

Strukturuntersuchungen an Amminkomplexen und Hydroxiden von Übergangsmetallen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Christoph Mockenhaupt
aus Siegen

eingereicht beim Fachbereich 8
der Universität-Gesamthochschule-Siegen

Siegen 1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1995 bis Juli 1999 im Fachbereich 8 der Universität-GH Siegen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. D. Lutz angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. D. Lutz für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit, für zahlreiche Diskussionen und wertvolle Anregungen und für die großzügige Unterstützung.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. R. Eßmann für die gute Zusammenarbeit, seine stete Diskussionsbereitschaft und für viele hilfreiche Anregungen auf den Gebieten der Amminokomplexe und der Spektroskopie.

Besonders danken möchte ich Herrn Dr. M. Partik und Herrn Dr. M. Sassmannshausen für die gute Zusammenarbeit, ihre Diskussionsbereitschaft und für viele hilfreiche Anregungen auf dem Gebiet der Strukturanalyse.

Für die angenehme Zusammenarbeit möchte ich meinen Laborkollegen Herrn Dr. B. Weckler, Herrn Dipl.-Chem. R. Mörtel, Herrn Dipl.-Chem. R. Nagel, Frau Dr. E. Suchanek und Frau Dipl.-Chem. M. Botova danken.

Mein Dank gilt des weiteren Herrn Dipl.-Chem. M. Panthöfer, Herrn Dr. A. Pfitzner, Herrn Dr. S. Peter, Herrn Dipl.-Ing. W. Büdenbender, Herrn Dipl.-Chem. Holger Hirth, Herrn Dipl.-Chem. Arben Memo und Herrn Dipl.-Chem. Erhan Elitok für schnelle und kompetente Hilfe bei der Lösung technischer Probleme.

Außerdem möchte ich mich bei Frau Dipl.-Chem. Vera Schellenschläger, Herrn Dr. G. Pracht und allen nicht genannten Mitarbeitern für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und Schwiegereltern, die mich in vielfältiger Weise während meines Studiums bzw. meiner Promotionszeit unterstützt haben.

Ebenso möchte ich meiner Frau und meiner Tochter danken, da sie mir mit ihrem Verständnis und ihrem Esprit immer eine willkommene Aufmunterung waren.

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung	1
II.	Problemstellung	3
III.	Experimentelles	5
3.1	Pulvermethoden	5
3.1.1	Röntgenfilmmethode	5
3.1.2	Röntgendiffraktometermethode	5
3.1.3	Neutronendiffraktometermethode	7
3.1.4	Ab-initio Strukturlösung und Strukturverfeinerung	7
3.2	Einkristallmethoden	8
3.2.1	Buerger-Präzessionsmethode	8
3.2.2	Röntgeneinkristallmethode	8
3.2.3	Strukturlösung und –verfeinerung	9
3.2.4	Graphische Darstellung der Ergebnisse	9
3.3	Schwingungsspektroskopische Methoden	10
3.3.1	Infrarotspektroskopie	10
3.3.2	Ramanspektroskopie	10
3.4	Präparation im Autoklaven	11
IV.	Zn(NH₃)₂Br₂, Ni(NH₃)₂Cl₂ und Ni(NH₃)₂Br₂	12
4.1	Einleitung	12
4.2	Experimentelles	13

4.3	Ergebnisse	14
4.4	Diskussion	21
V.	[Ni(NH₃)₆]SO₄	23
5.1	Einleitung	23
5.2	Experimentelles	24
5.3	Röntgenographische Untersuchungen	24
5.4	Strukturbeschreibung	28
5.5	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	33
5.6	Diskussion und Schlußfolgerung	37
VI.	[Cu(NH₃)₅]SO₄	38
6.1	Einleitung	38
6.2	Experimentelles	38
6.3	Röntgenographische Untersuchungen	39
6.4	Strukturbeschreibung	43
6.5	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	48
6.6	Diskussion und Schlußfolgerung	53
VII.	Brucit-Typ-Cobalhydroxid	55
7.1	Einleitung	55
7.2	Experimentelles	55
7.3	Ergebnisse	57
7.3.1	Kristallstruktur von β -Co(OD) ₂	57

7.3.2	IR- und Raman-Spektren von β -Co(OD) ₂	60
7.4	Diskussion	60
7.4.1	Wasserstoffbrücken in Hydroxiden vom Brucit-Typ	60
7.4.2	Korrelation der OH-Streckschwingungen mit den mittleren M–O-Abständen	63
7.4.3	Librationen und Translationen	63
7.5	Zusammenfassung	63
VIII.	Kempit – β-Mn₂(OH)₃Cl	65
8.1	Einleitung	65
8.2	Experimentelles	65
8.3	Röntgenographische Untersuchungen	67
8.4	Ergebnisse und Diskussion	73
8.4.1	Strukturbeschreibung	73
8.4.2	Spektroskopische Untersuchungen	74
IX.	Brucit-Typ-Hydroxide	83
9.1	Einleitung	83
9.2	Natürlich vorkommende Brucit-Typ-Hydroxide	83
9.3	Darstellung der synthetischen Brucit-Typ-Hydroxide	86
9.4	Bisherige Untersuchungen	89
9.5	Diskussion	109
X.	Zusammenfassung	123
XI.	Literaturverzeichnis	128

I. Einleitung

Wasserstoffbrückenbindungen sind seit Jahren ein Forschungsschwerpunkt [1, 2]. Die Untersuchungen an anorganischen Festkörpern konzentrieren sich hierbei im wesentlichen auf die Substanzklassen der Hydroxide und Hydrate. Es gelang, verschiedene Einflußgrößen auf die H-Brückenbindungsstärke wie Wasserstoffbrückenakzeptorstärke, synergetischer Effekt, Gitterrepulsion, Metallkoordination, u.a. nachzuweisen und von ihrer Stärke her abzuschätzen.

Im Gegensatz zu der Vielzahl von Arbeiten, die sich mit Strukturen und dem Wasserstoffbrückenbindungsverhalten von kristallinen Hydraten befassen [1], gibt es nur sehr wenige Strukturbestimmungen an kristallinen Ammoniakaten. H-Brückenbindungen werden in dieser Substanzklasse nur von wenigen Autoren diskutiert [3, 4]. Diese führen als Nachweis für Wasserstoffbrücken nur die Frequenzverschiebung der N-H Streckschwingungen von freiem zu gebundenem Ammoniak an. Von Hydroxiden ist aber bekannt, daß auch nicht brückengebundene OH⁻-Ionen einen bathochromen Frequenzshift aufweisen können, der durch den synergetischen Effekt, also einer Schwächung der O-H-Bindung durch den Hydroxidsauerstoff benachbarter Metallionen, hervorgerufen wird. Als Nachweis für eine Wasserstoffbrücke sollte deshalb neben einem relativ kurzen Donor-Akzeptor-Abstand auch ein positiver Temperaturshift $\Delta\nu(\text{NH}) / \Delta T$ herangezogen werden.

Neben der Tatsache, daß Wasserstoffbrücken in Ammoniakaten bislang selten zweifelsfrei nachgewiesen wurden, kommt erschwerend hinzu, daß es überwiegend spektroskopische Untersuchungen gibt, die an nicht- oder volldeuterten Präparaten durchgeführt wurden. Es ist aus Arbeiten über Hydroxide und Hydrate bekannt, daß nur die isotonen-verdünnten Präparate $n(\text{D})/n(\text{H}) = 5/95$ oder $n(\text{D})/n(\text{H}) = 95/5$ aussagekräftige Schwingungsspektren

liefern, da sonst intra- und intermolekulare Kopplungsphänomene Frequenz und Halbwertsbreite der Valenzschwingungsbanden entscheidend beeinflussen.

Die strukturellen Eigenschaften von Wasserstoffbrücken in chemischen und biologischen Systemen sind wichtig [1, 5]. Da die biologischen Systeme für Untersuchungen viel zu komplex sind, wird auf einfache Verbindungsklassen zurückgegriffen, deren energetische und geometrische Verhältnisse leichter zugänglich sind. Kristalline Hydroxide und Hydroxidhalogenide sind aufgrund der verschiedenartigen Hydroxidkoordination zur Untersuchung des Wasserstoffbrückenverhaltens besonders geeignet. Unter Verwendung von Neutronen- und Röntgenuntersuchungen sowie schwingungsspektroskopischen Methoden lassen sich Aussagen über die energetische Situation der Hydroxidionen innerhalb des Kristallverbands und deren Wechselwirkungen mit der Kristallstruktur treffen.

Im Gegensatz zu kristallinen Hydraten anorganischer Salze findet man für Hydroxidverbindungen eine lebhaftere Diskussion im Hinblick auf das H-Brückenbindungsverhalten der Hydroxidionen. Neben der genauen Kenntnis der Wasserstofflageparameter sind zur weiteren Interpretation auch schwingungsspektroskopische Untersuchungen an protonierten und deuterierten Verbindungen nötig.

Die wasserfreien Metallhydroxidhalogenide der Zusammensetzung $M_2(OH)_3X$ sind schon seit langem bekannt und ihre Darstellung ist in der Literatur beschrieben [6]. Die Kristallstrukturen sind allerdings nicht für alle Verbindungen dieser Klasse bekannt, obwohl zwischen den einzelnen Metallhydroxidhalogeniden häufig eine Isotypiebeziehung besteht. Sie bilden ein Modellsystem, in dem das kristallographische Grundgerüst erhalten bleibt und so der Einfluß verschiedener Kationen und Anionen auf die H-Brücken untersucht werden kann.

II. Problemstellung

Ein Ziel dieser Arbeit war die Darstellung und Charakterisierung neuer Ammoniakverbindungen, um den systematischen Einfluß verschiedener Akzeptoranionen und Metallionen auf die Wasserstoffbrücken-Bindungsstärke in Di-, Penta-, und Hexamminmetall(II)-Komplexen nachzuweisen. Es sollte anhand der Verbindungen $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ und $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ der Einfluß der Änderung der Metallkoordination auf die H-Brückenbindungsstärke studiert werden. Hierzu war die Darstellung und strukturelle Untersuchung dieser Amminkomplexe durch Röntgenbeugungsexperimente sowie Untersuchungen zum H-Brückenbindungsverhalten mittels Infrarotspektroskopie geplant.

Hydroxide, $\text{M}(\text{OH})_2$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ und Cd , die im Brucit-Typ kristallisieren, gelten als Modelle für Schichtenhydroxide, in denen OH^- -Ionen keine Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Eine Reihe spektroskopischer und struktureller Untersuchungen [6 - 9, 70 - 143] beschäftigt sich mit den Bindungsverhältnissen und der Struktur dieser Verbindungen. Trotzdem ist eine genaue Zuordnung der Schwingungsmoden (Librationen und Translationen) nicht eindeutig möglich [6]. Neuere Arbeiten über IR- und Raman-Messungen [10 - 13] sowie Röntgen- und Neutronen-Messungen [14 - 16] im Hochdruckbereich weisen auf Wasserstoffbrücken [10 - 14] bei Zersetzung unter hohen Drücken hin [10, 11, 13]. Für die entsprechende Cobalt-Verbindung [6 - 9, 11, 18 - 21] waren weder die exakten Wasserstoffpositionen, noch Schwingungsspektren teil- bzw. volldeuterierter Proben bekannt. Daher wurden Neutronenpulveruntersuchungen, IR- und Raman-Messungen an deuterierten $\beta\text{-Co}(\text{OD})_2$ -Präparaten durchgeführt.

II. Problemstellung

Eine angeregte Diskussion über die Brucit-Typ-Hydroxide wird schon seit einiger Zeit geführt. Nicht nur Chemiker, sondern auch Mineralogen und Geologen sind an den Untersuchungen beteiligt. Die Diskussion, ob in diesen Verbindungen Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen oder nicht, scheint langsam in eine bestimmte Richtung zu gehen. Neben Röntgen- und Neutronenbeugungsmethoden werden IR- und Ramanuntersuchungen bei verschiedenen Temperaturen und im Hochdruckbereich durchgeführt (siehe oben). Es soll später ein Überblick der historischen Entwicklung und eine Zusammenfassung der aktuellen Forschungsergebnisse gegeben werden.

Im Falle von $\beta\text{-Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, das auch als Kempit bezeichnet wird, sollte eine Strukturbestimmung zur Ermittlung der Raumgruppe, Gitterkonstanten, Lageparameter, Bindungsabstände und möglicher Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen durchgeführt werden. Schon Ostwald und Feitknecht [6] berichteten über die Isotypie des Kempit mit der Kupferverbindung, dem Atacamit. Jedoch wurde aufgrund der schwierigen Präparation bis heute keine Strukturlösung angegeben. In dieser Arbeit sollten eine Röntgenpulveruntersuchung und eine anschließende Strukturverfeinerung durchgeführt werden.

III. Experimentelle Methoden

3.1 Pulvermethoden

3.1.1 Röntgenfilmmethode

Röntgenbeugungsdiagramme polykristalliner Substanzen wurden mit einer Huber-Guinier-Kamera 600 (Fa. Huber) unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 154,051 \text{ pm}$) aufgenommen. Die Proben wurden in Form von Flachpräparaten mit α -Quarz als innerer Standard angefertigt. Zum Schutz der Proben vor atmosphärischen Einflüssen (Feuchtigkeit, CO_2) wurden sie mit Kunststoffolie abgeklebt.

Zur Aufnahme der Röntgenbeugungsdiagramme bei verschiedenen Temperaturen (100 – 700 K) diente eine Guinier-Simon-Kamera FR 553 (Fa. Enraf-Nonius) mit Hoch- und Tieftemperaturzusatz. Die Präparate befanden sich in evakuierten und abgeschmolzenen Markröhrchen aus Glas bzw. Quarz mit einem Innendurchmesser von 0,3 mm.

Die Bestimmung der Beugungswinkel erfolgte mit einem Guinier-Viewer (Fa. Enraf-Nonius). Die Auswertung mit dem Programm ITO [23] zur Bestimmung der Zellmetrik und dem Programm LSUCR [24] zur Verfeinerung der Gitterkonstanten mit automatischer Indizierung.

3.1.2 Röntgendiffraktometermethode

Die Produkte wurden durch röntgenographische Messungen charakterisiert, allerdings war es durch die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanzen notwendig, sie in Markröhrchen zu messen, die in einer Argonbox gefüllt und

anschließend abgeschmolzen wurden. Aufgrund ihres hohen Absorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlung wurden die gemörsterten Proben in Kapillaren mit einem Innendurchmesser von 0,2 mm gefüllt.

Die Messungen wurden mit einem Röntgendiffraktometer StadiP der Firma Stoe Darmstadt durchgeführt. Dieses parafokussierende Gerät besitzt eine modifizierte Debye-Scherrer-Geometrie mit einem symmetrischen Strahlengang. Zur Monochromatisierung wird ein Johann-Monochromator aus Germanium und eine Kupferfeinfokusröhre als Strahlungsquelle verwendet (vgl. Abb. 3.1) Die Detektion erfolgte mit einem PSD (**P**osition **S**ensitive **D**etektor) ebenfalls der Firma Stoe, Darmstadt.

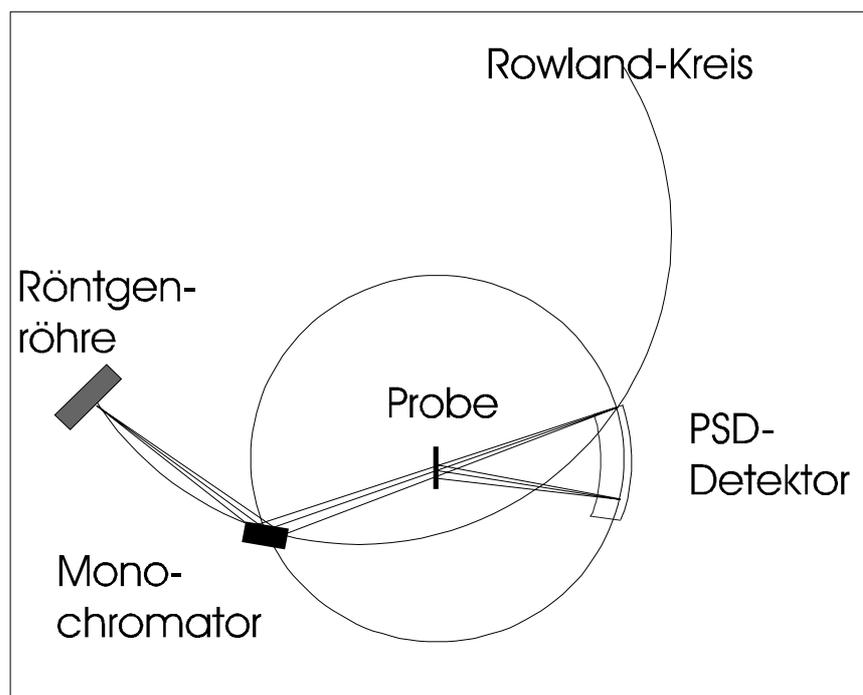


Abb. 3.1: Aufbau des Stoe-Röntgendiffraktometers

Ausgewertet wurden die so erhaltenen Pulverdiffraktogramme mit dem Programm Visual X^{POW} der Firma Stoe, Darmstadt [25]. Das Programmpaket

enthält neben Visualisierungstools Indizierungsprogramme (Werner, Visser) sowie ein Least-Squares-Verfeinerungsprogramm.

3.1.3 Neutronendiffraktometermethode

Neutronenpulveruntersuchungen an $\text{Co}(\text{OD})_2$ wurden bei Zimmertemperatur mit dem E2 Pulverdiffraktometer am Neutronen-Streuzentrum (BENSC) des Reaktors BER II, Hahn-Meitner-Institut, Berlin, mit einer Neutronen-Streulänge von $\lambda = 121,8$ pm durchgeführt. Während der Messungen befanden sich die Proben in gasdichten Vanadiumbehältern (Probenvolumen $3 - 4$ cm³). Die jeweilige Meßzeit lag zwischen 8 – 12 Stunden. Die dortige Einrichtung und das entsprechende Pulverdiffraktometer sind bei Dachs [26] beschrieben. Eine Übersicht von Theorie und Praxis der Neutronenbeugung findet sich bei Kellersohn [27] und Will [28, 29]. Den verwendeten Streulängen liegen bei der durchgeführten Strukturverfeinerung die von Koester und Rauch [30] tabellierten Werte zugrunde: $b(\text{Co}) = 2,490$, $b(\text{O}) = 5,803$ und $b(\text{D}) = 6,671$ fm.

3.1.4 Ab-initio-Strukturlösung und Strukturverfeinerung

Um ab-initio-Strukturlösungen an durch Röntgen- oder Neutronenpulvermessungen erhaltenen Daten vorzunehmen, müssen analog zu Einkristallmessungen die integralen Intensitäten der Braggreflexe ermittelt werden. Bei isolierten Braggreflexen kann dieses durch einfache Integration, bei überlagerten Reflexen nach der Profil-Matching-Methode [31] durchgeführt werden. Mit dem Programm FULLPROF [31] kann ein komplettes

Diffraktogramm ohne die genaue Kenntnis von Strukturdaten angepaßt werden. Die Anpassung ist bezüglich der Vorgehensweise mit dem üblichen Rietveld-Verfahren vergleichbar.

3.2 Einkristallmethoden

3.2.1 Buerger-Präzessionsmethode

Zur Bestimmung der Symmetrien und systematischen Auslöschungen wurden Einkristallbeugungsaufnahmen mit einer Buerger-Präzessionskamera (Fa. Enraf-Nonius) unter Verwendung von MoK α -Strahlung ($\lambda = 71,073$ pm) aufgenommen.

3.2.2 Röntgeneinkristallmethode

Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte zum einen mit einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Fa. Enraf-Nonius). Als Strahlenquelle diente eine graphitmonochromatisierte Molybdän-Feinfokusröhre mit einer Wellenlänge von 71,069 pm (MoK α). Intensitätsschwankungen während der Messung wurden durch Aufnahme von Kontrollreflexen und anschließende Skalierung ausgeglichen. Es wurden in regelmäßigen Abständen automatisch Orientierungskontrollen durchgeführt. Alle Reflexintensitäten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Die Absorptionskorrektur wurde empirisch mit sogenannten ψ -Scans durchgeführt.

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte zum anderen auf einem STOE-IPDS-Einkristalldiffraktometer mit einem orientierten Graphit- Monochromator. Der Plattenabstand betrug 60 mm bei einer Wellenlänge von 71,073 pm. Die Absorptionskorrektur wurde numerisch nach Kristallgestaltoptimierung [43] durchgeführt.

3.2.3 Strukturlösung und –verfeinerung

Die Strukturlösungen erfolgte mit dem Programm SHELXL-97 [32]. Die Strukturdaten wurden verfeinert, fehlende Atompositionen durch Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt.

3.2.4 Graphische Darstellung der Ergebnisse

Zur graphischen Darstellung der Röntgen- und Neutronenpulverdiffraktogramme wurde das Programm DMPLOT [33] verwendet. Die Darstellung von Strukturen und Strukturausschnitten erfolgte mit dem Programm Atoms [34].

3.3 Schwingungsspektroskopische Methoden

3.3.1 Infrarotspektroskopie

IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen mit einem Fourier-Transform-Infrarotspektrometer IFS 113v der Firma Bruker im Bereich 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} mit einer Auflösung $< 2\text{ cm}^{-1}$ gemessen. Zur Messung bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs wurde eine Graseby Specac Zelle (Modell P/N 21.500) verwendet. Die Temperaturregelung erfolgte mit einem Eurothermcontroller 808 (Fa. Eurotherm). Zur Registrierung der IR-Spektren im Temperaturbereich von 40 K bis Zimmertemperatur diente ein Durchflußkryostat CF-104 der Firma Oxford Instruments, Oxford. Als Kühlmittel wurde flüssiges Helium verwendet, dessen Durchflußmenge durch einen vakuumisolierten Heber TTL 100 der Firma Oxford Instruments aus einem Dewargefäß über einen Durchflußregler VC 30 Oxford Instruments geregelt wurde.

3.3.2 Ramanspektroskopie

Für die entsprechenden Raman-Spektren wurden die Proben in Glaskapillaren eingeschmolzen und in einem Dilor Omars 89 Vielkanaldetektor (Auflösung $< 4\text{ cm}^{-1}$) in 90° -Anordnung gemessen. Dabei wurde die Austrittslinie von $514,5\text{ nm}$ des Ar^+ -Ionenlasers benutzt. Tieftemperatur-Raman-Aufnahmen wurden mit Hilfe eines Coderg CRN2 Kryostaten aufgenommen.

3.4 Präparation im Autoklaven

Zur Durchführung von Hydrothermalsynthesen dienten Laborautoklaven der Firma Berghof, Eningen, mit PTFE-Auskleidung und 200 mL PTFE-Bechereinsatz (Teflonautoklav). Die Temperaturregelung erfolgte mit einem Berghof-Autoklaven-Regler BAR 845. Die Reaktionsansätze wurden in eine verschließbare, mit Teflonband abgedichtete PTFE-Flasche (20 mL, 50 mL oder 100 mL) gegeben. Die PTFE-Flasche wurde in einen PTFE-Bechereinsatz gestellt, der mit Wasser als Gegendruckmittel zum entstehenden Flascheninnendruck aufgefüllt wurde.

