentelle Fehler in Kauf genommen werden. Insbesondere die weitreichenden Kopplungen waren daher nur schlecht oder gar nicht bestimmbar.

Wir haben 5.6.7.8-Tetradeutero-naphthalin (**2**) und 9.10-Dideutero-anthracen (**3**) hergestellt* und die ¹H-NMR-Spektren von **2** und **3** unter Spin-Entkopplung der Deuteronen⁴ gemessen. Alle 24 theoretischen Linien der

AA'BB'-Systeme konnten aufgelöst werden. Der relative Meßfehler der Linienfrequenzen betrug 0,03 Hz für **2** und 0,04 Hz für **3**. Das Ergebnis der Analyse zeigt die Tab. 1 (alle Angaben in Hz). Die wahrscheinlichen Fehler der Parameter sind kleiner als 0,05 Hz.

							
$\nu_0 \delta^a$	$J_{12}(^3J), J_{13}(^4J), J_{14}(^5J), J_{23}(^3J)$			Δf^b			
1	—	7,54	1,37	0,69	7,54	< 0,06	¹
2	36,33	8,28	1,24	0,74	6,85	0,02	diese
3	52,80	8,55	1,20	0,82	6,59	0,02	Arbeit

Tab. 1. H, H-Kopplungskonstanten im Benzol, Naphthalin und Anthracen.

- a) Relative chemische Verschiebung zwischen den Protonen H₁, H₄ und H₂, H₃ bei 100 MHz Meßfrequenz;
b) Standardabweichung zwischen experimentellen und berechneten Linienfrequenzen.

¹ J. M. READ, JR., R. E. MAYO u. J. H. GOLDSTEIN, J. molecular Spectr. **22**, 419 [1967].

² a) J. A. POPLÉ, W. G. SCHNEIDER u. H. J. BERNSTEIN, Canad. J. Chem. **35**, 1060 [1957]; b) B. DISCHLER u. G. ENGLERT, Z. Naturforschg. **16a**, 1180 [1961]; c) N. JONATHAN, S. GORDON u. B. P. DAILEY, J. chem. Physics **36**, 2443 [1962]; d) P. R. WELLS, J. chem. Soc. [London] **1963**, 1967.

³ W. BRÜGEL, Privatmitteilung.

* **2** erhielt man aus 5.6.7.9-Tetradeutero-tetralin (**4**) durch Dehydrierung mittels 2.3-Dicyano-5.6-dichlor-benzochinon (1.4); **4** wurde aus Tetralin durch H/D-Austausch mittels CF₃COOD hergestellt. **3** erhielt man nach Standardverfahren durch Umsetzung von 9.10-Dibrom-anthracen mit n-Butyl-lithium und anschließende Zersetzung mit D₂O.

⁴ Die Messungen wurden mit einem Varian HA-100-Spektrometer und einem HD-S60D-Entkoppler der Fa. NMR Specialities durchgeführt.