

trigonal-prismatische 6+1- oder 6+2-Koordination. Im übrigen sind die von den reinen Halogeniden PbX_2 abweichenden Strukturmerkmale beider Verbindungen nur eine Folge der veränderten Stöchiometrien Pb_4X_7 bzw. Pb_5X_8 .

Auch im Pb_4SeBr_6 und $Pb_5S_2J_6$ ist in Analogie zu anderen Pb(II)-Verbindungen die für das Blei mit 6 s^2 -Konfiguration charakteristische Tendenz zu einer einseitigen Konzentration der 3 oder 4 kürzesten Pb-X-Abstände im Koordinationspolyeder vorhanden.

Überblickt man die bisher bekannten Strukturen mit Blei-Halogen-Bindungen, so ergibt sich für Pb-Cl, Pb-Br

und Pb-J jeweils ein linearer Zusammenhang zwischen dem mittleren Pb-Halogen-Bindungsabstand und der Koordinationszahl innerhalb des PbX_n -Polyeders.

Pb_4SCl_6 ist mit Pb_4SeBr_6 isotyp, wie der Vergleich von Gitterkonstanten, Raumgruppe und Reflexintensitäten zeigt. Die Strukturbestimmung des $Pb_7S_2Br_{10}$ ist im Gange. Über beide Strukturen wird später im Zusammenhang berichtet.

Herrn Prof. Dr. A. RABENAU, Aachen, danke ich herzlich für die Überlassung von Einkristallen der untersuchten Substanzen. Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER gilt mein Dank für die Unterstützung dieser Arbeit.

Über den Einfluß der Kationen auf die Kraftkonstanten der WO-Bindung in den Hexaoxowolframaten (VI)

J. HAUCK

Institut für anorganische Chemie der Universität
Frankfurt am Main

(Z. Naturforsch. 25 b, 224—225 [1970]; eingegangen am 12. Januar 1970)

In einer vorhergehenden Arbeit¹ wurde festgestellt, daß bei den Alkalihexaoxometallaten sehr viele Lithiumverbindungen, einige Natriumverbindungen, bisher aber keine Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumverbindungen bekannt sind. Dies konnte nach der röntgenographischen Strukturaufklärung der Lithium- und einiger Natriumverbindungen darauf zurückgeführt werden, daß die großen Kalium-, Rubidium- und Cäsiumionen in größerer Anzahl nicht um die XO_6 -Oktaeder angeordnet werden können. Nun schien es interessant zu untersuchen, warum kaum Hexaoxoverbindungen des Magnesiums gebildet werden, obwohl Mg^{2+} ($r=0,66 \text{ \AA}$) etwa ebenso groß ist wie Li^+ ($r=0,68 \text{ \AA}$)² und wegen der größeren Ladung weniger Magnesiumatome um die XO_6 -Oktaeder angeordnet werden müßten. Da nach dieser Betrachtung weniger strukturelle Gesichtspunkte als vielmehr ein Einfluß der Kationen auf die XO-Bindung entscheidend sein sollte, wurden die Festkörper-IR-Spektren verschiedener Hexaoxometallate verglichen, um festzustellen, welche Veränderung der XO-Kraftkonstante durch die Alkali- und Erdalkaliatome hervorgerufen wird. Hierzu wurden zunächst die Hexaoxowolframate (VI) untersucht, da hier viele Erdalkaliverbindungen bekannt sind (siehe Tab. 1)³. Außerdem haben alle Verbindungen ähnliche Strukturen, nämlich verschiedenartig verzerrte $(NH_4)_3FeF_6$ -Gitter³, so daß eine Änderung der Kraftkonstanten hauptsächlich auf die Art der Kationen und weniger auf die Gittersymmetrie zurückzuführen sein dürfte.

¹ J. HAUCK, Z. Naturforsch. 24 b, 1064 [1969].

² L. H. AHRENS, Geochim. cosmochim. Acta [London] 2, 155 [1952].

	$\nu_3(F_{1u})$	$\nu_4(F_{1u}) [cm^{-1}]$	f [mdyn/Å]
Ca_2MgWO_6	660	440, 415, 395, 330	3,46
Sr_2MgWO_6	660	392, 348	3,46
$SrCaMgWO_6$	652	385	3,38
$BaSrMgWO_6$	650	365	3,36
Li_6WO_6	620	425	3,00 l.c. ⁵
Ca_3WO_6	610	415, 380	2,96
$Ba_{1,5}Ca_{1,5}WO_6$	610	340	2,96
$BaSrCaWO_6$	610	350	2,96
Ba_2CaWO_6	610	325	2,96
Ba_2MgWO_6	605	370	2,91
$SrCa_2WO_6$	602	370	2,88
Sr_2CaWO_6	602	360	2,88
$BaCa_2WO_6$	602	350	2,88
$BaSr_2WO_6$	600	345	2,86
Sr_3WO_6	590	345	2,77
Ba_2SrWO_6	580	330	2,67
Ba_3WO_6	570	345	2,58

Tab. 1. Festkörper-IR-Spektren und Kraftkonstanten der Hexaoxowolframate (VI).

Die Verbindungen wurden durch mehrmaliges, jeweils zehnstündiges Erhitzen der Erdalkalibarbonate (bzw. statt $BaCO_3$ auch BaO_2) und WO_3 im stöchiometrischen Verhältnis auf $1000^\circ C$ im O_2 -Strom dargestellt³. Zur Vervollständigung der Tabelle konnten außerdem die Verbindungen $BaCa_2WO_6$ und $BaSr_2WO_6$ hergestellt werden, während Mg_3WO_6 , $CaMg_2WO_6$, $SrMg_2WO_6$ und $BaMg_2WO_6$ nicht erhalten wurden.