Aufgrund der Verwendung von PTFE konnten die Autoklaven nur bis maximal 250 °C betrieben werden. Zwischen der am Autoklavregler eingestellten Heiztemperatur (Temperatur an der Heizwendel) und der Temperatur im Reaktionsgefäß herrschte besonders bei höheren Temperaturen ein deutlicher Unterschied. Weckler [35] bestimmte die Temperatur im Reaktionsgefäß aus der am Temperaturregler eingestellten Temperatur zu:

$$T_{\text{Rkt}} = 0,7625 \cdot T_{\text{Regler}} + 8,6833 \text{ °C}; R^2 = 0,9975.$$

IV. Einfluß der Koordination auf N–H...X Wasserstoffbrückenbindungen — $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ und $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$

4.1 Einleitung

Wasserstoffbrückenbindungen spielen eine nicht unerhebliche Rolle für die Eigenschaften von Ammoniakaten, z. B. bei der Dynamik der NH_3 -Moleküle, in der Strukturchemie und bei Phasenumwandlungen. Vor diesem Hintergrund gibt es nur wenige Untersuchungen an Ammoniakaten. Spektren isotopenverdünnter Präparate sind ein wichtiges Hilfsmittel, um das Potential zu untersuchen, in dem sich die H-Atome befinden. Zu 5% deuterierte Proben von Hexamminsalzen zweiwertiger Metalle erlauben es, in einer Serie isotyper Verbindungen die Akzeptor-Stärke der Anionen [36] oder den synergetischen Effekt [37] verschiedener Metall(II)-Ionen zu ermitteln. Es konnte gezeigt werden, daß Tetramminhalogenide zweiwertiger Zinksalze (Abb. 4.1), in denen die Zinkionen von vier Ammoniakmolekülen umgeben sind, eine stärkere Wasserstoffbindung ausbilden als komplexe Metall(II)-Halogenide, in denen die Metall(II)-Ionen an sechs NH_3 -Moleküle koordiniert sind [38].

Zur Bestätigung dieser Ergebnisse wurden die Verbindungen $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$ und Br^-) und $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ untersucht. Ni^{2+} -Ionen sind in $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ verzerrt oktaedrisch von vier Halogenid-Ionen und zwei Ammoniak-Molekülen umgeben. In der Struktur sind die einzelnen Oktaeder über ihre vier Chlorliganden mit benachbarten Oktaedern verbunden, so daß eine Schicht eckenverknüpfter Oktaeder entsteht. Die Schwingungsspektren können mit denen der Hexammin-Nickel(II)-Halogenide verglichen werden, in denen jedes Ni^{2+} -Ion sechs NH_3 -Moleküle koordiniert und mit denen der Diammin-Zink(II)-Halogenide, in denen die Zn^{2+} -Ionen annähernd tetraedrisch durch zwei Bromidionen und zwei Ammoniakmoleküle koordiniert sind. Diese Tetraeder sind miteinander

dreidimensional durch $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Br}^-$ -Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Schwingungsspektren von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ können mit $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$ verglichen werden, in dem Zn^{2+} -Ionen mit vier NH_3 -Molekülen koordiniert sind.

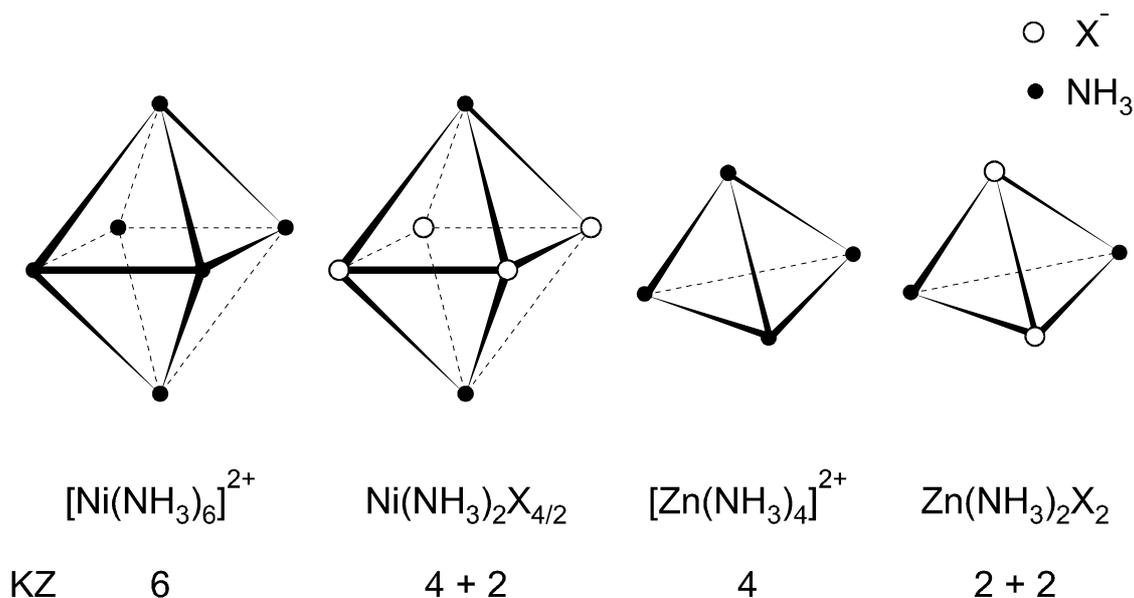


Abb. 4.1: Verschiedene Koordinationspolyeder in Ammoniakaten

4.2 Experimentelles

$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ konnte durch Trocknen von ZnBr_2 (ACROS 99,999%) bei 300°C im HBr -Strom und anschließende Reaktion mit gasförmigem Ammoniak ($p(\text{NH}_3) = 1$ bar, Messer Griesheim 99,8%) bei Zimmertemperatur in einem Hüttig-Tensi-Eudiometer dargestellt werden [39]. Das Produkt war $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$, das anschließend zu $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ zersetzt wurde. Isotopenverdünnte Proben wurden unter Verwendung einer Mischung von 95% NH_3 / 5% ND_3 (ND_3 : ICON, USA 99 at% D) anstelle von NH_3 dargestellt.

Polykristalline $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ und Br) konnten durch thermische Zersetzung von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ (Nickel(II)-Chlorid-Hexahydrat ACROS 99,9999%; Nickel(II)-Bromid wasserfrei ACROS 99,9%) im evakuierten Tensi-Eudiometer bei 140°C dargestellt werden. Die Proben wurden durch Debye-Scherrer und Simon-Guinier-Techniken im Temperaturbereich von 100 - 300 K charakterisiert.

4.3 Ergebnisse

Die Diammoniakate von Nickelbromid und Nickelchlorid sind isotyp und können tetragonal primitiv mit den folgenden Gitterkonstanten beschrieben werden: $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ mit $a = 566,3(4)$ pm und $c = 366,0(2)$ pm, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ mit $a = 568,3(1)$ pm und $c = 384,9(1)$ pm [40].

Abbildung 4.2 zeigt typische IR-Spektren einiger Diamminmetall(II)-Halogenide im Wellenzahlbereich von $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Es können vier verschiedene Bereiche unterschieden werden, nämlich $\nu(\text{NH})$ ($3400\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$), $\delta_{\text{as}}(\text{HNH})$ ($\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$), $\delta_{\text{s}}(\text{HNH})$ ($1400\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$) und $\rho(\text{NH}_3)$ ($700\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$). Die entsprechenden Wellenzahlen zeigt Tabelle 4.1 Für $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ stimmen alle Wellenzahlen mit den Ergebnissen von Ishikawa und Téllez. S. [41] überein.

Die Zuordnung der Banden bei 3192 cm^{-1} und 3158 cm^{-1} weicht von den Zuordnungen von Ishikawa und Téllez. S. ab, da berücksichtigt wurde, daß bei Hexaminmetall(II)-Salzen dem ersten Oberton der Schwingung $\delta_{\text{as}}(\text{HNH})$ eine Anharmonizität von mehr als 30 cm^{-1} zukommt. Daher kann angenommen werden, daß die Schwingungsbande bei 3158 cm^{-1} und nicht die Bande bei 3192 cm^{-1} zweimal der Schwingung $\delta_{\text{as}}(\text{HNH})$ mit einer Anharmonizität von 34 cm^{-1} entspricht.

Tab. 4.1 Wellenzahlen der NH_3 -Schwingungen von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$
 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-) und $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ im Bereich von 400-4000 cm^{-1} .

Mode	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$
$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	3347	3347	3324
$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$	3264	3264	3247
?			3192
$2 \times \delta_{\text{as}}(\text{HNH})$	3171	3171	3158
?	3040	3023	
$\delta_{\text{as}}(\text{HNH})$	1611	1615	1596
$\delta_{\text{s}}(\text{HNH}) +$	1405	1405	1299
Gitterschwingung			
$\delta_{\text{s}}(\text{HNH})$	1282	1258	1262
$\delta_{\text{s}}(\text{HNH})$	1246	1247	1244
$\rho(\text{NH}_3)$	675	674	678
$\rho(\text{NH}_3)$	590	607	658
$\rho(\text{NH}_3)$	433	442	633

Die Zuordnung der Bande bei 3192 cm^{-1} im $\nu(\text{NH})$ -Streckschwingungsbereich ist nicht eindeutig. Das Auftreten einer aktiven $\delta_{\text{as}}(\text{HNH})$ -Schwingung ist, wie Ishikawa und Téllez. S. vermuten, Folge einer Kombination der entsprechenden IR- und Ramanbande, aber auch andere Möglichkeiten sind denkbar.

Abb. 4.3 zeigt den $\nu(\text{ND})$ -Bereich von 5% deuterierten $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ bei 293 K und 100 K. Diese entkoppelten Schwingungen erlauben es, zwischen unterschiedlichen kristallographischen Wasserstofflagen zu differenzieren, wenn diese sich energetisch unterscheiden.

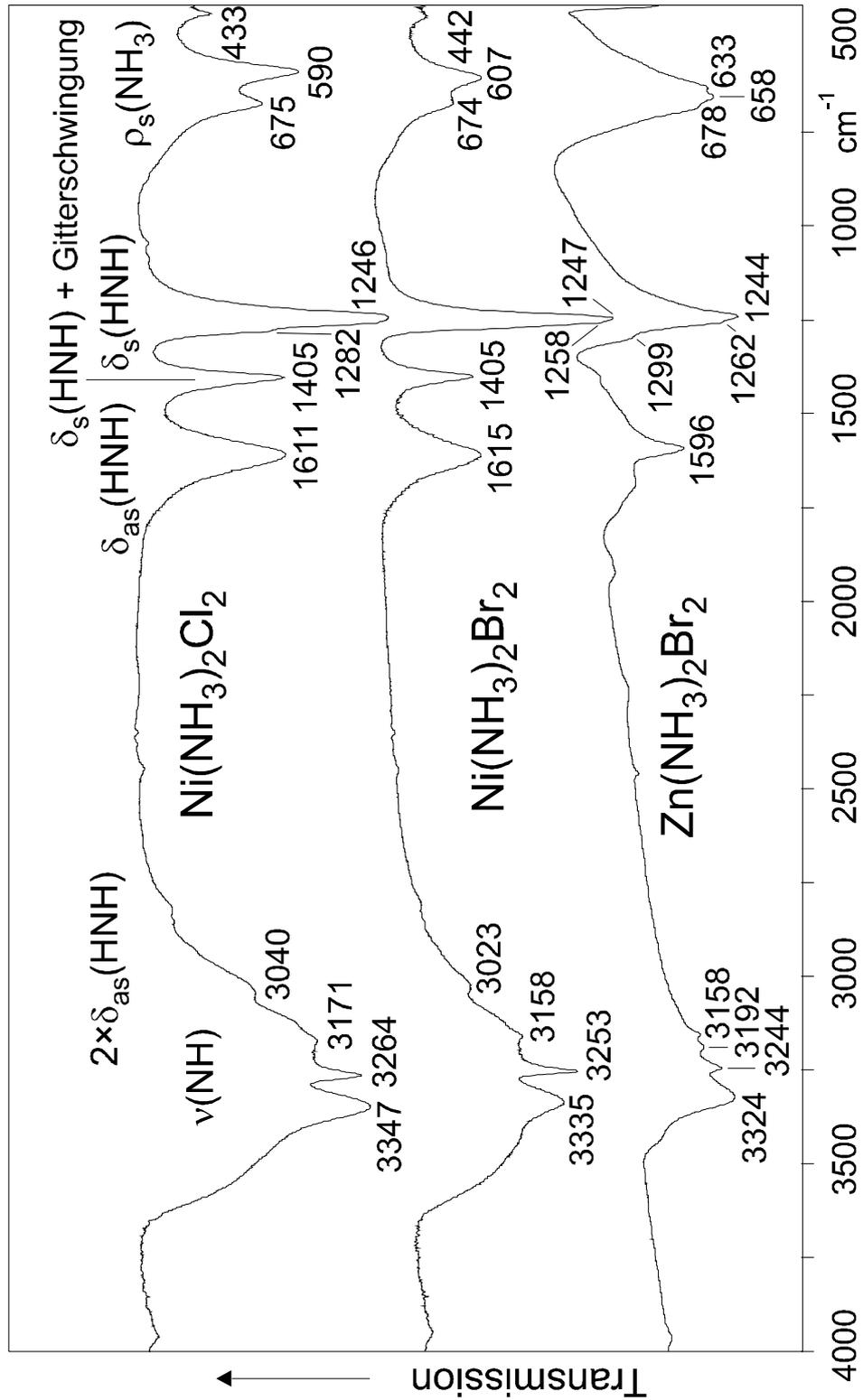


Abb. 4.2 IR-Spektren von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-) und $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ bei 293 K im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1} .

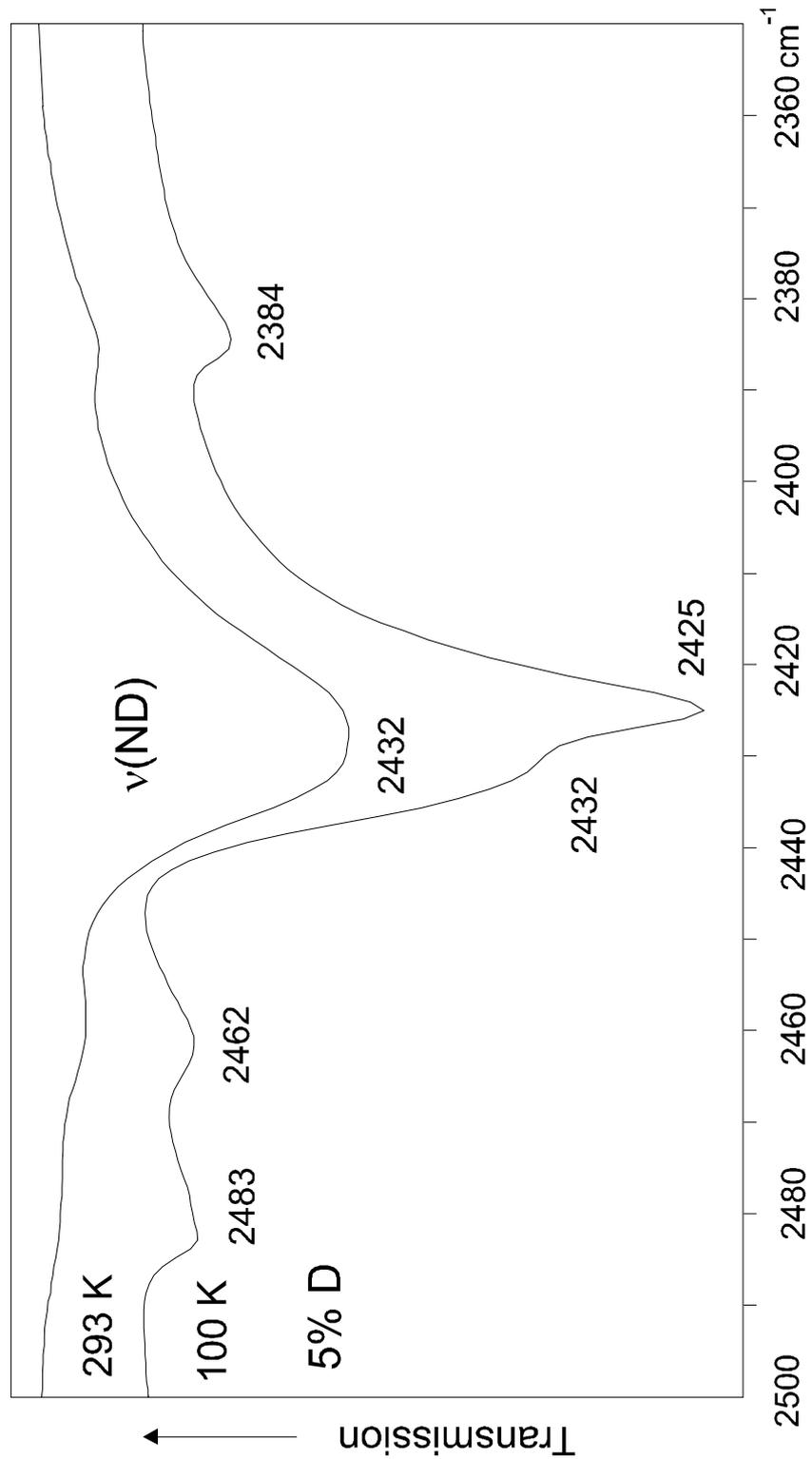


Abb. 4.3 IR-Spektren von isotopenverdünnten $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ bei 293 K und 100 K im ND-Streckschwingungsbereich von 2300 - 2500 cm^{-1} .

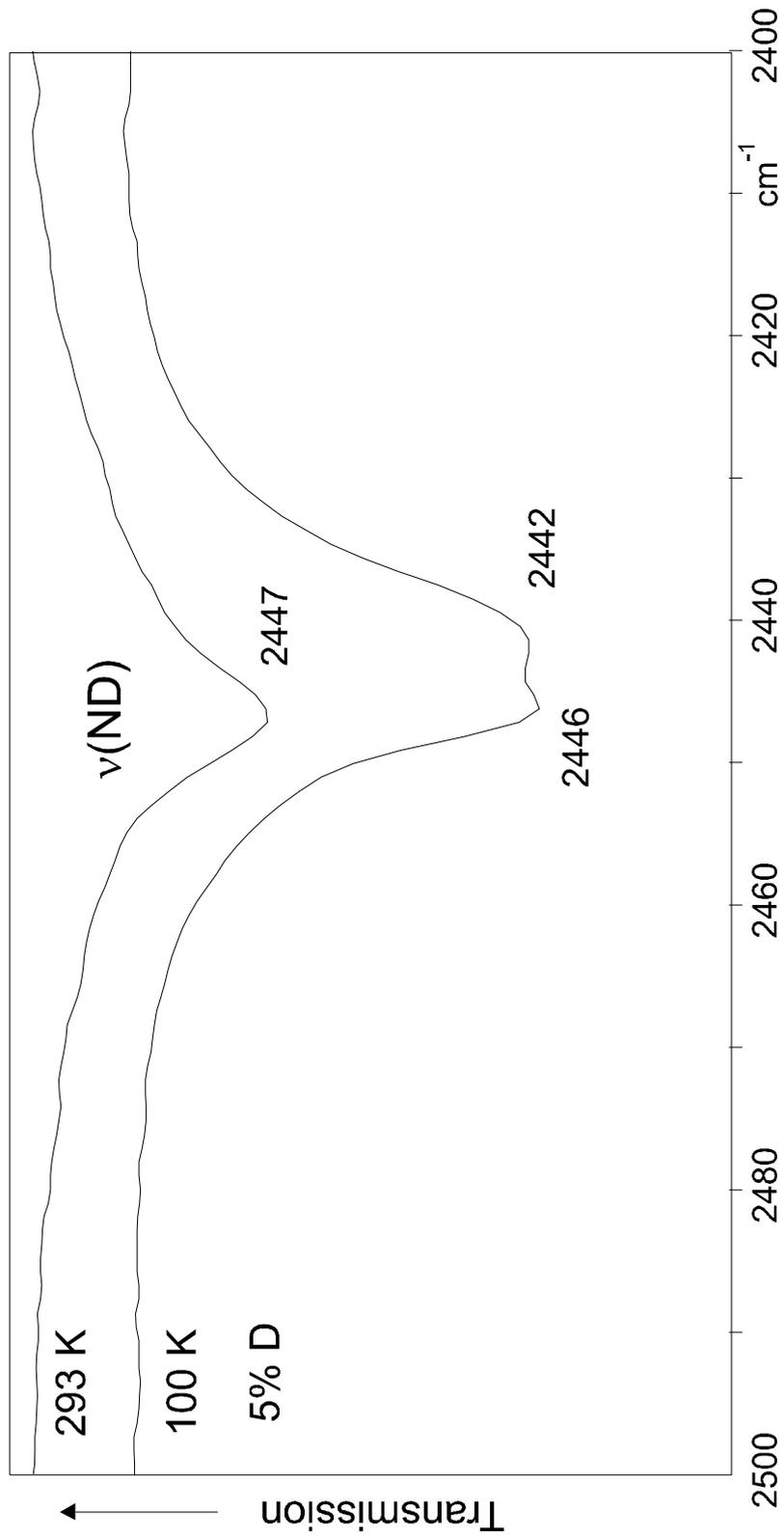


Abb. 4.4 IR-Spektren von isotopenverdünnten $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ bei 293 K und 100 K im ND-Streckschwingungsbereich zwischen 2400 - 2500 cm^{-1} .

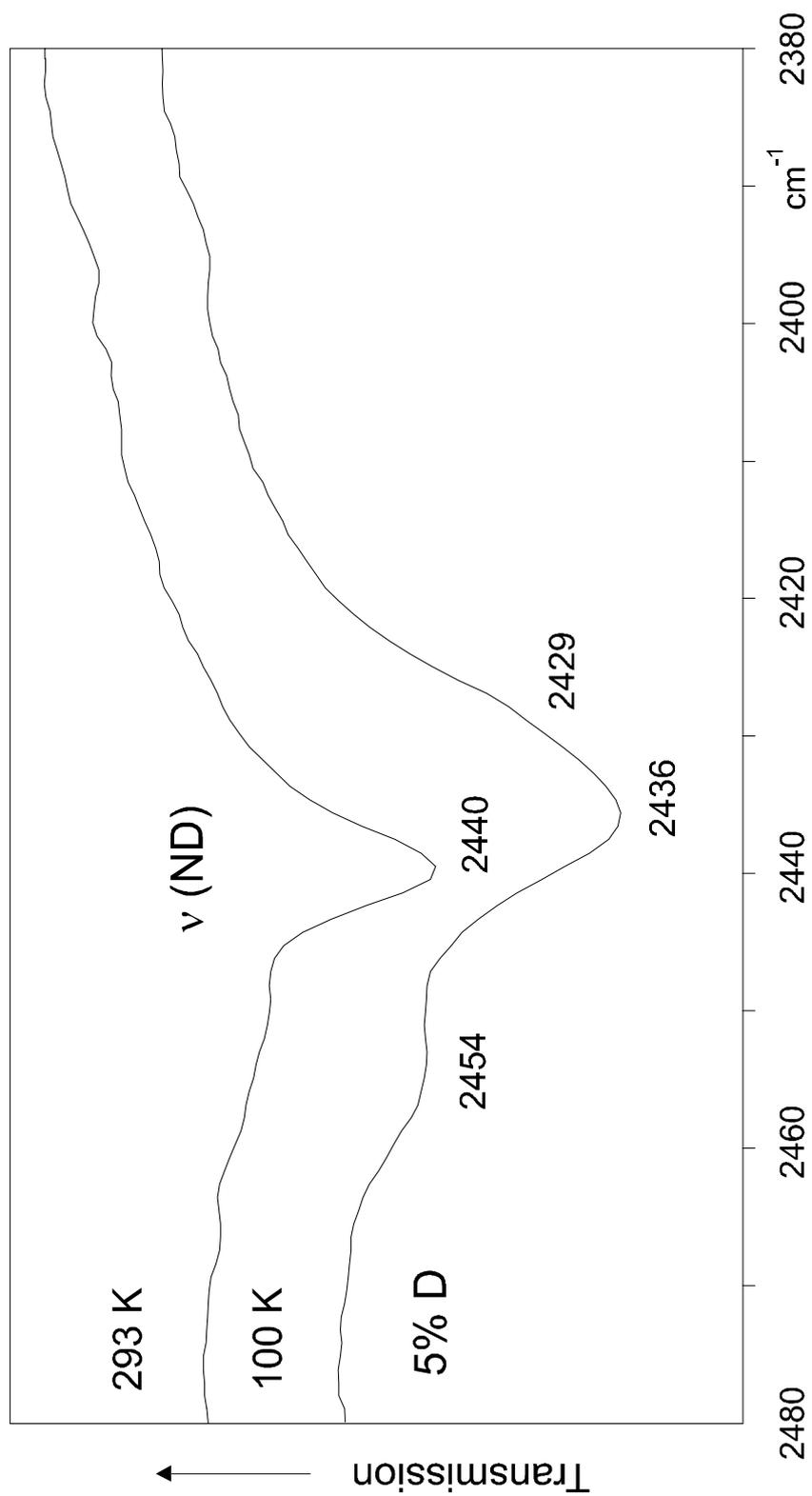


Abb. 4.5 IR-Spektren von isotopenverdünnten $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ bei 293 K und 100 K im ND-Streckschwingungsbereich zwischen 2380 - 2480 cm^{-1} .

Es ist deutlich zu erkennen, daß die bei Zimmertemperatur breite Bande $\nu(\text{ND})$ bei 100 K aufspaltet und schärfer wird. Röntgenbeugungsuntersuchungen im gleichen Temperaturbereich schließen Phasenumwandlungen aus. So gibt die Bandenaufspaltung Hinweise auf die verschiedenen Potentiale der Wasserstoffatome des Ammoniaks. Die Abnahme der Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ ist von der Änderung der Dynamik der NH_3 -Moleküle mit der Temperatur abhängig. Einkristalluntersuchungen von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ gibt es bis zum heutigen Tage nicht. In der Hoffnung mehr Licht in die strukturellen Zusammenhänge zu bringen, wurden die Spektren isotopenverdünnter Proben (5% D) bei 293 K und 100 K gemessen. Die Ergebnisse sind in den Abb. 4.4 und 4.5 sowie Tab. 4.2 wiedergegeben. Bei beiden Verbindungen spaltet die $\nu(\text{ND})$ -Schwingung bei tiefen Temperaturen in zwei Komponenten auf. Für $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ nimmt die Halbwertsbreite ab, für $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ nimmt sie zu.

Tab. 4.2 Wellenzahlen der $\nu(\text{ND})$ Schwingungen von isotopenverdünnten (5% D) $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ und $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-), bei 293 K und 100 K und thermische Verschiebungen von $\nu(\text{ND})$.

	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$
$\nu(\text{ND}, 293 \text{ K})/\text{cm}^{-1}$	2432	2447	2440
$\nu(\text{ND}, 100 \text{ K})/\text{cm}^{-1}$	2432	2446	2436
$\nu(\text{ND}, 100 \text{ K})/\text{cm}^{-1}$	2425	2442	2429
$\Delta\nu(\text{ND})/\Delta T \text{ K}/\text{cm}^{-1}$	0,000	0,005	0,021
$\Delta\nu(\text{ND})/\Delta T \text{ K}/\text{cm}^{-1}$	0,036	0,026	0,057

Erklärungen für dieses Phänomen sind bisher nicht bekannt. Es ist möglich, daß verschiedene Reorientierungs-Zeiten der NH_3 -Moleküle diesen Effekt verursachen.

Von partiell deuteriertem $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ ist die Halbwertsbreite $\nu_{1/2}$ der $\nu(\text{ND})$ Bande bei Zimmertemperatur größer als 20 cm^{-1} . Bei 100 K spaltet die $\nu(\text{ND})$ in zwei Banden auf. Da der Quotient $\Delta\nu(\text{ND})/\Delta T$ fast null ist, muß hier eine sehr schwache Wasserstoffbrückenbindung vorliegen. Bei tiefen Temperaturen nimmt die Halbwertsbreite $\nu_{1/2}$ der $\nu(\text{ND})$ drastisch zu, so daß hier auf eine NH_3 -Dynamik in $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ geschlossen werden kann. Alle Proben wurden mit Röntgenheizaufnahmen im Temperaturbereich von 100 K bis 293 K untersucht, um Phasenumwandlungen auszuschließen.

4.4 Diskussion

Frühere Ergebnisse zeigen, daß die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung in $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}^-$ und I^-), in denen die Zn^{2+} -Ionen tetraedrisch von vier NH_3 Molekülen (Koordinationszahl $\text{KZ} = 4$, $\nu(\text{ND}, 293 \text{ K}) < 2430 \text{ cm}^{-1}$) umgeben sind, stärker sind als in oktaedrisch koordinierten $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Salzen ($\text{KZ} = 6$, $\nu(\text{ND}, 293 \text{ K}) > 2434 \text{ cm}^{-1}$) [38].

Die Wellenzahlen von $\nu(\text{ND})$ in $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ ($\text{KZ} = 2 + 2$, $\nu(\text{ND}, 293 \text{ K}) = 2432 \text{ cm}^{-1}$) sind bathochrom verschoben, verglichen mit denen von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Salzen und $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{KZ} = 4 + 2$, $\nu(\text{ND}, 293 \text{ K}) = 2447 \text{ cm}^{-1}$ für $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ und $\nu(\text{ND}, 293 \text{ K}) = 2440 \text{ cm}^{-1}$ für $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$). Daraus könnte geschlossen werden, daß eine niedrigere Koordinationszahl zu einer Rotverschiebung der $\nu(\text{ND})$ -Banden führt.

In $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ ist die Dynamik der NH_3 -Moleküle bei 293 K [42] angeregt, dadurch läßt sich die große Änderung der Halbwertsbreite $\nu_{1/2}$ mit der Temperatur erklären. Auf der anderen Seite zeigt der unterschiedliche Einfluß der

Temperatur auf die Halbwertsbreite $\nu_{1/2}$ in Diamminnickelsalzen, daß hier eine NH_3 -Dynamik noch nicht aktiviert ist.

Bei 293 K kann für $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$ und Br^-) nur eine breite $\nu(\text{ND})$ -Bande beobachtet werden. Auffällig ist $\nu(\text{ND}, \text{Br}^-) < \nu(\text{ND}, \text{Cl}^-)$ (vgl. Tab. 4. 2), was bedeutet, daß Bromidionen bessere Akzeptoren für Wasserstoffbrücken sind als Chloridionen. Bei 100 K zeigen beide Komponenten eine Aufspaltung der $\nu(\text{ND})$ -Bande in zwei unterschiedliche Banden. Für $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ deutet der Quotient $\Delta\nu(\text{ND})/\Delta T$ auf $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ -Wasserstoffbrücken hin, aber die geringe Differenz in der Halbwertsbreite $\nu_{1/2}$ der $\nu(\text{ND})$ -Bande ist ein Hinweis darauf, daß keine NH_3 -Dynamik stattfinden sollte. Für $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ verweist der Quotient $\Delta\nu(\text{ND})/\Delta T$ auf $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Br}^-$ -Wasserstoffbrückenbindungen. Die Halbwertsbreite $\nu_{1/2}$ der $\nu(\text{ND})$ steigt drastisch, was bei einer NH_3 -Dynamik sehr ungewöhnlich ist.

Es ist allerdings mit den bisherigen Ergebnissen nicht möglich zu unterscheiden, ob die Koordinationszahl der Metallionen oder die Art der koordinierenden Atome wichtiger für die Rotverschiebung der $\nu(\text{ND})$ -Banden sind. Die Unterschiede in den $\nu(\text{ND})$ -Frequenzen sind nur sehr klein. Da die Strukturen der Di- und Tetramminzink(II)-Salze unterschiedlich sind, findet allem Anschein nach eine Überlagerung mehrerer Effekte statt, die einen Einfluß auf die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung haben können. Da die Strukturen und damit die Abstände nicht bekannt sind, ist es schwer möglich, diese Effekte zu separieren.

Ein besseres Modell zu diskutieren, das die Lage der $\nu(\text{ND})$ -Bande als Funktion eines mittleren Bindungsabstandes zwischen Zentralatom und koordinierenden Atomen beschreibt, ist ein wahrscheinlich wenig erfolgreicher Versuch, da bislang nur wenige Daten über Ammoniakate publiziert wurden.

V. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$: Kristallstruktur und Infrarotspektren

5.1 Einleitung

Ziel unserer Arbeit in den letzten Jahren war es, kristalline Ammoniakate von Metallsalzen röntgenographisch und schwingungsspektroskopisch zu charakterisieren, um zum einen ein allgemeines Aufbauprinzip für diese Verbindungsklasse zu ermitteln und zum anderen Aussagen über die Bewegung von Ammoniakmolekülen im Festkörper und die mit ihnen verbundenen Phasenumwandlungen machen zu können [37]. Nachdem zunächst im wesentlichen Ammoniakate von Salzen mit einwertigen Anionen dargestellt und charakterisiert wurden, war es nun interessant, welche Strukturen und dynamischen Prozesse bei Verbindungen zweiwertiger Anionen auftreten. Für einwertige Anionen konnte gezeigt werden, daß in allen näher untersuchten Ammoniakaten Wasserstoffbrückenbindungen für den dreidimensionalen Zusammenhalt der Kristalle sorgen. Die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen ist mit der Ladungsdichte am Akzeptormolekül korreliert [45]. Geht man nun von einwertigen zu zweiwertigen Anionen über, erwartet man einen anderen Strukturtyp sowie Änderungen in der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen und damit verbunden andere Bewegungsmechanismen der NH_3 -Moleküle.

5.2 Experimentelles

Hexamminickel(II)sulfat wurde aus einer wässrigen Lösung von Nickel(II)sulfat Hexahydrat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 99,8% Aldrich) durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak (NH_3 : Messer Griesheim, 99,8%) hergestellt [37]. Es fiel ein dunkelblauer Niederschlag von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$, aus dem nach langsamem Einengen im Exsikkator über NaOH schön gewachsene, dunkelblaue Kristalle entstanden. Die Zusammensetzung der Präparate wurde mittels einer Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ermittelt. Deuterierte Präparate konnten durch Verwendung von volldeutertem Ammoniak (ND_3 : ICON, USA 99 at% D) an einem Tensi-Eudiometer nach Hüttig [39] erhalten werden.

5.3 Röntgenographische Untersuchungen

Zur Ermittlung der Raumgruppe von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ wurden Präzessionsaufnahmen mit MoK_α -Strahlung angefertigt. Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte bei 293 K auf einem STOE IPDS-Einkristalldiffraktometer. Die kristallographischen Daten sind zusammen mit den Meßparametern in Tab. 5.1 aufgeführt. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELXL-97 [32] unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome [44] durchgeführt. Die erhaltenen Lageparameter und Temperaturfaktoren sind in Tab. 5.2 und 5.3, die Bindungslängen in Tab. 5.4 zusammengestellt.

Tab. 5.1 Kristallographische und meßtechnische Daten der Röntgeneinkristallstrukturbestimmung von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ (Standardabweichungen in Klammern).

Molmasse (a.u.)	256,97
Kristallgröße (mm^3)	$0,15 \times 0,21 \times 0,27$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr.14)
Z	4
Gitterkonstanten (pm)	$a = 705,0(1)$ $b = 1195,2(2)$ $c = 1180,0(2)$ $\beta = 96,14(3)^\circ$
Zellvolumen (10^6 pm^3)	988,6(3)
$d_{\text{rö}}$ (Mg m^{-3})	1,727
Diffraktometer	STOE IPDS orientierter Graphit-Monochromator
Meßtemperatur (K)	293(2)
Plattenabstand (mm)	60
Wellenlänge (pm)	71,073 (MoK_α)
Meßbereich φ ($^\circ$), $\Delta\varphi$ ($^\circ$)	$0 \leq \varphi \leq 360$, 1,0
Absorptionskorrektur [43]	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung
Meßbereich ($^\circ$)	$2,91 \leq \theta \leq 27,55$ $-9 \leq h \leq 9$ $-15 \leq k \leq 15$ $-15 \leq l \leq 15$

Fortsetzung von Tab. 5.1

gem. Reflexe	16384
davon symmetrieunabhängig	2271
davon berücksichtigt	2012
Zahl der verfeinerten Parameter	181
$R_1 (I > 2,5 \sigma_I)$, $wR_2 (I > 2,5 \sigma_I)^a$	0,0394; 0,1075
R_1 (alle), wR_2 (alle)	0,0441; 0,1103
GooF	1,021
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$)	1,39; -0,58

^a $w = 1/[\sigma^2(F^2) + (a P)^2 + 1,57 P]$ mit $P = [\max(F_0^2, 0) + 2 F_c^2]/3$ und $a = 0,0655$

Tab. 5.2 Ortsparameter und isotrope Temperaturfaktoren U^{eq} (10^4 pm^2) von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$.

Atom	x	y	z	U^{eq}
Ni	0,75992(5)	0,25568(3)	0,49299(3)	0,0194(2)
N(1)	0,6139(7)	0,2042(4)	0,3324(4)	0,0262(7)
N(2)	0,9092(4)	0,3064(3)	0,6492(2)	0,0308(6)
N(3)	0,7961(4)	0,4142(2)	0,4157(2)	0,0311(6)
N(4)	0,7170(4)	0,0938(2)	0,5600(3)	0,0329(6)
N(5)	1,0163(4)	0,1897(2)	0,4390(2)	0,0281(5)
N(6)	0,5036(4)	0,3218(2)	0,5456(2)	0,0294(6)
S	0,26382(8)	0,42276(5)	0,24614(5)	0,0188(2)
O(1)	0,2150(5)	0,4338(3)	0,3631(3)	0,0668(9)
O(2)	0,1086(5)	0,4670(3)	0,1696(3)	0,0670(1)
O(3)	0,4401(4)	0,4868(2)	0,2412(3)	0,0630(9)

Fortsetzung von Tab. 5.2

O(4)	0,2954(4)	0,3033(2)	0,2261(3)	0,0582(8)
H(11)	0,606(7)	0,165(2)	0,325(4)	0,02(2)
H(12)	0,556(5)	0,223(4)	0,317(4)	0,02(1)
H(13)	0,564(5)	0,192(4)	0,353(3)	0,00(1)
H(21)	0,846(7)	0,288(5)	0,698(4)	0,07(2)
H(22)	0,922(7)	0,372(2)	0,654(4)	0,05(1)
H(23)	1,015(5)	0,285(4)	0,660(4)	0,06(1)
H(31)	0,702(5)	0,430(4)	0,369(3)	0,05(1)
H(32)	0,799(6)	0,464(3)	0,465(3)	0,04(1)
H(33)	0,896(5)	0,425(4)	0,385(4)	0,05(1)
H(41)	0,817(5)	0,076(4)	0,602(4)	0,05(1)
H(42)	0,625(5)	0,082(4)	0,560(4)	0,05(1)
H(43)	0,702(7)	0,044(3)	0,510(3)	0,05(1)
H(51)	1,090(6)	0,166(4)	0,497(3)	0,06(1)
H(52)	0,992(5)	0,135(3)	0,391(3)	0,03(9)
H(53)	1,091(6)	0,233(3)	0,399(4)	0,05(1)
H(61)	0,419(6)	0,343(4)	0,490(3)	0,05(1)
H(62)	0,443(7)	0,275(4)	0,585(4)	0,06(2)
H(63)	0,521(6)	0,382(3)	0,587(3)	0,04(1)

U^{eq} ist definiert als: $(1/3)\sum_i\sum_j U^{ij}a^i a^j$

Tab. 5.3 Anisotrope Temperaturfaktoren U^{ij*} (10⁴ pm²) von [Ni(NH₃)₆]SO₄.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ¹²	U ¹³	U ²³
Ni	0,0194(2)	0,0207(2)	0,0178(2)	0,0018(1)	0,0006(1)	-0,0001(1)
S	0,0180(3)	0,0171(3)	0,0209(3)	0,0008(2)	-0,0001(2)	-0,0002(2)
N(1)	0,026(2)	0,026(2)	0,025(2)	0,007(1)	-0,006(2)	-0,006(1)
N(2)	0,031(1)	0,033(1)	0,026(1)	0,006(1)	-0,005(1)	-0,006(1)
N(3)	0,032(1)	0,027(1)	0,034(1)	0,002(1)	0,003(1)	0,004(1)
N(4)	0,032(1)	0,029(1)	0,037(1)	-0,001(1)	0,003(1)	0,007(1)
N(5)	0,025(1)	0,033(1)	0,026(1)	0,005(1)	0,003(1)	-0,001(1)
N(6)	0,025(1)	0,037(1)	0,026(1)	0,007(1)	0,003(1)	0,000(1)
O(1)	0,087(2)	0,079(2)	0,038(2)	0,021(1)	0,023(2)	0,004(1)
O(2)	0,058(2)	0,046(2)	0,086(2)	0,004(1)	-0,041(2)	0,008(2)
O(3)	0,033(1)	0,044(2)	0,112(3)	-0,010(1)	0,007(1)	0,018(1)
O(4)	0,048(2)	0,028(1)	0,093(2)	0,010(2)	-0,016(1)	-0,015(1)

* Die U^{ij} sind definiert als: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

5.4 Strukturbeschreibung

[Ni(NH₃)₆]SO₄ kristallisiert in der Raumgruppe P2₁/c, Z = 4, β = 96,14(3)° mit den Gitterkonstanten a = 705,0(1) pm, b = 1195,2(2) pm und c = 1180,0(2) pm. Aus Abb. 5.1 ist zu erkennen, daß es sich bei [Ni(NH₃)₆]SO₄ um eine Struktur mit Schichten parallel [110] handelt. Die leicht verzerrten Ni(NH₃)₆²⁺-Oktaeder

(Lagesymmetrie C_1) sowie die SO_4^{2-} -Tetraeder durchziehen die Struktur in Strängen parallel $[100]$. Die NH_3 -Moleküle mit 18 unterschiedlichen Wasserstoffatomen donieren Wasserstoffbrücken zu sechs verschiedenen, kristallographisch äquivalenten Sulfationen (Abb. 5.2). Die zugehörigen NAO-Abstände betragen 272 - 340 pm. Ein HAO-Abstand von 270 pm stellt offensichtlich eine Obergrenze für N-HAO-Brücken dar (s. Tab. 5.4). Die Wasserstoffatome H21, H13 sowie H43 donieren keine oder nur extrem schwache Wasserstoffbrücken.

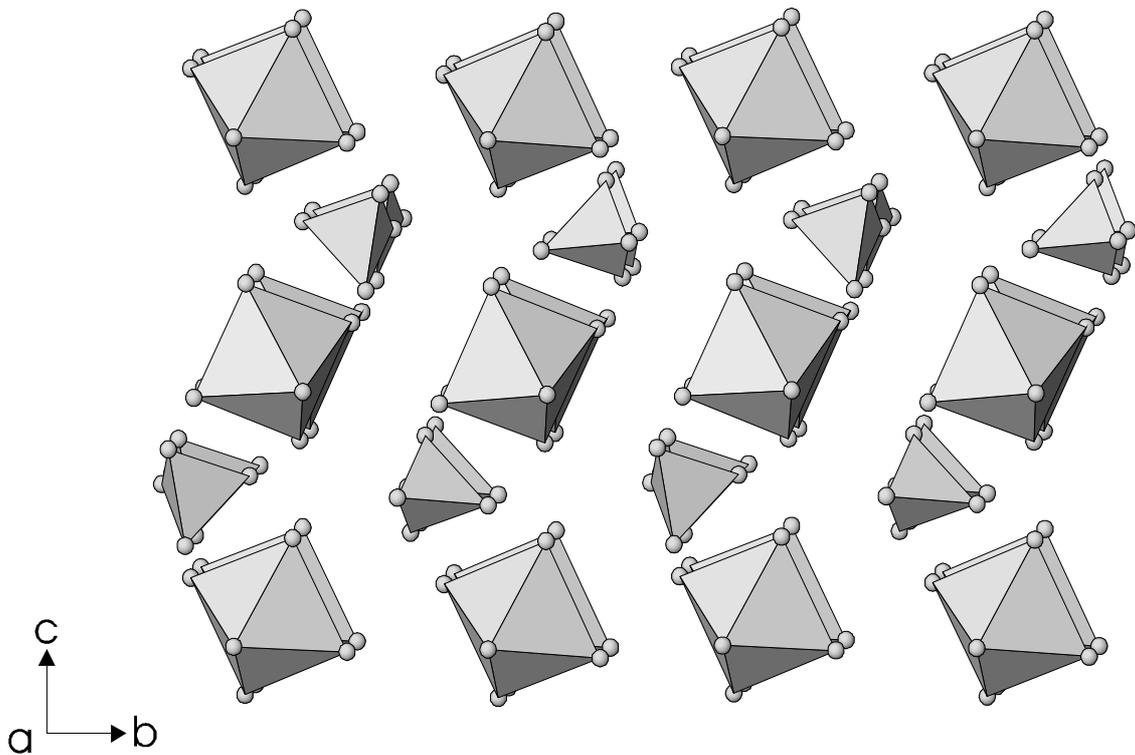


Abb. 5.1: Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$, Projektion in Richtung $[100]$.