Die Festkörper-IR-Spektren (KBr-Preßtechnik) zeigen zwischen 300 und 700 cm^{-1} jeweils zwei starke Banden, die $\nu_3(F_{1u}) = \nu(WO)$ und $\nu_4(F_{1u}) = \delta(WO)$ zuzuordnen sind⁴ (für Sr_3WO_6 außerdem ν_1 bei 645 cm^{-1}). Auf Grund der geringen Kopplung bei Schweratomen ergibt sich aus der Lage der ν_3 -Bande die Kraftkonstante der WO-Bindung, wobei

$$f = 0,54 \cdot \mu_{WO} (\nu/1000)^2 \text{ [mdyn/\AA]}$$

sein sollte⁵. Aus einem Vergleich dieser Werte (Tab. 2) geht hervor, daß eine Abnahme der Kraftkonstante

³ E. G. STEWARD u. H. P. ROOKSBY, Acta crystallogr. [London] 4, 503 [1951].

⁴ J. HAUCK, Z. Naturforsch. 24 b, 645 [1969].

⁵ J. HAUCK u. A. FADINI, Z. Naturforsch., im Druck.

Me_3WO_6						
Mg_3	— Ca_2Mg	3,46	Sr_2Mg	3,46	Ba_2Mg	2,91
CaMg_2	— Ca_3	2,96	Sr_2Ca	2,88	Ba_2Ca	2,96
SrMg_2	— SrCa_2	2,88	Sr_3	2,77	Ba_2Sr	2,67
BaMg_2	— BaCa_2	2,88	BaSr_2	2,86	Ba_3	2,58

Tab. 2. Vergleich der Kraftkonstanten der WO-Bindung bei verschiedenen Erdalkaliatomen Me.

von Kalzium- nach Strontium- und Barium-Hexaoxowolfram erfolgt. Außerdem verringern sich die Kraftkonstanten meistens bei Ersatz leichter Erdalkaliatome durch schwerere und umgekehrt. Eine qualitative Erklärung des Einflusses der Erdalkaliatome gibt die polarisierende Wirkung der die XO_6 -Oktaeder umgebenden Alkali- oder Erdalkaliatome Me, was mit folgendem Bild dargestellt und erläutert werden soll:

$\text{Me} \left| \overset{\delta^-}{\text{O}} - \text{X} \right.$. Einerseits war bei der Untersuchung der Lithiumhexaoxometallate⁴ festgestellt worden, daß die Kraftkonstanten der XO-Bindung mit der Abnahme der formalen Ladung der $\text{XO}_6^{\delta^-}$ -Gruppen (z. B. HfO_6^{8-} , TaO_6^{7-} , WO_6^{6-} , ReO_6^{5-}) zunimmt, so daß dem Sauerstoff bei kleinem δ^- eine starke Bindung zukommt. Andererseits wirken nun die Alkali- oder Erdalkaliatome in der Umgebung des Sauerstoffatoms mit abnehmendem Ionenradius und zunehmender Ladung stärker polarisierend, so daß die negative Ladung am Sauerstoff verringert und damit die XO-Bindung verstärkt wird (vgl. l. c.^{6, 7}).

In der Nachbarschaft jedes Sauerstoffatoms des Me_3WO_6 -Gitters befinden sich 5 Me-Atome, die dem

Sauerstoff einen Teil der negativen Ladung entziehen können. Da jedoch ein Me des Me_3WO_6 sechs und die beiden anderen zwölf nächste Sauerstoffnachbarn haben, dürfte die polarisierende Wirkung unterschiedlich sein, so daß kein additiver Einfluß der Kationen zu erwarten ist. Es zeigt sich jedoch, daß die polarisierende Wirkung des Magnesiums wesentlich größer ist als diejenige des Kalziums oder Lithiums, da bereits durch den Ersatz eines Ba-, Sr- oder Ca-Atoms durch ein Mg-Atom die WO-Kraftkonstante wesentlich vergrößert wird. Die Tatsache, daß kein Mg_3WO_6 , CaMg_2WO_6 , SrMg_2WO_6 und BaMg_2WO_6 dargestellt werden konnten, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Kraftkonstante nicht beliebig vergrößert werden kann, sondern daß offensichtlich ein größtmöglicher Wert existiert. Eine Abschätzung der Kraftkonstante für Einfachbindung nach SIEBERT⁸ ergibt $f_1 = 2,88 \text{ mdyn/\AA}$, d. h. der höchste Wert ist etwa bei einem Bindungsgrad von 1,20 erreicht, während im Ba_3WO_6 mit einem Bindungsgrad von 0,90 die WO-Bindung am schwächsten ist. Die Untersuchung zeigt, daß in den Hexaoxowolframaten im wesentlichen Einfachbindungen vorliegen, wobei bereits ein Mg durch das große Polarisationsvermögen die Bindung besonders verstärkt. Obwohl im Me_3WO_6 -Gitter eine Zwölferkoordination für Mg unmöglich sein sollte, dürfte die Tatsache, daß Mg-reichere Verbindungen auch nicht in einem anderen Gitter auftreten, auf den stark polarisierenden Einfluß zurückzuführen sein.

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

⁶ A. MÜLLER, R. KEBABCIOGLU, B. KREBS, P. BOUCLIER, J. PORTIER u. P. HAGENMULLER, Z. anorg. allg. Chem. **368**, 31 [1969].

⁷ E. J. BARAN, P. J. AYMONINO u. A. MÜLLER, Z. Naturforsch. **24 b**, 271 [1969].

⁸ H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 225 [1954].