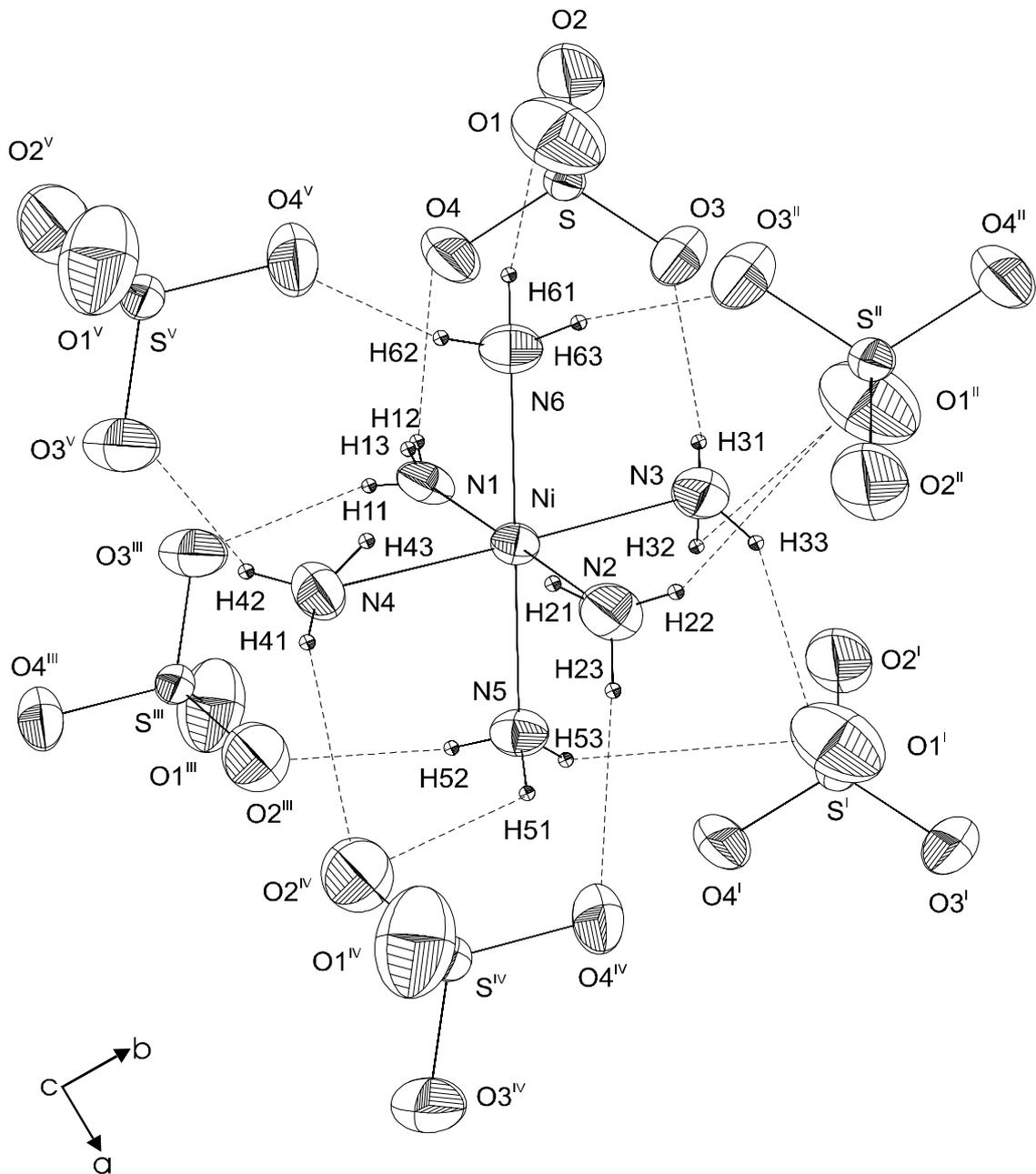


Abb. 5.2: Koordinationspolyeder der $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Ionen
(-----, Wasserstoffbrücken).

Tab. 5.4 Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$.

Symmetrieeoperatoren:

(i) $x+1, y, z$	(iv) $x+1, -y+1/2, z+1/2$
(ii) $-x+1, -y+1, -z+1$	(v) $x, -y+1/2, z+1/2$
(iii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$	

$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ -Koordinationspolyeder

Ni — N(1)	214,7(4)	Ni — N(4)	212,4(3)
Ni — N(2)	211,1(3)	Ni — N(5)	213,1(3)
Ni — N(3)	213,0(3)	Ni — N(6)	212,5(3)
N(1) - Ni - N(2)	178,7(2) $^\circ$	N(2) - Ni - N(3)	92,7(1) $^\circ$
N(1) - Ni - N(3)	86,8(1) $^\circ$	N(3) - Ni - N(4)	176,4(1) $^\circ$
N(1) - Ni - N(4)	89,6(2) $^\circ$	N(3) - Ni - N(5)	93,2(1) $^\circ$
N(1) - Ni - N(5)	88,4(2) $^\circ$	N(3) - Ni - N(6)	86,5(1) $^\circ$
N(1) - Ni - N(6)	91,3(2) $^\circ$	N(4) - Ni - N(5)	86,2(1) $^\circ$
N(2) - Ni - N(4)	90,8(1) $^\circ$	N(4) - Ni - N(6)	94,1(1) $^\circ$
N(2) - Ni - N(5)	90,5(5) $^\circ$	N(5) - Ni - N(6)	179,6(1) $^\circ$
N(2) - Ni - N(6)	89,9(1) $^\circ$		

Fortsetzung von Tab. 5.4

Sulfation

S — O(1)	146,4(3)	O(1) - S - O(3)	106,0(2)°
S — O(2)	144,3(3)	O(1) - S - O(4)	107,1(2)°
S — O(3)	146,6(3)	O(2) - S - O(3)	111,9(2)°
S — O(4)	146,8(3)	O(2) - S - O(4)	112,0(2)°
O(1) - S - O(2)	108,5(3)°	O(3) - S - O(4)	111,0(2)°

Wasserstoffbrücken

N(1) — O(4)	272,3(3)	N(1) — H(12) \wedge O(4)	172,9(6)°
N(1) — O(3) ⁱⁱⁱ	275,3(7)	N(1) — H(11) \wedge O(3) ⁱⁱⁱ	170,0(4)°
N(1) — O(2) ⁱⁱⁱ	344,6(6)		
N(2) — O(4) ^{iv}	307,1(2)	N(2) — H(23) \wedge O(4) ^{iv}	165,9(3)°
N(2) — O(1) ⁱⁱ	322,5(5)	N(2) — H(22) \wedge O(1) ⁱⁱ	150,3(3)°
N(2) — O(2) ⁱⁱ	346,1(5)		
N(2) — O(2) ^{iv}	355,6(5)		
N(3) — O(1) ⁱ	309,1(2)	N(3) — H(33) \wedge O(1) ⁱ	159,5(3)°
N(3) — O(1) ⁱⁱ	318,8(5)	N(3) — H(32) \wedge O(1) ⁱⁱ	164,8(3)°
N(3) — O(3)	319,2(5)	N(3) — H(31) \wedge O(3)	175,8(3)°
N(4) — O(2) ^{iv}	301,0(4)	N(4) — H(41) \wedge O(2) ^{iv}	165,2(4)°

Fortsetzung von Tab. 5.4

$\text{N}(4) - \text{O}(3)^{\text{v}}$	319,5(4)	$\text{N}(4) - \text{H}(42) \wedge \text{O}(3)^{\text{v}}$	162,2(4) $^\circ$
$\text{N}(4) - \text{O}(2)^{\text{iii}}$	344,3(3)		
$\text{N}(5) - \text{O}(2)^{\text{iii}}$	304,3(1)	$\text{N}(5) - \text{H}(52) \wedge \text{O}(2)^{\text{iii}}$	157,1(3) $^\circ$
$\text{N}(5) - \text{O}(2)^{\text{iv}}$	331,1(2)	$\text{N}(5) - \text{H}(51) \wedge \text{O}(2)^{\text{iv}}$	143,9(2) $^\circ$
$\text{N}(5) - \text{O}(1)^{\text{i}}$	339,7(1)	$\text{N}(5) - \text{H}(53) \wedge \text{O}(1)^{\text{i}}$	148,1(4) $^\circ$
$\text{N}(6) - \text{O}(4)^{\text{v}}$	309,8(3)	$\text{N}(6) - \text{H}(62) \wedge \text{O}(4)^{\text{v}}$	162,3(4) $^\circ$
$\text{N}(6) - \text{O}(1)$	310,3(4)	$\text{N}(6) - \text{H}(61) \wedge \text{O}(1)$	167,5(4) $^\circ$
$\text{N}(6) - \text{O}(3)^{\text{ii}}$	339,2(1)	$\text{N}(6) - \text{H}(63) \wedge \text{O}(3)^{\text{ii}}$	161,2(3) $^\circ$

5.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Abbildungen 5.3 - 5.5 zeigen die IR-Spektren von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ (0%, 10% und 70% D) bei 295 K und 40 bzw. 100 K einschließlich der Zuordnung der beobachteten Banden zu den inneren Schwingungen der Sulfationen ($\nu_1 - \nu_4$) und NH_3 -Moleküle (ν_{NH} , ν_{ND} , δ_{as} , δ_{s}) sowie zu den Rockingschwingungen der NH_3 -Moleküle (ρ).

Die schon aus den unterschiedlichen S-O-Abständen (s. Tab. 5.4) erkennbare Verzerrung der kristallographisch äquivalenten SO_4^{2-} -Ionen (Lagesymmetrie C_1) manifestiert sich in den Spektren durch Aufspaltung der asymmetrischen SO-Streck- (ν_3) und SO_4 -Deformationsschwingungen (ν_4) (s. Abb. 5.3).

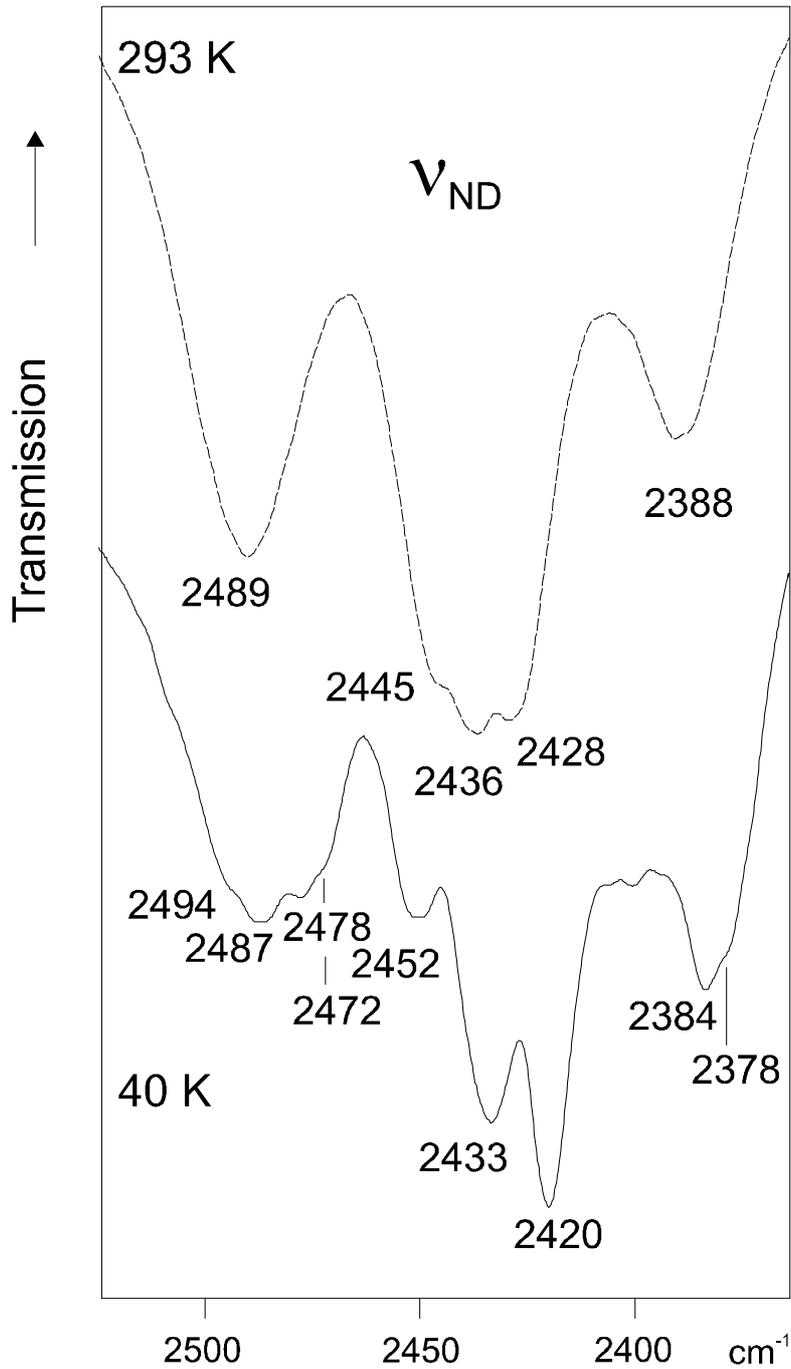


Abb. 5.4: IR-Spektren eines zu 10 % deuterierten Präparates von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ bei 293 K und 40 K im Bereich der ND-Streckschwingungen.

Die dynamische Orientierungsfehlordnung der Amminliganden (bis unterhalb 100 K) macht sich in den relativ großen Halbswertsbreiten insbesondere der Rocking- und Deformationsschwingungen bemerkbar (s. Abb. 5.3). Bei 40 K hingegen ist die Dynamik der Liganden soweit eingeschränkt, daß die Deformationsschwingungen der sechs kristallographisch verschiedenen NH_3 -Moleküle weitgehend getrennt beobachtet werden können. So zeigen die Spektren (s. Abb. 5.3 und 5.5) fünf der sechs erwarteten symmetrischen NH_3 -Deformationsschwingungen und acht der erwarteten zwölf asymmetrischen Deformationsschwingungen (Aufhebung der Entartung, Lagesymmetrie C_1).

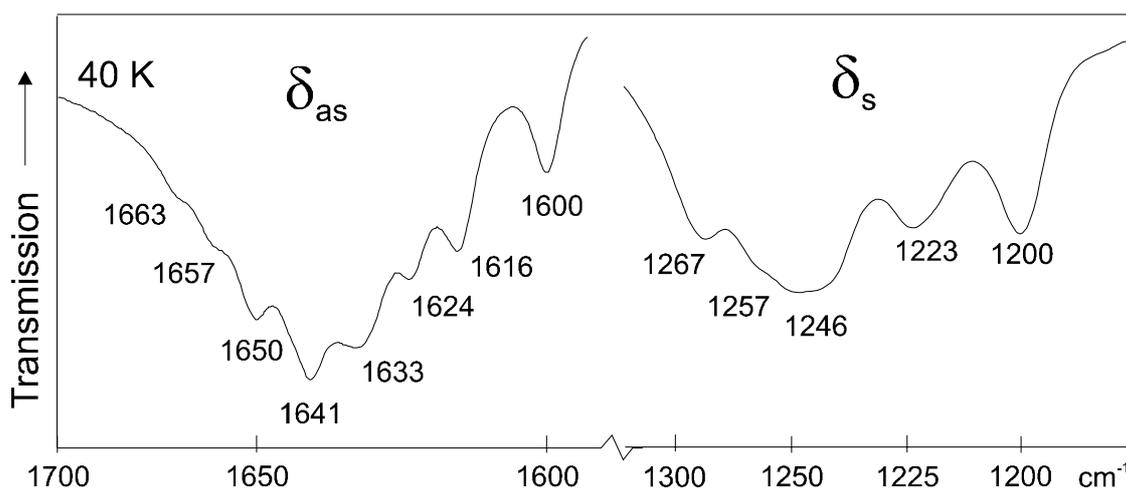


Abb. 5.5: IR-Spektren von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ im Bereich der asymmetrischen (δ_{as}) und symmetrischen Deformationsschwingungen (δ_{s}) der NH_3 -Liganden.

Von den erwarteten 18 entkoppelten ND-Streckschwingungen (matrixisolierte NH_2D -Moleküle) in den Spektren isotopenverdünnter Präparate werden bei 40 K nur etwa sechs bis neun Banden beobachtet (s. Abb. 5.4). Ihre sehr unterschiedlichen Wellenzahlen (2378 - 2494 cm^{-1}) bestätigen die schon aufgrund der NAO-Abstände (s. Tab. 5.4) vermutete sehr unterschiedliche Stärke der Wasserstoffbrücken zwischen den Amminliganden und den SO_4^{2-} -Ionen von

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$. Nach unserem Wissen sind erstaunlicherweise im Vergleich zu anderen X-HAY-Wasserstoffbrücken bislang keine ν_{ND} vs. $r_{\text{N}\dots\text{O}}$ -Korrelationskurven bekannt. Unter der Annahme der Existenz einer entsprechenden Korrelation ordnen wir die ND-Banden $< 2400 \text{ cm}^{-1}$ den relativ starken Brücken der Wasserstoffatome H12, H11 und H41 und die Banden $> 2470 \text{ cm}^{-1}$ den Wasserstoffatomen H21, H13, H43, H53 und H63 zu, die, wenn überhaupt, nur schwache Wasserstoffbrücken bilden.

5.6 Diskussion und Schlußfolgerung

Die Amminliganden von $\text{Ni}[(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ sind bei Zimmertemperatur wie bei anderen Ammoniakaten orientierungsfehlgeordnet, was die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreiten der NH_3 -Banden zeigt. Erst bei Temperaturen weit unter der Temperatur des flüssigen Stickstoffs nehmen die Wasserstoffatome feste Positionen ein, so daß den einzelnen N-HAO-Wasserstoffbrücken definierte Schwingungsbanden zugeordnet werden können. Die Möglichkeit der Ermittlung ungefährender Wasserstofflagen bei der Zimmertemperatur-Röntgenstrukturanalyse deutet darauf hin, daß die Residenzzeiten der H-Atome im Vergleich zur Dauer der Flipp-Bewegung groß sind. Die auf den ersten Blick unverständliche Kristallstruktur, d. h. kristallographisch äquivalente Sulfationen und sechs kristallographisch verschiedene NH_3 -Moleküle mit 18 verschiedenen Wasserstoffatomen und entsprechend unterschiedlich starken Wasserstoffbrücken, kommt durch die Nonkompatibilität tetraedrischer SO_4^{2-} -Ionen und oktaedrischer Kationen zustande, wobei offensichtlich die Wasserstoffbrückenakzeptoren (Sulfat-Sauerstoffatome) die Wasserstoffbrückendonoren (NH_3 -Moleküle) stärker beeinflussen als umgekehrt.

VI. Spektroskopische und strukturelle Untersuchungen an $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$

6. 1. Einleitung

Nachdem für $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ [46] gezeigt wurde, daß Wasserstoffbrückenbindungen für den dreidimensionalen Zusammenhalt der Kristalle verantwortlich sind, wurde eine entsprechende Kupferverbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ als weiterer Vertreter dieser Klasse untersucht. Analog zur Nickelverbindung [46] und anderen Ammoniakverbindungen [37, 47] würde man auch für die Kupferionen eine oktaedrische Koordination durch die Ammoniakmoleküle erwarten, was sich aber nicht bestätigte. Stattdessen findet man quadratische Pyramiden, die aus drei kristallographisch verschiedenen NH_3 -Molekülen gebildet werden, die wie bei $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ in Schichten angeordnet sind. In der Literatur [48] werden E.S.R.-Spektren und IR-Spektren dieser Verbindung gezeigt, deren IR-Frequenzen in dem von uns beobachteten Frequenzbereich liegen. Aus Röntgenpulverdaten wird die Verbindung einem tetragonalen Kristallsystem zugeordnet, allerdings ohne Angabe von Gitterkonstanten.

6. 2. Experimentelles

Pentamminkupfer(II)sulfat wurde aus einer wässrigen Lösung von Kupfer(II)sulfat-Dihydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$: 99,8 % Aldrich) durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak (NH_3 : Messer Griesheim, 99,8 %) hergestellt [45]. Es entstand ein dunkelroter Niederschlag von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$, aus dem nach langsamem Einengen im Exsikkator über NaOH schön gewachsene, rotbraune

Kristalle entstanden. Die Zusammensetzung der erhaltenen Präparate wurde mittels einer Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ermittelt. Deuterierte Präparate konnten durch Verwendung von volldeutertem Ammoniak (ND_3 ; ICON, USA 99 at % D) an einem Tensiediometer nach Hüttig [39] erhalten werden.

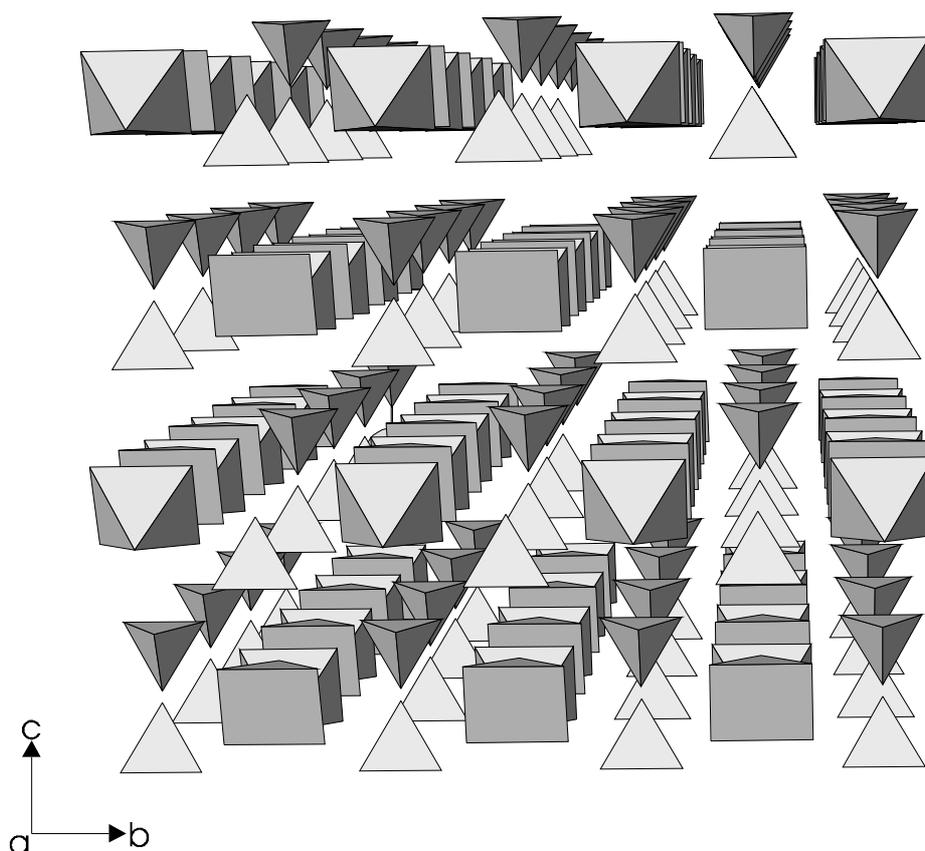


Abb. 6. 1: Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$, Projektion in Richtung $[100]$.

6. 3. Röntgenographische Untersuchungen

Die Raumgruppe von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ wurde durch Präzessionsaufnahmen mit MoK_α -Strahlung ermittelt. Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte bei 293 K auf einem Enraf-Nonius-Einkristalldiffraktometer. Die kristallographischen

Daten sind zusammen mit den Meßparametern in Tab. 6. 1. aufgeführt. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELXL-97 [32] unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome [44] durchgeführt. Die erhaltenen Lageparameter und Temperaturfaktoren sind in Tab. 6. 2 und 6. 3, die Bindungslängen in Tab. 6. 4 zusammengestellt.

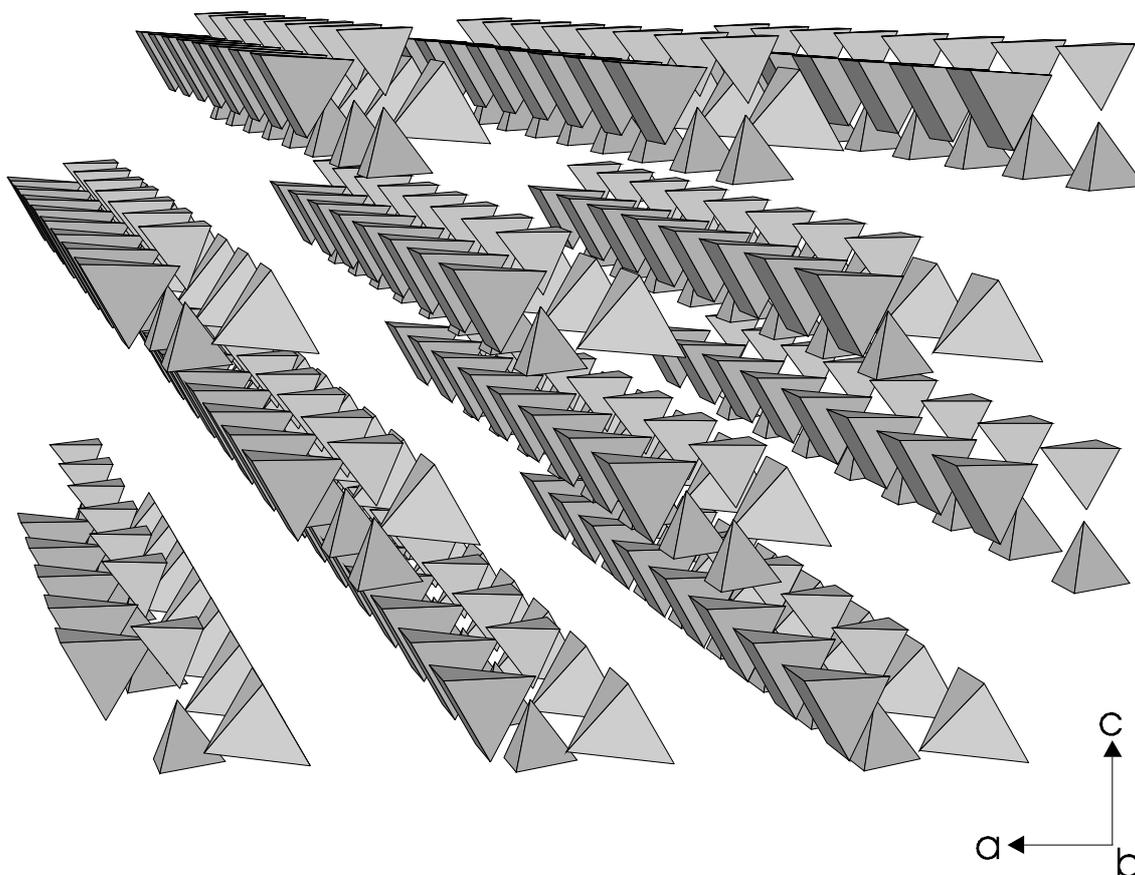


Abb. 6. 2: Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$, Projektion in Richtung $[010]$.

Tab. 6. 1. Kristallographische und meßtechnische Daten der Röntgeneinkristallstrukturbestimmung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$
 (Standard-abweichungen in Klammern).

Molmasse (a.u.)	256,97
Kristallgröße (mm^3)	$0,12 \times 0,16 \times 0,25$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Z	4
Gitterkonstanten (pm)	a = 1065,5(2) b = 707,1(1) c = 1199,0(2)
Zellvolumen (10^6 pm^3)	903,34(3)
$d_{\text{rö}}$ (Mg m^{-3})	1,268
Diffraktometer	Enraf-Nonius-CAD4
Meßtemperatur (K)	293(2)
Meßbereich ($^\circ$)	
Absorptionkorrektur	NRCVAX [49]
Meßbereich ($^\circ$)	2,56 $<\theta < 29,96$ $0 \leq h \leq 14$ $-9 \leq k \leq 9$ $16 \leq l \leq -16$
gem. Reflexe	13719
davon symmetrieunabhängig	1409
davon berücksichtigt	1131
Zahl der verfeinerten Parameter	91
$R_1 (I > 2,5 \sigma_I)$, $wR_2 (I > 2,5 \sigma_I)^a$	0,0308; 0,1039
R_1 (alle), wR_2 (alle)	0,0521; 0,0964
Goof	1,043
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ ($\text{e } \text{Å}^{-3}$)	1,31; -0,56

^a $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (a P)^2 + 1,57 P]$ mit $P = [\max(F_0^2, 0) + 2 F_c^2]/3$ und $a = 0,0527$

Tab. 6. 2 Ortsparameter und isotrope Temperaturfaktoren $U^{\text{eq}}(10^4 \text{ pm}^2)$ von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$.

Atom	Lage	x	y	z	U^{eq}
Cu	4c	0,50751(4)	0,25	0,74115(3)	0,0263(2)
S	4c	0,25269(7)	0,25	0,38595(7)	0,0209(2)
N(1)	8d	0,4284(2)	0,0445(4)	0,6467(2)	0,0329(5)
N(2)	8d	0,5624(2)	0,0419(4)	0,8467(2)	0,0342(5)
N(3)	4c	0,7045(7)	0,25	0,6562(7)	0,0504(14)
O(1)	4c	0,2472(3)	0,25	0,2643(3)	0,0519(9)
O(2)	4c	0,3852(3)	0,25	0,4201(3)	0,0495(8)
O(3)	8d	0,1930(2)	0,0802(3)	0,4312(2)	0,0494(6)
H(11)	8d	0,479(2)	-0,030(4)	0,633(3)	0,031(8)
H(12)	8d	0,397(3)	0,0892(5)	0,594(2)	0,044(9)
H(13)	8d	0,375(3)	-0,009(5)	0,678(3)	0,06(1)
H(21)	8d	0,499(2)	-0,014(5)	0,867(3)	0,05(1)
H(22)	8d	0,606(3)	0,0738(5)	0,900(2)	0,048(9)
H(23)	8d	0,605(3)	-0,036(4)	0,811(3)	0,04(1)
H(31)	4c	0,699(11)	0,25	0,606(4)	0,08(5)
H(32)	4c	0,669(5)	0,25	0,615(3)	0,00(1)
H(33)	4c	0,755(3)	0,25	0,669(4)	0,00(1)

U^{eq} ist definiert als: $(1/3)\sum_i \sum_j U^{ij} a_i^i a_j^j$

Tab. 6. 3. Anisotrope Temperaturfaktoren U^{ij*} (10^4 pm^2) von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu	0,0283(2)	0,0250(2)	0,0257(2)	0,0000	0,0021(2)	0,0000
S	0,0212(4)	0,0194(4)	0,0221(4)	0,0000	-0,0001(3)	0,0000
N(1)	0,036(1)	0,029(1)	0,033(1)	-0,002(1)	-0,001(9)	-0,001(9)
N(2)	0,035(1)	0,034(1)	0,033(1)	-0,003(1)	-0,001(9)	0,0048(1)
N(3)	0,047(4)	0,036(2)	0,069(4)	0,000	0,025(3)	0,000
O(1)	0,079(3)	0,050(2)	0,027(1)	0,000	-0,007(1)	0,000
O(2)	0,031(2)	0,048(2)	0,069(2)	0,000	-0,008(1)	0,000
O(3)	0,057(1)	0,030(1)	0,061(1)	-0,009(1)	0,019(1)	0,006(1)

* Die U^{ij} sind definiert als: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

6. 4. Strukturbeschreibung

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ kristallisiert in der Raumgruppe $Pnma$, $Z = 4$, mit den Gitterkonstanten $a = 1065,5(2) \text{ pm}$, $b = 707,1(1) \text{ pm}$ und $c = 1199,0(2) \text{ pm}$. Aus den Abb. 6.1 - 6.3 ist zu erkennen, daß in $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ Schichten parallel (110) vorliegen. Die quadratischen $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ -Pyramiden werden von drei unterschiedlichen Stickstoff-Atomen (Lagesymmetrie C_s) gebildet. Vier Stickstoffatome bilden die Grundfläche mit annähernd gleichen Cu-O-Abständen, während der dritte Cu-O-Abstand mit 236 pm deutlich länger ist. Drei unterschiedliche Sauerstoffatome bauen den Sulfat-Tetraeder (Lagesymmetrie C_s) auf und durchziehen mit den $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ -Pyramiden die Struktur in Strängen parallel [100].

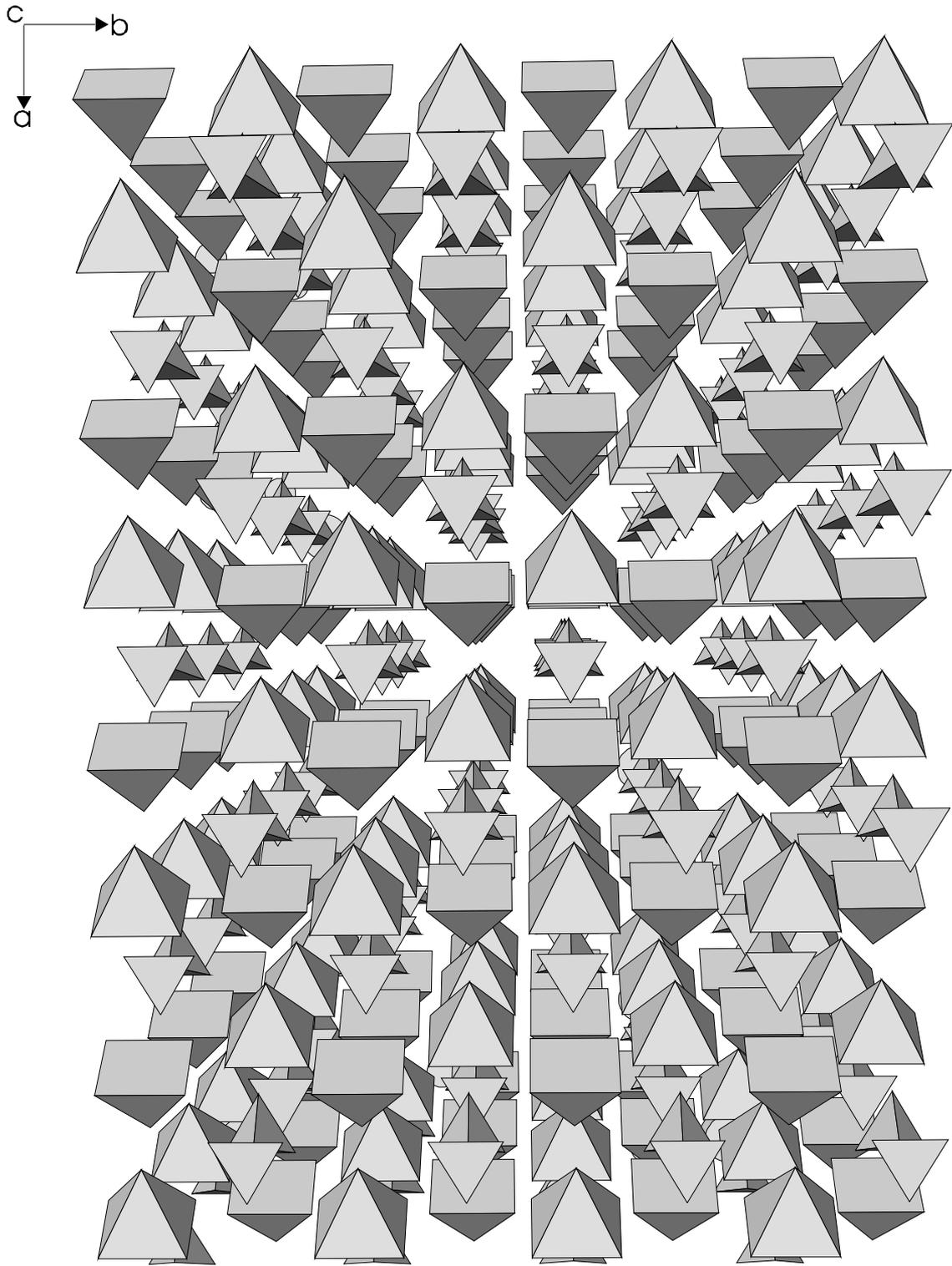


Abb. 6. 3: Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$, Projektion in Richtung $[001]$.

Tab. 6. 4. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$.

Symmetrieeoperatoren, um äquivalente Atome zu erzeugen:

(i) $x, 1/2 - y, z$	(v) $1/2 + x, y, 3/2 - z$
(ii) $1/2 - x, -y, 1/2 + z$	(vi) $1/2 + x, 1/2 - y, 3/2 - z$
(iii) $1/2 - x + 1, 1 + y, 1/2 + z$	(vii) $1 - x, -y, 1 - z$
(iv) $1/2 - x, -1/2 + y, 1/2 + z$	(viii) $1 - x, -1/2 + y, 1 - z$

 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ -Koordinationspolyeder

$\text{Cu} - \text{N}(1)$	202,7(3)	$\text{Cu} - \text{N}(2)^i$	202,7(3)
$\text{Cu} - \text{N}(1)^i$	202,7(3)	$\text{Cu} - \text{N}(3)$	236,0(5)
$\text{Cu} - \text{N}(2)$	202,7(3)		
$\text{N}(1) - \text{Cu} - \text{N}(2)$	87,0(1)	$\text{N}(2) - \text{Cu} - \text{N}(1)^i$	171,8(1)
$\text{N}(1) - \text{Cu} - \text{N}(3)$	98,3(1)	$\text{N}(2) - \text{Cu} - \text{N}(2)^i$	93,1(2)
$\text{N}(1) - \text{Cu} - \text{N}(1)^i$	91,7(2)	$\text{N}(3) - \text{Cu} - \text{N}(1)^i$	98,3(1)
$\text{N}(1) - \text{Cu} - \text{N}(2)^i$	171,8(1)	$\text{N}(3) - \text{Cu} - \text{N}(2)^i$	89,9(1)
$\text{N}(2) - \text{Cu} - \text{N}(3)$	89,9(1)		

Sulfation

$\text{S} - \text{O}(1)$	146,1(3)	$\text{O}(1) - \text{S} - \text{O}(2)$	108,6(2)
$\text{S} - \text{O}(2)$	147,0(3)	$\text{O}(1) - \text{S} - \text{O}(3)$	110,8(2)
$\text{S} - \text{O}(3)$	146,3(2)	$\text{O}(1) - \text{S} - \text{O}(3)^i$	110,8(1)
$\text{S} - \text{O}(3)^i$	146,3(2)	$\text{O}(2) - \text{S} - \text{O}(3)$	108,2(2)
		$\text{O}(2) - \text{S} - \text{O}(3)^i$	108,2(2)
		$\text{O}(3) - \text{S} - \text{O}(3)^i$	110,2(2)

Fortsetzung von Tab. 6. 4

Wasserstoffbrücken

$\text{N}(1) - \text{O}(2)^{\text{viii}}$	298,7(2)	$\text{N}(1) - \text{H}(11) \wedge \text{O}(2)^{\text{viii}}$	$174,2(3)^\circ$
$\text{N}(1) - \text{O}(2)$	311,4(1)	$\text{N}(1) - \text{H}(12) \wedge \text{O}(2)$	$157,9(3)^\circ$
$\text{N}(1) - \text{O}(1)^{\text{ii}}$	313,5(2)	$\text{N}(1) - \text{H}(13) \wedge \text{O}(1)^{\text{ii}}$	$165,2(3)^\circ$
$\text{N}(2) - \text{O}(3)^{\text{ii}}$	303,0(3)	$\text{N}(2) - \text{H}(21) \wedge \text{O}(3)^{\text{ii}}$	$163,6(3)^\circ$
$\text{N}(2) - \text{O}(3)^{\text{vi}}$	301,6(3)	$\text{N}(3) - \text{H}(22) \wedge \text{O}(3)^{\text{vi}}$	$161,5(3)^\circ$
$\text{N}(2) - \text{O}(1)^{\text{vii}}$	318,5(3)	$\text{N}(2) - \text{H}(23) \wedge \text{O}(1)^{\text{vii}}$	$171,4(3)^\circ$
$\text{N}(3) - \text{O}(3)^{\text{ii}}$	278,2(5)		
$\text{N}(3) - \text{O}(3)^{\text{v}}$	278,2(5)		

Die NH_3 -Moleküle mit neun unterschiedlichen Wasserstoffatomen donieren Wasserstoffbrücken zu sechs verschiedenen, kristallographisch äquivalenten Sulfationen (Abb. 6. 4). Die zugehörigen $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstände betragen 298 - 318 pm. Auch hier stellt ein $\text{H} \cdots \text{O}$ -Abstand von 270 pm offensichtlich eine Obergrenze für $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücken dar (siehe Tab 6. 4). Die Wasserstoffatome H31, H32 sowie H33 donieren keine oder nur extrem schwache Wasserstoffbrücken.

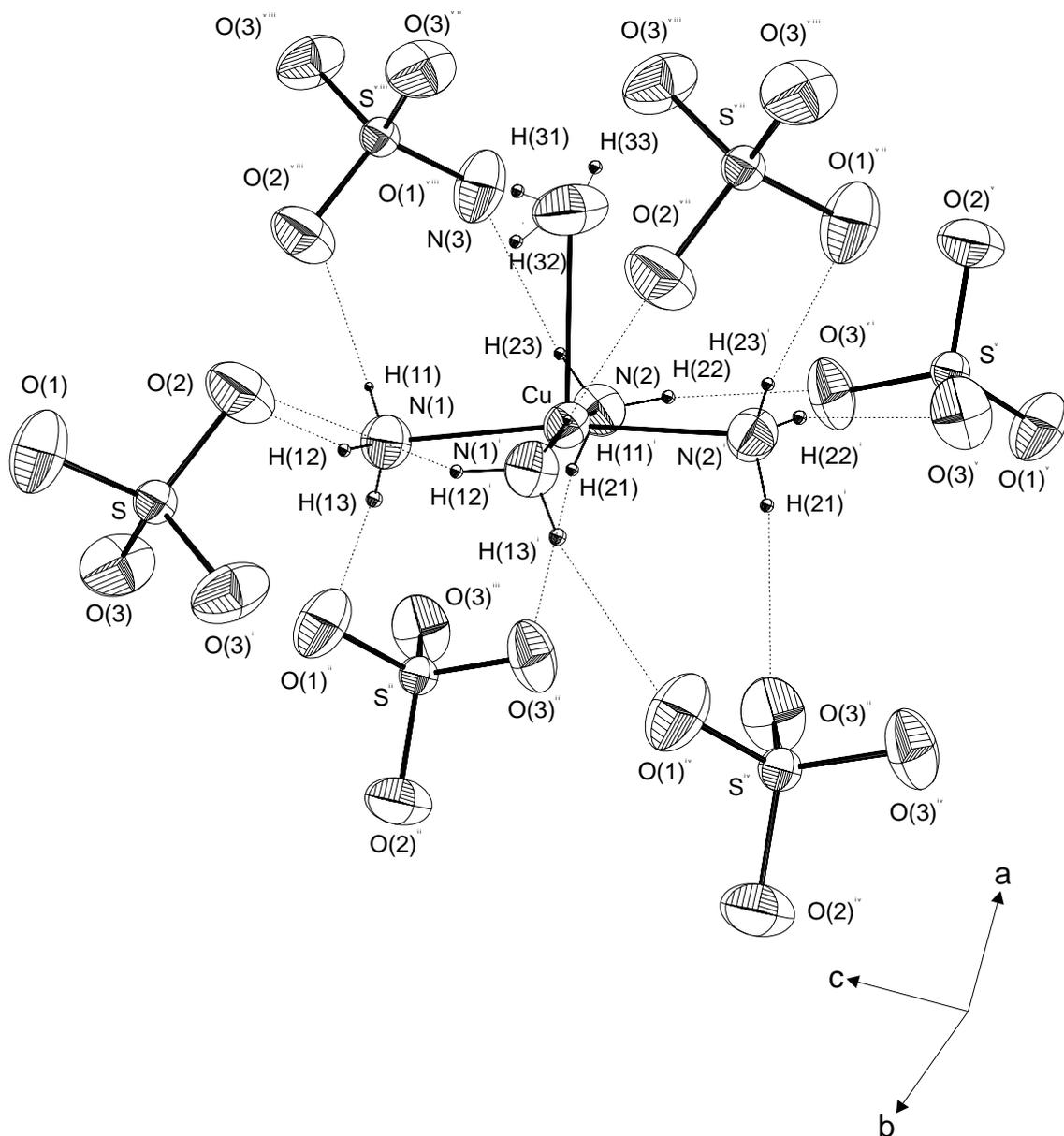


Abb. 6. 4: Koordinationspolyeder der $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Ionen (-----, Wasserstoffbrücken).

6. 5. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Abb. 6. 5 - 6. 7 zeigen die IR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ (0% , 10% und 70% D) bei 293 K und 40 K einschließlich der Zuordnung der beobachteten Banden zu den inneren Schwingungen der Sulfationen ($\nu_1 - \nu_4$) und NH_3 -Moleküle (ν_{NH} , ν_{ND} , δ_{as} , δ_{s}) sowie den Rockingschwingungen der NH_3 -Moleküle (ρ).

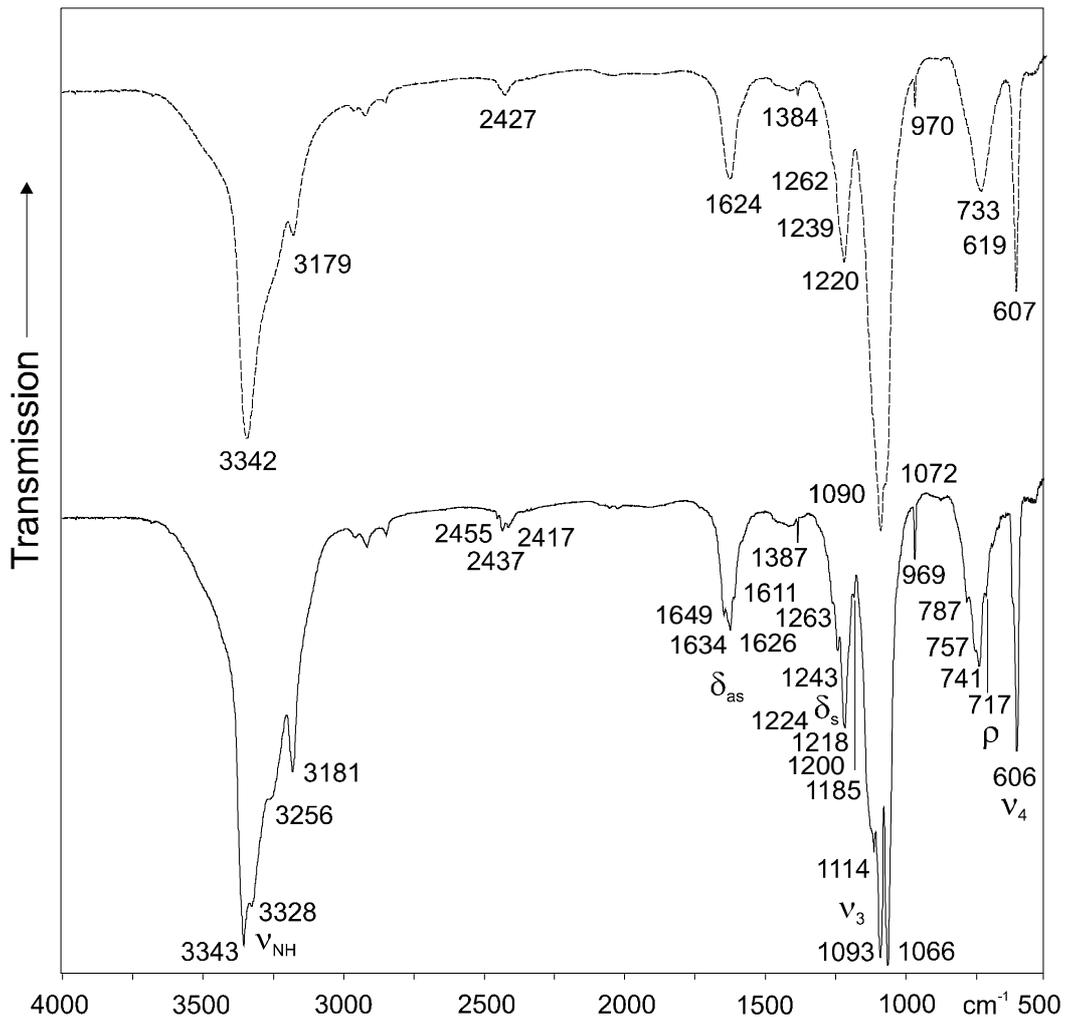


Abb. 6. 5: IR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ bei 295 K (-----) und 40 K (——) im Bereich $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ (ν_{NH} , δ_{s} , δ_{as} , ρ : Streck- und Deformationsschwingung sowie Rocking-Schwingungen der NH_3 -Moleküle, $\nu_1 - \nu_4$: innere Schwingungen der SO_4^{2-} -Ionen).

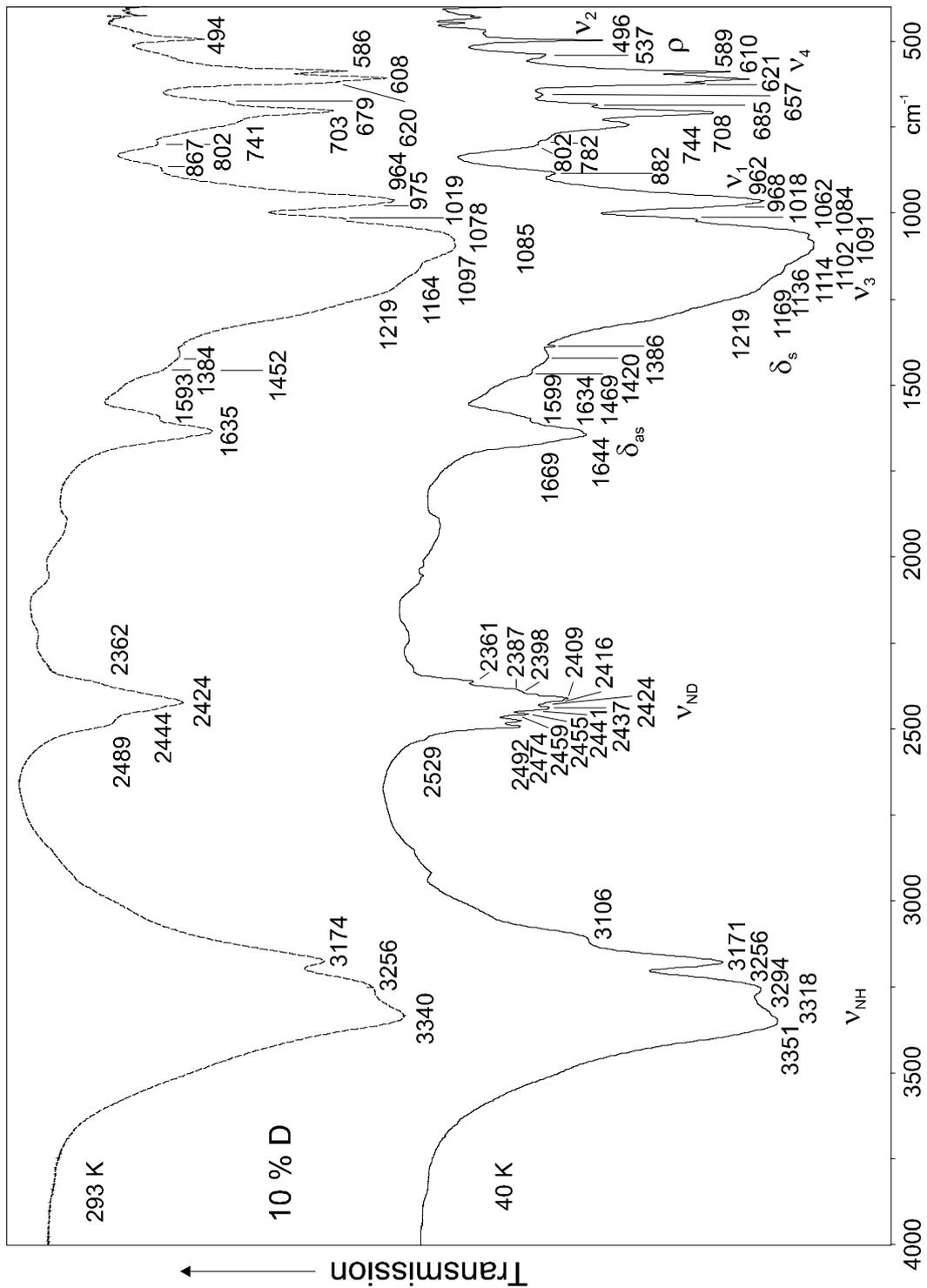


Abb. 6. 6: IR-Spektren eines 10% deuterierten Präparates von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ bei 295 K (-----) und 40 K (—) im Bereich $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ (weitere Erklärungen siehe Abb. 6. 5)

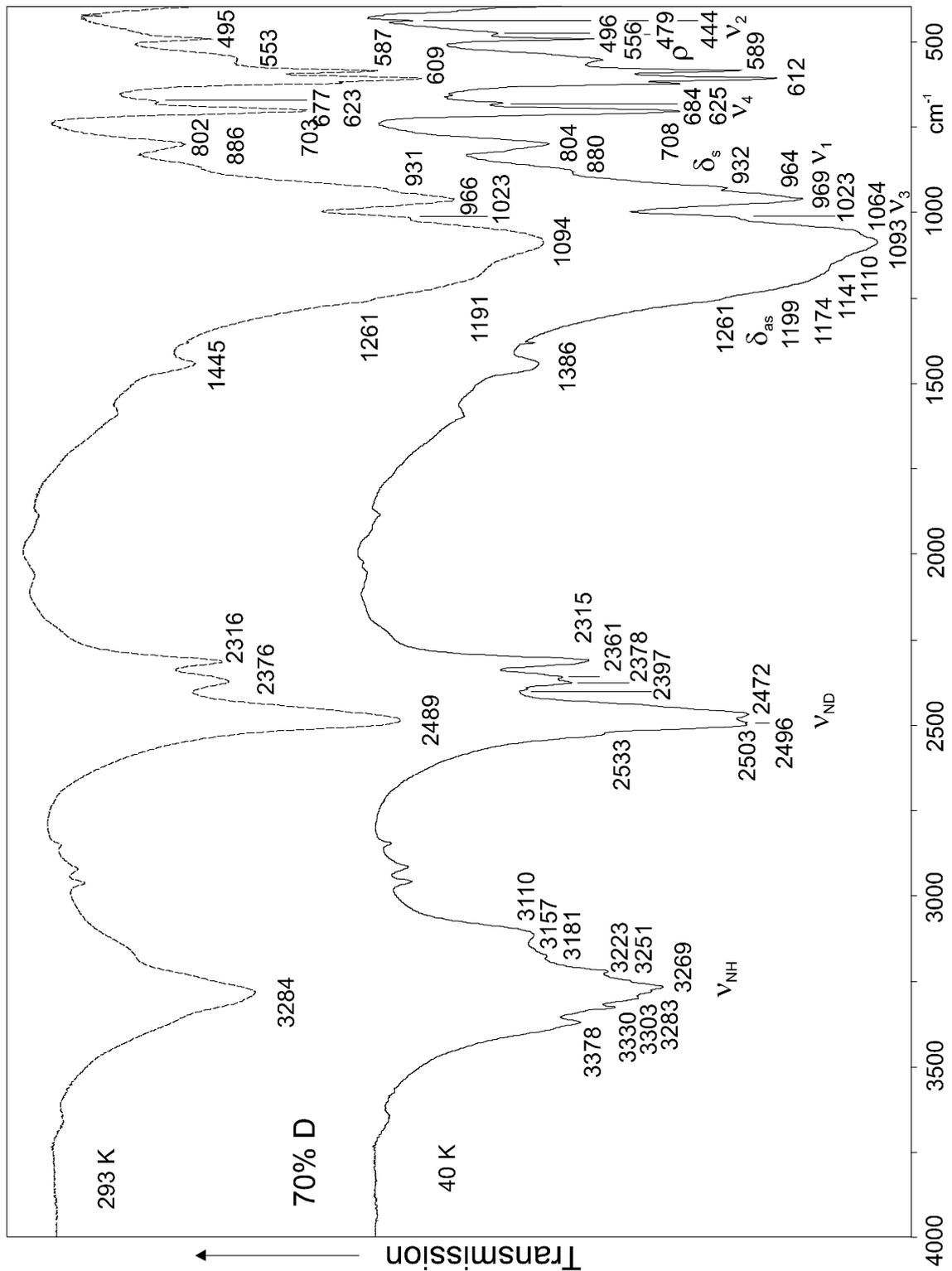


Abb. 6. 7: IR-Spektren eines 70% deuterierten Präparates von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ bei 295 K (-----) und 40 K (—) im Bereich $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ (weitere Erklärungen siehe Abb. 6. 5)

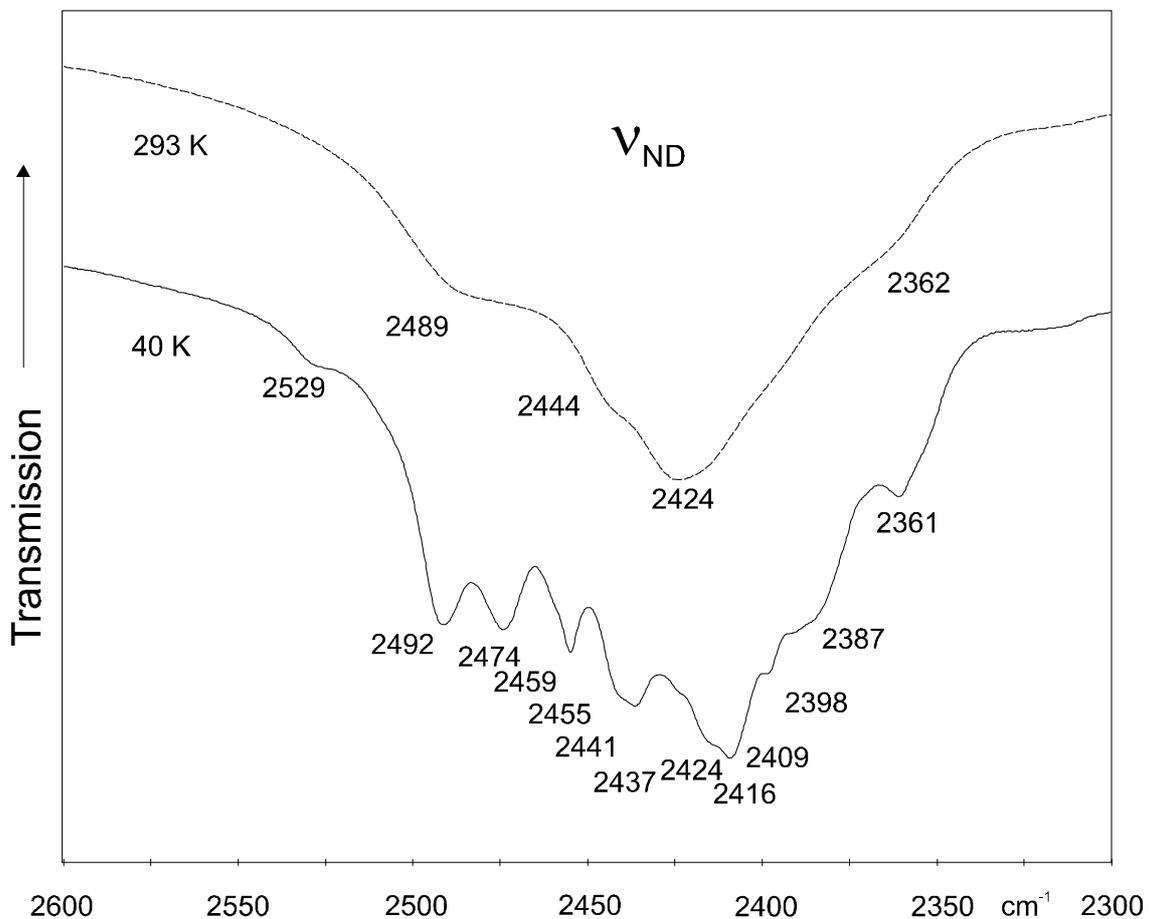


Abb. 6. 8.: IR-Spektrum eines zu 10 % deuterierten Präparates von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ im Bereich der ND-Streckschwingungen (weitere Erklärungen siehe Abb. 6. 5)

Die Amminliganden zeigen bis 100 K eine dynamische Orientierungsfehlordnung, die sich in den großen Halbwertsbreiten besonders bei den Rocking- und Deformationsschwingungen ausdrückt (s. Abb. 6. 5 - 6. 7). In den bei 40 K aufgenommenen Spektren hingegen, scheint die Dynamik der Liganden soweit eingeschränkt, daß die Deformationsschwingungen der drei kristallographisch verschiedenen NH_3 -Moleküle gut aufgelöst beobachtet werden können. Die Spektren 6.5 und besonders 6.9 zeigen mehr als die drei erwarteten symmetrischen NH_3 -Deformationsschwingungen und sechs der zu erwarteten zehn asymmetrischen Deformationsschwingungen (Aufhebung der Entartung, Lagesymmetrie C_3).

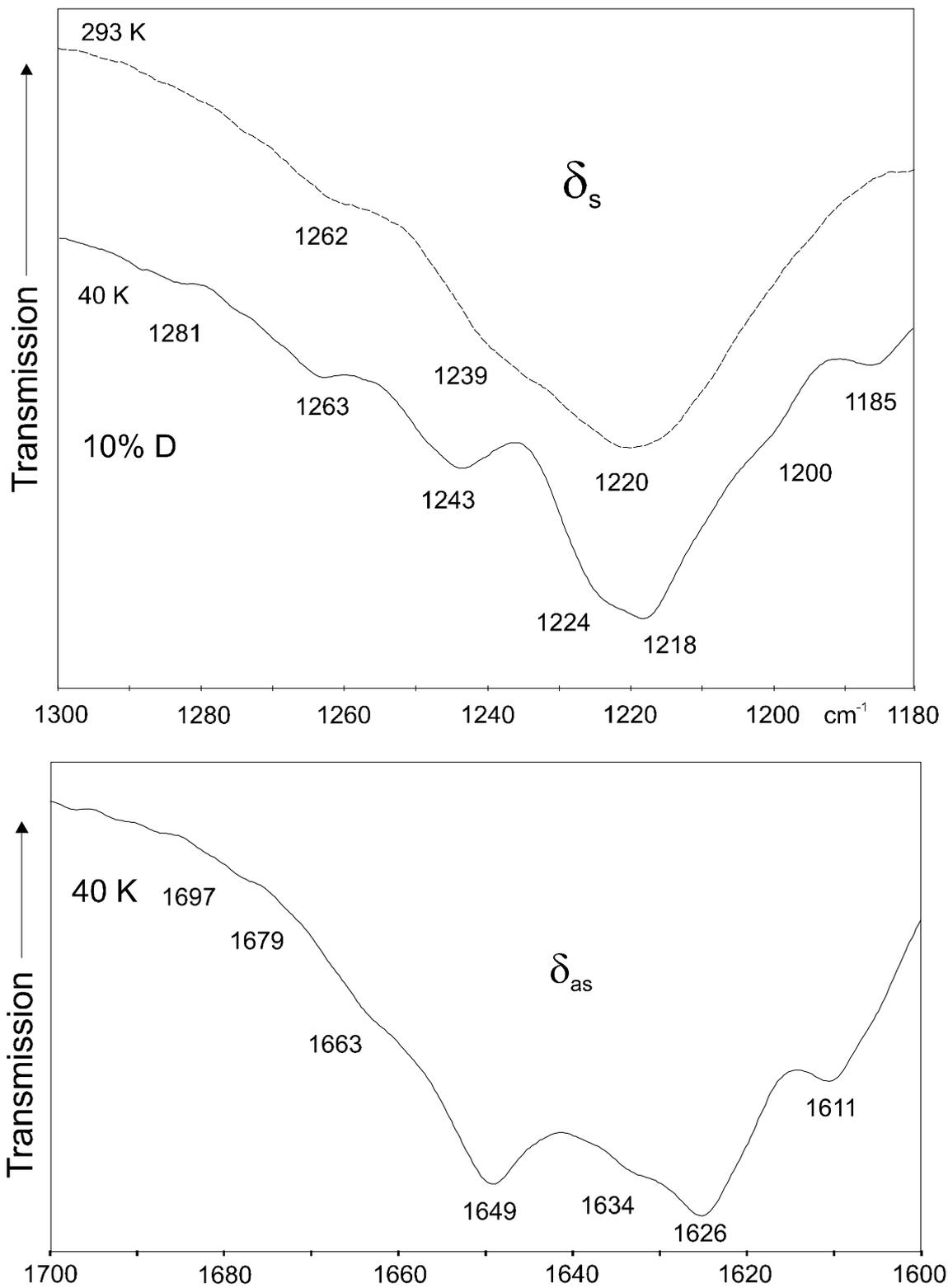


Abb. 6. 9.: IR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ im Bereich der asymmetrischen (δ_s) und symmetrischen Deformationsschwingungen (δ_{as}) der NH_3 -Liganden (weitere Erklärungen s. Abb.6. 5)

Von den erwarteten neun entkoppelten ND-Streckschwingungen der matrixisolierten NH_2D -Moleküle in den Spektren der isotopenverdünnten Präparate werden bei 40 K alle Banden beobachtet (s. Abb. 6. 8). Die unterschiedlichen Wellenzahlen ($2361 - 2492 \text{ cm}^{-1}$) decken einen sehr großen Bereich ab. Zusammen mit den NAO-Abständen (s. Tab. 6. 4.) weisen sie deutlich auf die unterschiedliche Stärke der Wasserstoffbrücken zwischen Amminliganden und SO_4^{2-} -Ionen in $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ hin. Unter der Annahme einer bisher fehlenden ν_{ND} vs $r_{\text{N}\dots\text{O}}$ -Korrelation [1] werden die ND-Banden $< 2400 \text{ cm}^{-1}$ den relativ starken Brücken der Wasserstoffatome H11, H21 und H22 und die Banden zwischen $2400 < \nu_{\text{ND}} \leq 2455 \text{ cm}^{-1}$ den starken Brücken der Wasserstoffatome H12, H13 und H 23 zugeordnet und schließlich die Banden < 2455 den Wasserstoffatomen H31, H32 und H33 die, wenn überhaupt, nur schwache Wasserstoffbrücken bilden.

6. 6. Diskussion und Schlußfolgerung

Die Amminliganden in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4$ sind bei Zimmertemperatur ebenso orientierungsfehlgeordnet wie es von anderen Ammoniakaten bekannt ist. Diese Fehlordnung zeigt sich ganz klar in den großen Halbwertsbereiten der NH_3 -Banden bei 293 K, die mit sinkender Temperatur abnehmen. Die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreiten zeigt sich in der Möglichkeit der Zuordnung definierter Schwingungsbänder einzelner NHAO-Wasserstoffbrücken bei 40 K, was nur mit der Einnahme fester Positionen durch die Wasserstoffatome zu erklären ist. Da die Ermittlung ungefährender Wasserstofflagen schon bei 293 K aus der Röntgenstrukturanalyse gelingt, müssen die H-Atome schon längerer Zeit in festen Positionen verweilen.

Mit früheren Ergebnissen [36] wurde nachgewiesen, daß die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung von Verbindungen des Typs $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}^-$ und I^-), in denen Zn^{2+} -Ionen tetraedrisch von vier NH_3 Molekülen (Koordinationszahl KOZ = 4, $\nu(\text{ND}, 293 \text{ K}) < 2430 \text{ cm}^{-1}$) größer ist, wenn man sie mit oktaedrisch koordinierten $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Salzen (KOZ = 6, $\nu(\text{ND}, 293 \text{ K}) > 2434 \text{ cm}^{-1}$) vergleicht. Daraus kann geschlossen werden, daß eine niedrigere Koordinationszahl zu einer Rotverschiebung der $\nu(\text{ND})$ führt.

Es war allerdings nicht möglich zu unterscheiden, ob die Koordinationszahl der Metallionen oder die Art der koordinierenden Atome für die Rotverschiebung der $\nu(\text{ND})$ wichtiger ist. Die Unterschiede in den $\nu(\text{ND})$ Frequenzen von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ sind zwar klein, bestätigen aber diesen Effekt. Da aber die Strukturen der Hexa- und Pentaamminmetall(II)-Salze unterschiedlich sind, findet allem Anschein nach eine Überlagerung mehrerer Effekte statt, die alle einen Einfluß auf die Wasserstoffbrückenbindungsstärke haben. Es ist nicht einfach, diese Effekte zu separieren. Der Versuch ein besseres Modell zu diskutieren, welches die $\nu(\text{ND})$ als Funktion eines mittleren Bindungsabstandes zwischen Metallion und koordinierenden Atomen beschreibt, wäre erfolgreicher, wenn mehr Daten über Ammoniakate vorlägen.

Isotopen-verdünnte Spektren von Hexaminmetall(II)-Bromiden [37] ergaben, daß die entkoppelten $\nu(\text{ND})$ - Streckschwingungen vom Metall(II)ion beeinflusst werden. Die Metallionen sind für die abnehmende Stärke der N-H(D) Bindungen verantwortlich und bewirken eine höhere Acidität, besonders der Donorstärke der Protonen. Kupfer zeigt den größten Effekt bezüglich der Wasserstoffbrückenbindungsstärke, aber aufgrund der tetragonalen Verzerrung im $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Oktaeder resultiert die bathochrome Verschiebung der $\nu(\text{ND})$ für Hexaminkupfer(II)-Bromid als Überlagerung von synergetischem Effekt und Koordinationseffekt. Der gleiche Effekt kommt auch bei $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4$ zum Tragen. Es muß jedoch beachtet werden, daß der Einfluß des synergetischen Effektes auf die Stärke der N-HAO-Brücken wesentlich kleiner als der Einfluß der Akzeptorstärke der Anionen ist.

VII. Kristallstruktur von Brucit-Typ-Cobalhydroxid – Neutronenpulvermessungen, IR- und Ramanspektren

7.1 Einleitung

Hydroxide, die im Brucit-Typ $M(\text{OH})_2$ mit $M = \text{Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni}$ und Cd kristallisieren, sind bisher Modellsubstanzen für Schichtenhydroxide, in denen OH^- -Ionen keine Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Eine große Zahl spektroskopischer und struktureller Untersuchungen [7 - 22] beschäftigt sich mit den Bindungsverhältnissen und der Struktur dieser Verbindungen. Trotzdem war eine genaue Zuordnung der Schwingungsmoden (Librationen und Translationen) nicht eindeutig möglich [10]. Neuere Arbeiten über IR- und Raman-Messungen [11 - 14] sowie Röntgen- und Neutronen-Messungen [15 - 17] im Hochdruckbereich weisen auf Wasserstoffbrücken [11 - 15] bei Zersetzung unter hohen Drücken hin [11, 12, 14].

Für die entsprechende Cobalt-Verbindung [7 - 10, 12, 18 - 22] waren weder die exakten Wasserstoffpositionen, noch Schwingungsspektren teil- bzw. volldeuterierter Proben bekannt. Daher wurden Neutronenpulveruntersuchungen, IR- und Raman-Messungen an deuterierten $\beta\text{-Co}(\text{OD})_2$ -Präparaten durchgeführt.

7.2 Experimentelles

Rosa gefärbtes $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ wurde durch Fällen aus wässriger Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99,9% FLUKA) mit KOH (ACROS 99,999%) in einer gesättigten Argon-Atmosphäre [18] erhalten. Für die Darstellung der deuterierten

Verbindungen wurden KOD (2 g KOD in 100 mL D₂O Merck) und D₂O (99,99% Deutero) anstelle der protonierten Ausgangssubstanzen eingesetzt. Der H/D-Austausch in Cobalhydroxid ist aus bisher unbekanntem Gründen sehr langsam [10, 52].

Tab. 7.1: Kristalldaten der Neutronenpulveruntersuchungen und Daten der Strukturverfeinerung von Co(OD)₂, Standardabweichungen in Klammern

Raumgruppe	P $\bar{3}m1$
Formeleinheiten	Z = 1
Wellenlänge (pm)	121,8
Temperatur (K)	293
Gitterkonstanten (pm)	
a	317,79(4)
c	464,2(1)
U (° ²)	0,671
V (° ²)	-0,054
W (° ²)	0,146
Dichte (g/cm ⁻³)	3,781
Beobachtungen	671
verfeinerte Parameter	15
Asymmetrieparameter	0,046
R _{wp}	0,166
R _I	0,0589
Messbereich 2θ (°)	12-80
Schrittweite (°)	0,1

7.3 Ergebnisse

7.3.1 Kristallstruktur von $\text{Co}(\text{OD})_2$

Der für $\text{Co}(\text{OD})_2$ in der Literatur [18] vorhergesagte Brucit-Typ (Abb. 7.1) konnte bestätigt werden. Die Substanz kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$, ($Z = 1$) mit den Gitterkonstanten $a = 317,79(4)$ und $c = 464,2(1)$ pm.

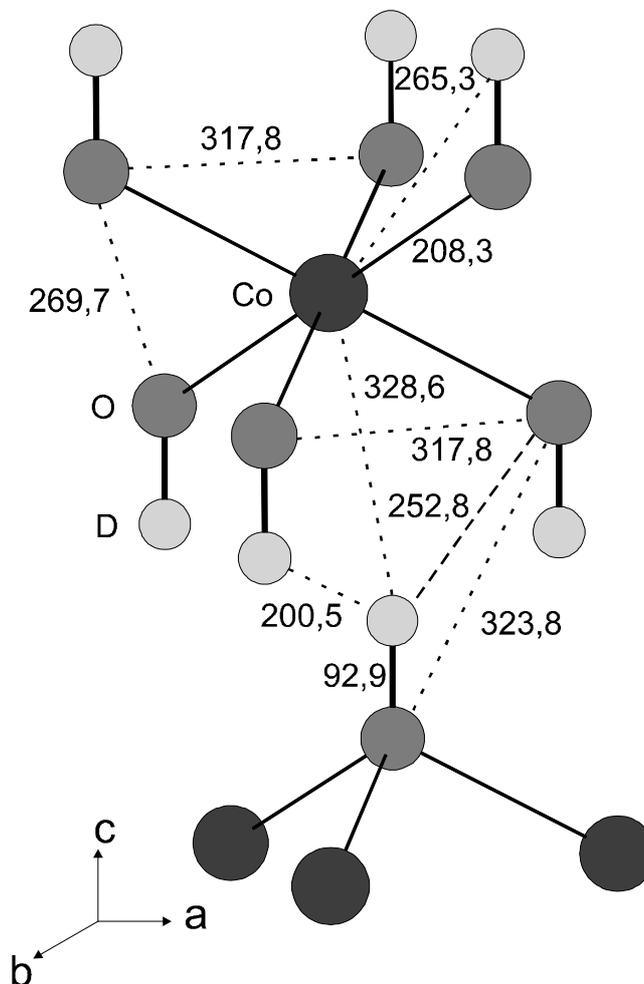


Abb. 7.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Brucit-Typ-Hydroxids $\text{Co}(\text{OD})_2$ (Abstände in pm; gestrichelte Linie, mögliche Wasserstoffbrücke).

Tab. 7.2: Lageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter B^{eq} [$10^4/\text{pm}^2$] von $\text{Co}(\text{OD})_2$ (Zweite Zeile: nach Röntgen-Guinier-Pulverdaten von $\text{Co}(\text{OH})_2$ [10]). Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Lage	x	y	z	B^{eq}
Co	1a	0	0	0	1,668(1)
		0	0	0	
O	2d	1/3	2/3	0,2128(15)	2,002(1)
		1/3	2/3	0,22	
D	2d	1/3	2/3	0,4134(15)	2,280(8)

^a B^{eq} ist definiert als $4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} \alpha_i \alpha_j$

Tab. 7.3: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] von $\text{Co}(\text{OD})_2$ (Zweite Zeile: nach Röntgen-Guinier-Pulverdaten von $\text{Co}(\text{OH})_2$ [10]).

$6 \times \text{Co} - \text{O}$	208,3(3)	$3 \times \text{D} \cdots \text{O}$	252,8(6)
	210	$3 \times \text{D} \cdots \text{D}$	200,5(4)
$6 \times \text{Co} \cdots \text{D}$	265,3(4)	$6 \times \text{O} - \text{Co} - \text{O}$	99,4(1)
$6 \times \text{Co} \cdots \text{D}$	328,6(5)		98,3
$6 \times \text{O} \cdots \text{O}$	317,8(3)	$6 \times \text{O} - \text{Co} - \text{O}$	80,6(3)
	318		81,7(7)
$\text{O} \cdots \text{O}$	269,7(1)	$6 \times \text{Co} - \text{O} - \text{D}$	118,28(3)
	274	$3 \times \text{O} - \text{D} \cdots \text{O}$	133,8(7)
$\text{O} \cdots \text{O}$	323,8(7)	$3 \times \text{O} - \text{D} \cdots \text{D}$	113,8(7)
$\text{O} - \text{D}$	92,9(8)		

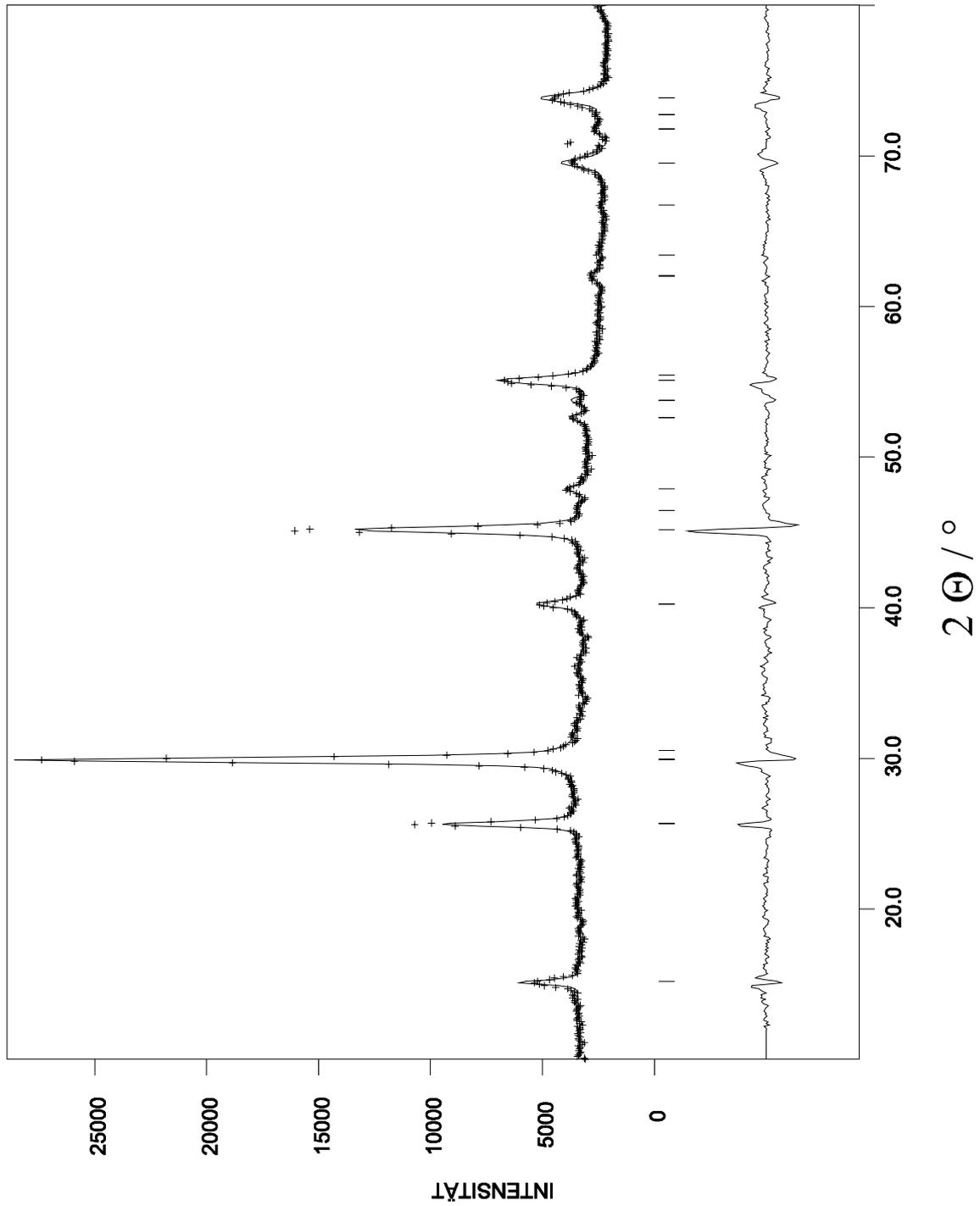


Abb. 7.2: Neutronenpulverdiffraktogramm von $\text{Co}(\text{OD})_2$ bei 293 K (++++ gemessen, — berechnet, | berechnete Reflexlagen, Differenz)

7.3.2 IR- und Raman-Spektren von $\text{Co}\{\text{O}(\text{H,D})\}_2$

IR-Spektren der Titelverbindung und die Raman-erlaubten OH- und OD-Streckschwingungen sind in Abbildung 7.3 zu sehen (Librationen und Translationsschwingungen konnten im Raman-Experiment nicht beobachtet werden). Die Anzahl der beobachteten O(H,D)-Streckschwingungs- und Librationsbanden stimmten mit den gruppentheoretisch vorhergesagten überein [10]. Spektren der isotopenverdünnten Präparate zeigen zwei OD-Streckschwingungen statt einer Bande, wie es für nur eine Art von OH^- -Ionen in der Verbindung zu erwarten wäre. Der Grund liegt in einem sehr langsamen H/D-Isotopenaustausch bei schwer löslichen Hydroxiden vom Brucit-Typ, was zu einer Mischung von voll und partiell deuterierten Species bei der Präparation hoch deuterierter Substanzen führt. Wir ordnen die Bande bei 2678 cm^{-1} (295 K) voll deuteriertem Cobalhydroxid und die bei 2664 cm^{-1} der ungekoppelten OD-Streckschwingung matrix-isolierter OD^- -Ionen zu.

7.4 Diskussion

7.4.1 Wasserstoffbrückenbindungen in Hydroxiden vom Brucit-Typ

Der $\text{D}\cdots\text{O}$ Abstand in $\text{Co}(\text{OD})_2$ ist mit 252,8 pm länger, als es für das Auftreten einer Wasserstoffbrücke erwartet wird (obere Grenze 240 pm [53]). Auf der anderen Seite müßten dreifach gegabelte (Vierzentren) Wasserstoffbrücken, wie sie im Falle der Brucit-Typ Komponenten auftreten können, länger als die

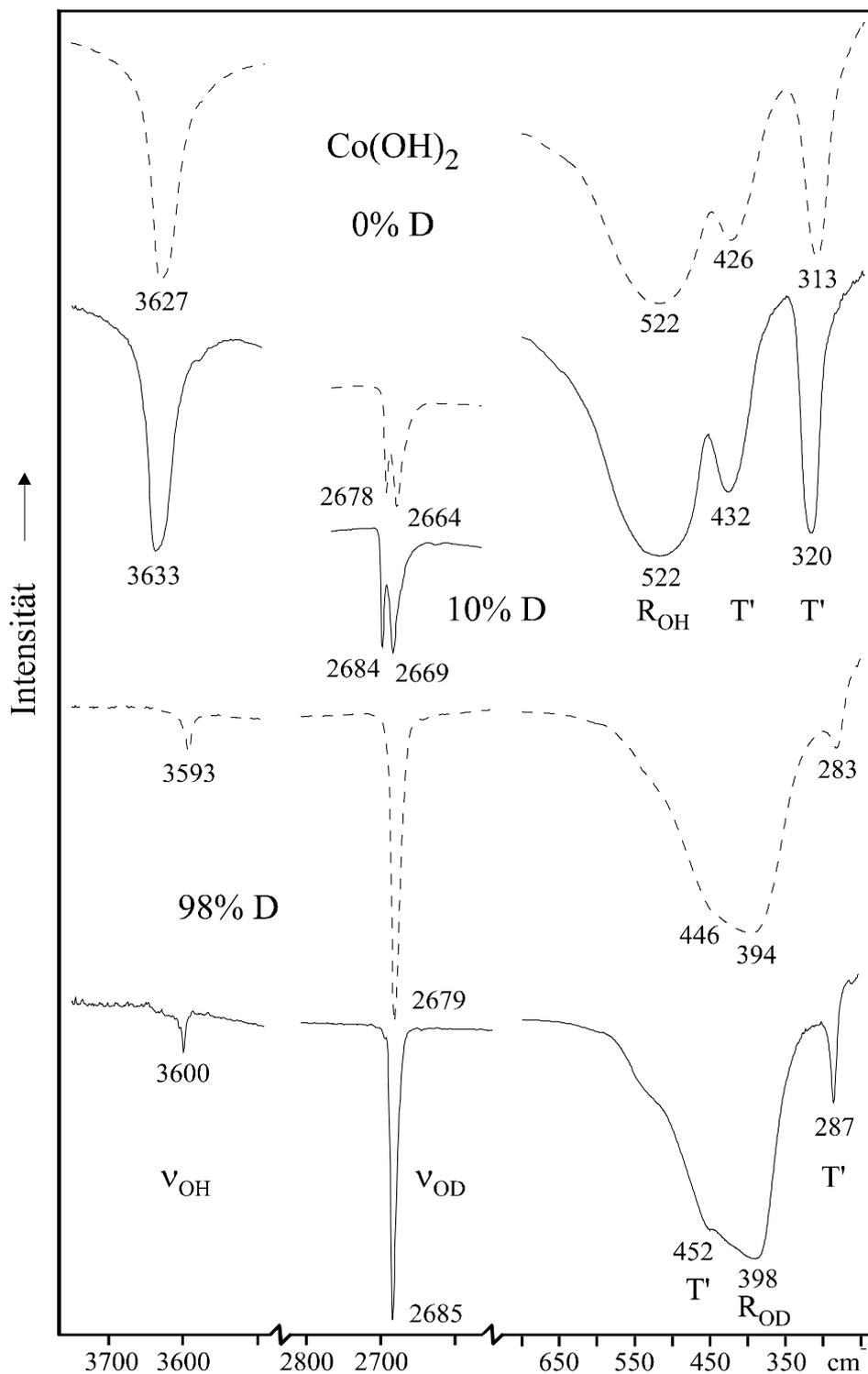


Abb. 7.3: IR-Spektren von $\text{Co}\{\text{O(H,D)}\}_2$ bei Zimmer- (-----) und Tieftemperatur (——) (v, R, T': Valenzschwingungen, Librationen und Translationsschwingungen); Raman Daten: 3569, 3575 cm^{-1} (ν_{OH}) und 2638, 2644 cm^{-1} (ν_{OD}) bei Zimmer- und Tieftemperatur.

normalen Wasserstoffbrückenabstände [53] sein, daher sollten Wasserstoffbrücken nicht prinzipiell ausgeschlossen werden.

Lutz et al. [54, 55] zeigten erst kürzlich, daß Wasserstoffbrücken-Akzeptorgruppen, die einen Abstand von mehr als 240 pm haben, für die Stärke der Wasserstoffbrücken nicht vernachlässigt werden dürfen. Ferner sind die OH-Streckschwingungen von $\text{Co}(\text{OD},\text{H})_2$ mit 3593 und 3627 cm^{-1} (295 K) in der Rasse A_{1g} und A_{2u} , verglichen mit 3556 cm^{-1} für freie OH^- -Ionen [56], und die von anderen Brucit-Typ-Hydroxiden [11 - 14] mit zunehmendem Druck zu kleineren Wellenzahlen verschoben, was als zunehmende Stärke der Wasserstoffbindung [12] interpretiert wird.

7.4.2 Korrelation der OH-Streckschwingungen mit den mittleren M-O-Abständen

Im Fall von Hydroxidionen, die keine Wasserstoffbrücken eingehen, korrelieren die OH-Streckschwingungen invers mit dem mittleren Metall-Sauerstoff-Abstand der ersten Koordinationssphäre [53, 57]. Bei Übergangsmetall-Bruciten ist eine Korrelation im Gegensatz zu den Hauptgruppenmetall-Hydroxiden [53, 57] nicht vorhanden. Auch dieser Befund deutet auf die Existenz von H-Brücken hin. Fügt man die neu ermittelten Neutronendaten von $\text{Co}(\text{OD})_2$ in diese Korrelation ein, wird das Ergebnis deutlich schlechter.

Obwohl die mittleren M-O-Abstände dieser Verbindungen von 219,6 pm in $\text{Mn}(\text{OH})_2$ auf 207,3 pm bei $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ zurückgehen [4], bleiben die OH-Schwingungen unverändert bei 3600 - 3610 cm^{-1} .

7.4.3 Librationen und Translationsschwingungen

Die genaue Zuordnung der Librationen und Translationsschwingungen in Bruciten wird bis heute kontrovers diskutiert, da mehrere Banden im entsprechenden Bereich des IR-Spektrums eine H/D Isotopen-Verschiebung von mehr als 1,1 zeigen [10]. Die Verschiebungen weisen auf eine starke Kopplung der Schwingungen R und T` in der Rasse E_u hin. Für die Cobalt-Verbindung zeigen die IR-erlaubten Banden bei 522 und 320 cm^{-1} mit 1,31 und 1,11 (95 K) die größte Isotopenverschiebung. Daher ordnen wir die erste Bande der Libration der Rasse E_u und die zweite der Gitterschwingung der Rasse E_u (vgl. Abb. 7.3) zu. In Analogie dazu haben wir in Tabelle 7.4 die Zuordnung für andere Brucit-Typ-Übergangsmetallhydroxide vorgenommen, von denen es bislang keine Untersuchungen an voll deuterierten Substanzen gibt. Im Falle der Zuordnung nach Tabelle 7.4 korrelieren die Wellenzahlen der Librationen und der beiden Translationsschwingungen invers mit den entsprechenden M-O Abständen.

7.5 Zusammenfassung

Die Kristallstruktur von Brucit-Typ $\text{Co}(\text{OD})_2$ wurde durch Neutronenpulver-Untersuchungen gelöst. Das IR-Spektrum der volldeuterierten Verbindung ermöglichte es, Librationen und Translationsschwingungen eindeutig zuzuordnen, die im Falle der Brucite allerdings stark gekoppelt sind. Im Gegensatz zu früheren Veröffentlichungen können Wasserstoffbrücken in Brucit Typ-Hydroxiden nicht ausgeschlossen werden: (1) wegen der Rotverschiebung der OH-Streckschwingung mit zunehmendem Druck, (2) wegen der kurzen H...O-Abstände, die nur wenig größer als 240 pm sind und (3) wegen der

fehlenden Korrelation der OH-Streckschwingungen mit den mittleren Metall-Sauerstoff-Abständen für OH⁻-Ionen, die nicht in eine Wasserstoffbrückenbindung eingebunden sind.

Tab. 7.4: Zuordnung der IR-erlaubten (Rasse A_{2u} und E_u) Librations- und Translationsschwingungen [cm⁻¹] der Übergangsmetallhydroxide im Brucit-Typ M(OH)₂ (Wellenzahlen der volldeutერიerten Proben in Klammern).

Verbindung	T(K)	Librationen		Gitterschwingungen	
		E _u	A _{2u}	E _u	
Mn(OH) ₂	295	432	386	283	
	95	450	388	290	
Fe(OH) ₂	295	488	395	305	
	95	487	400	313	
β-Co(OH) ₂	295	522(394)	426(446?)	313(283)	
	95	522(398)	432(452?)	320(287)	
β-Ni(OH) ₂	295	530	452	350	
β-Cd(OH) ₂	295	435(331)	330	255(< 255)	
	95	432(334)	348	264(< 257)	

VIII. Spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen an Kempit – β - $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

8.1 Einleitung

Eine Vielzahl von $\text{M}_2(\text{OH})_3\text{X}$ -Verbindungen [6, 59, 61] kristallisiert in von $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ -Mineralien abgeleiteten Strukturtypen [6]. In der Literatur werden vier polymorphe Modifikationen von $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ beschrieben, von denen drei als Mineralien vorkommen, Botallackit (α - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) [6, 65, 66], Paratacamit (γ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) [58, 60, 62, 68] und Atacamit (δ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) [63 - 66].

Das Mineral Kempit β - $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ kristallisiert nach Ostwald und Feitknecht [6] im Atacamit-Typ. β - $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ wurde 1924 nach James Furman Kemp (1859 - 1926), einem amerikanischen Geologen, der als Professor an der Columbia Universität arbeitete, benannt [67]. Die Fundstätte des Kempit befindet sich im Alum Rock Canyon, östlich von San Jose, Kalifornien, USA. In einem Gesteinsbrocken wurde das smaragdgrüne Mineral, mit anderen manganhaltigen Mineralien wie Pyrochroit, Hausmannit und Rhodochrosit vereinigt, gefunden. Kempit kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma (Nr. 62) mit den Gitterkonstanten $a = 649$ pm, $b = 712$ pm und $c = 952$ pm [67].

Die Verbindung $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ wurde erstmals von Ostwald und Feitknecht [6] beschrieben. Sie unterscheiden zwischen einer α - und einer β -Modifikation, von denen die α -Modifikation bei der unvollständigen Fällung von verdünnten MnCl_2 -Lösungen mit Laugen entsteht. Es fällt eine fehlgeordnete, instabile Verbindung mit einer Zusammensetzung von $\text{Mn}_2(\text{OH})_{3,34}\text{Cl}_{0,66}$ bis $\text{Mn}_2(\text{OH})_{3,18}\text{Cl}_{0,82}$ aus. Die Verbindung kristallisiert hexagonal [C_6 -Typ, P-3m1, D^3_{3d}], ähnlich den Brucit-Typ-Hydroxiden, wenn eine statistischen Verteilung von Chloridionen und Hydroxidionen angenommen wird. Die Gitterkonstanten

betragen $a = 337$ pm und $c = 555$ pm mit einem Schichtabstand von 555 pm, bei einem Volumen von $54,6 \cdot 10^6$ pm³ mit $Z = \frac{1}{2}$. In der Mutterlauge geht $\alpha\text{-Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ in ein stabiles, stöchiometrisch zusammengesetztes $\beta\text{-Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ über. Die Röntgenfilme des durch Fällung erhaltenen Präparates erlaubten keine Indizierung, erst nach einer Wärmebehandlung der Verbindung konnten Ostwald und Feitknecht eine Indizierung durchführen. $\beta\text{-Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ kristallisiert wie Atacamit ($\delta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) in der Raumgruppe Pnma mit den Gitterkonstanten $a = 647$ pm, $b = 711$ pm und $c = 952$ pm. Das Volumen beträgt $438,5 \cdot 10^6$ pm³ mit $Z = 4$. Der Schichtabstand beträgt 570 pm. Die optisch und röntgenographisch ermittelten Achsenverhältnisse der drei Verbindungen sind in Tab. 8.1 gegenübergestellt.

Tab. 8.1: Achsenverhältnisse von Manganhydroxidhalogeniden [6],
Dichte in g cm⁻³.

	a/c	b/c	Dichte	Literatur
Mineralischer Kempit	0,677	0,747	2,94	[6]
Synthetischer Kempit	0,679	0,747	2,97(3)	[6]
	0,682	0,747	2,955(2)	
Synthetischer Atacamit	0,658	0,749	3,757	[6]

8.2 Experimentelles

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck 99,99%) wurde bei 493 K im Ölpumpenvakuum dehydratisiert. Frisch entwässertes MnCl_2 , in etwas H_2O aufgeschlämmt, wurde unter starkem Rühren in einer gesättigten Argon-Atmosphäre tropfenweise mit einer Lösung von NaOH versetzt. Rosa gefärbtes $\beta\text{-Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ wurde in einer

G4-Glasfritte abgesaugt und mit entgasen H_2O gewaschen, anschließend mit etwas H_2O in einen Teflon-Behälter gefüllt und für 48 Stunden bei 493 K im Autoklaven getempert. Nach langsamem Abkühlen wurde $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ mit H_2O und Methanol gewaschen und vorsichtig getrocknet. Wurde das synthetisch dargestellte Kempit nicht im Autoklaven erhitzt, so ergab sich wie Ostwald und Feitknecht [6] berichteten, ein amorphes Pulver, das keine Röntgenreflexe zeigte. Für die deuterierten Verbindungen wurden anstelle der protonierten Reagenzien NaOD (FLUKA 2g NaOD in 100 ml D_2O) , D_2O und d_4 -Methanol (MeOD 99,99% Merck) eingesetzt.

8.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die von dem Programm Visual X^{POW} [25] ausgegebenen orthorhombischen Indizierungsvorschläge wurden zusammen mit den Lageparametern der Kupferverbindung als Startwerte für die Rietveldverfeinerung mit dem Programm FULLPROF [31] eingesetzt. $\beta\text{-Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ läßt sich in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma (D_{2h}^{16}) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle beschreiben (Abbildung 8.1 - 2.). Die erhaltenen Profil- und Strukturparameter sind Tabelle 8.2, Lage- und isotrope Auslenkungsparameter Tabelle 8.3 und ausgewählte Abstände und Winkel Tabelle 8.4 zu entnehmen.

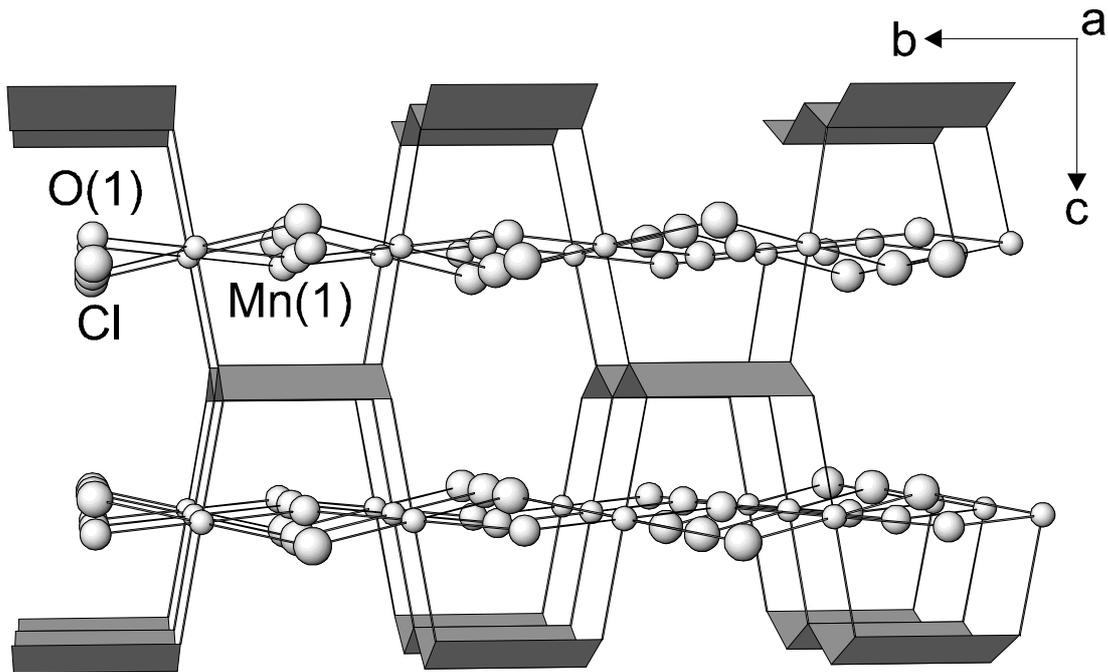


Abb. 8.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\beta\text{-Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ in Richtung der a -Achse (gezeigt sind die Manganatome (1)).

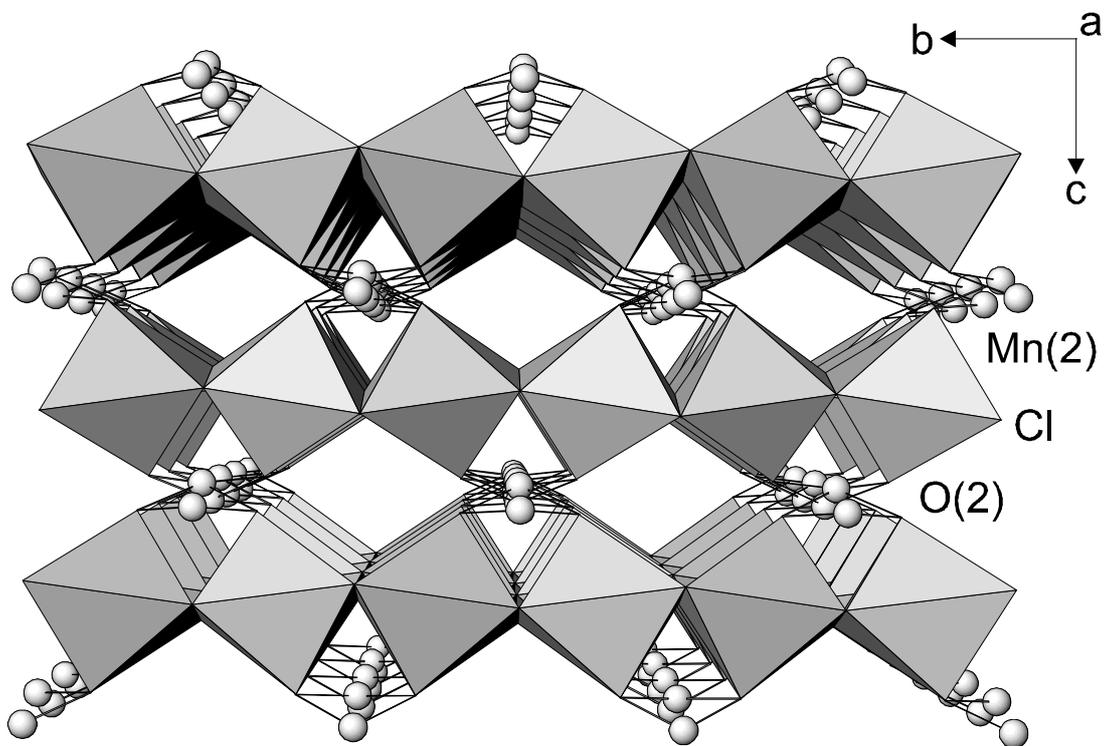


Abb. 8.2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\beta\text{-Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ in Richtung der a -Achse (gezeigt sind die Manganatome (2)).

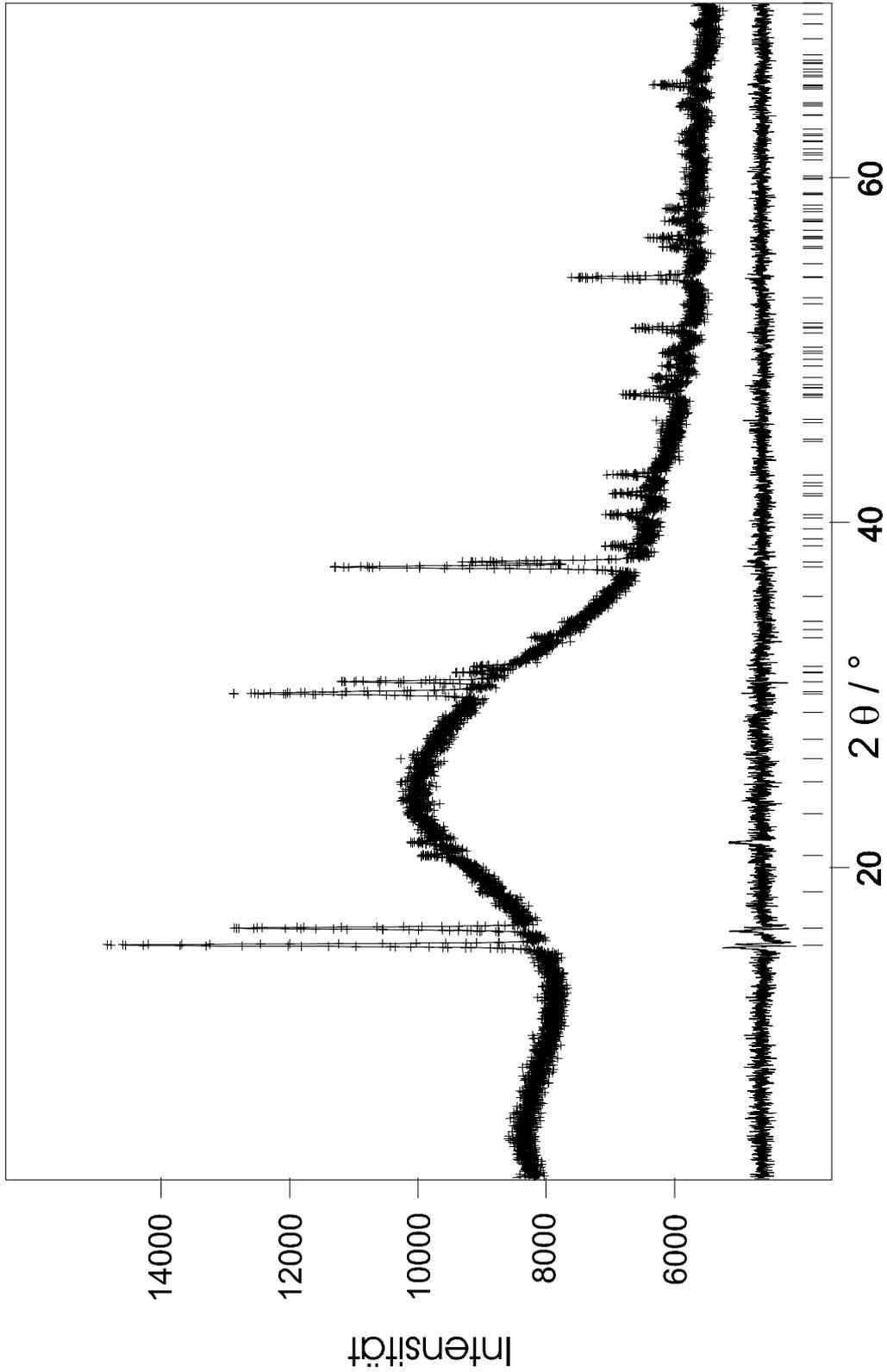


Abb. 8. 3: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\beta\text{-Mn}_2(\text{OH}_3)\text{Cl}$ bei 293 K
 (++ gemessen , — berechnet, | berechnete Reflexlagen, Differenz).

Tab. 8.2: Kristalldaten der Röntgenpulveruntersuchung und Daten der Strukturverfeinerung von β -Mn(OH)₃Cl, Standardabweichungen in Klammern.

Molmasse (a. u.)	785,40
Temperatur (K)	293
Wellenlänge (pm)	154,051 (CuK _{α1})
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten (pm)	
a	650,02(2)
b	712,39(3)
c	953,10(3)
Zellvolumen (10 ⁶ pm ³)	441,35(3)
Zellbesetzung	4
Dichte berechnet (g/cm ⁻³)	2,955
U (° ²)	0,061(2)
V (° ²)	-0,014(4)
W (° ²)	0,0267(2)
Beobachtungen	8800
Reflexe	197
Parameter	25
R _{wp}	22,6
R _{Bragg}	8,89
R _F	10,73
Messbereich 2 θ (°)	2 - 70

VIII. Kempit – β -Mn₂(OH)₃Cl

Tab. 8.3: Lageparameter, äquivalente und isotrope Auslenkungsparameter [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] von β -Mn₂(OH)₃Cl. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Lage	x	y	z	B _{iso}
Mn(1)	4a	0	0	0	3,6(2)
Mn(2)	4c	0,2006(9)	1/4	0,2522(8)	3,3(2)
Cl	4c	0,3125(1)	3/4	0,0397(1)	4,6(3)
O(1)	4c	0,1863(3)	1/4	0,0172(1)	2,9(7)
O(2)	8d	0,4578(2)	0,0520(1)	0,2819(1)	2,5(4)
H(1)	4c	0,305(5)	1/4	-0,015(2)	3,5*
H(2)	8d	0,433(1)	-0,033(4)	0,228(4)	3,5*

* Die Auslenkungsparameter für H(1) und H(2) wurden fixiert.

Tab. 8. 4: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] von β -Mn₂(OH)₃Cl.
Standardabweichungen in Klammern.

Symmmetrieoperatoren, um äquivalente Atome zu erzeugen:

(i)	x, y, z	(v)	1/2-x, 1/2-y, 1/2-z	(ix)	x, 1-y, z
(ii)	1/2-x, y, z-1/2	(vi)	1/2-x, 1-y, 1/2-z(x)		1-x, 1/2-y, z
(iii)	1/2-x, -y, z-1/2	(vii)	x, 1/2-y, z		
(iv)	-x, 1/2-y, -z	(viii)	1/2-x, 1-y, 1/2+z		

Mn(1) — O(2)ⁱⁱ 212,9(1) Mn(2) — O(2)ⁱⁱ 214,2(1)

Mn(1) — O(2)ⁱⁱⁱ 212,9(1) Mn(2) — O(2)^v 214,2(1)

Mn(1) — O(1)^{iv} 216,0(1) Mn(2) — O(2)ⁱ 220,6(1)

Mn(1) — O(1)ⁱ 216,0(1) Mn(2) — O(2)^{vii} 220,6(1)

Mn(1) — Cl^{iv} 272,8(7) Mn(2) — O(1)ⁱ 224,2(2)

Mn(1) — Cl^{ix} 272,8(7) Mn(2) — Cl^{viii} 274,1(2)

O(2)ⁱⁱⁱ – Mn(1) – O(2)ⁱⁱ 180 O(2)^v – Mn(2) – O(2)ⁱⁱ 82,4(5)

O(2)^{iv} – Mn(1) – O(2)ⁱⁱ 98,4(3) O(2)ⁱ – Mn(2) – O(2)ⁱⁱ 99,0(4)

O(2)ⁱ – Mn(1) – O(1)ⁱⁱ 81,6(3) O(2)^{vii} – Mn(2) – O(2)ⁱⁱ 177,9(4)

O(2)^{iv} – Mn(1) – Clⁱⁱ 85,8(3) O(2)ⁱ – Mn(2) – O(2)ⁱⁱ 79,5(3)

O(2)^{ix} – Mn(1) – Clⁱⁱ 94,3(3) O(2)^{viii} – Mn(2) – Clⁱⁱ 97,4(3)

O(2)^{iv} – Mn(1) – O(1)ⁱⁱⁱ 81,6(3) O(2)ⁱ – Mn(2) – O(2)^v 177,9(4)

O(2)ⁱ – Mn(1) – O(1)ⁱⁱⁱ 98,4(3) O(2)^{vii} – Mn(2) – O(2)^v 99,0(4)

O(2)^{iv} – Mn(1) – Clⁱⁱⁱ 94,3(2) O(2)ⁱ – Mn(2) – O(1)^v 79,5(3)

O(2)^{ix} – Mn(1) – Clⁱⁱⁱ 85,8(2) O(2)^{viii} – Mn(2) – Cl^v 97,4(3)

O(1)^{iv} – Mn(1) – Cl^{iv} 96,3(0) O(2)^{vii} – Mn(2) – O(2)ⁱ 79,5(3)

 Fortsetzung von Tab. 8. 4

O(1) ^{ix} – Mn(1) – Cl ^{iv}	83,7(0)	O(2) ⁱ – Mn(2) – O(1) ⁱ	99,2(3)
O(1) ^{iv} – Mn(1) – Cl ⁱ	83,7(0)	O(2) ^{viii} – Mn(2) – Cl ⁱ	84,0(3)
O(1) ^{ix} – Mn(1) – Cl ⁱ	96,3(0)	O(2) ⁱ – Mn(2) – O(1) ^{vii}	99,2(3)
		O(2) ^{viii} – Mn(2) – Cl ^{vii}	84,0(3)
		O(1) ^{viii} – Mn(2) – Cl ⁱ	175,8(6)

Wasserstoffbrücken:

O(1) ^x – H(1) ^x .. Cl ⁱ	169,9(5)	O(1) ^x – Cl ⁱ	330,3(2)
O(2) ^{ix} – H(2) ^{ix} ... Cl ⁱ	168,8(4)	O(2) ^{ix} – Cl ⁱ	329,4(1)

8.4 Ergebnisse und Diskussion

8.4.1 Strukturbeschreibung

Die Manganatome sitzen in den Mitteln verzerter Oktaeder, so daß sich eine [4 + 2]-Koordinatoin ergibt. Mn(1) ist an vier Hydroxidgruppen und zwei Chloratome gebunden, während Mn(2) an fünf Hydroxidgruppen und ein Chloratom gebunden ist (vgl. Tab. 8.4). Die durch die Sauerstoff-Mangan-Koordinatoin aufgespannten, verzerren Oktaeder sind wie in der Spinellstruktur über gemeinsame Ecken verknüpft. Die (OH)₃Cl-Gruppe bildet einen gestauchten Tetraeder aus. Das Chloratom ist an Mn(1) und Mn(2) gebunden

sowie an H(1) und zweimal an H(2), die so in der Gesamtheit ein trigonales Prisma formen.

Die Sauerstoffatome sind durch die Verknüpfung mit drei Manganatomen und einem Wasserstoffatom tetraedrisch koordiniert. Mn(1) hat vier kurze Abstände zum Sauerstoff ($2 \times 212,9$ pm O(2) und 2×216 pm O(1)) und ist durch sie quadratisch-planar koordiniert. Zwei längere Bindungen zu Chloratomen (272,8 pm) vervollständigen den Oktaeder. Diese Oktaeder bilden über die O(1)–Cl-Kanten Ketten entlang der b-Achse. In Richtung der a-Achse finden sich faltblattartige Ketten aus eckenverknüpften Quadraten, die durch Metallsauerstoffbindungen zwischen Mn(2) und O(2) ($2 \times 214,2$ pm und $2 \times 220,6$ pm) entstehen. Die fünfte, etwas längere Bindung zu O(1) (224,2 pm) dient als Verbindung der beiden Ketten. Die verzerrt oktaedrische Geometrie wird durch die zusätzliche Bindung mit einem Chloratom (274,1 pm) erreicht.

Wells [63] beschreibt die Atacamitstruktur als NaCl (B1)-Struktur, in der die Kationen nur die Hälfte der Oktaederlücken besetzen. Die Struktur von β - $\text{Mn}_2(\text{OH}_3)\text{Cl}$ läßt sich aber auch als ein Gerüst von $[\text{MnO}_4]$ -Quadraten beschreiben, die schmale Tunnel parallel zur [001]-Achse bilden. In diesen sitzen die Chloratome, von denen jedes an drei Manganatome und drei OH-Gruppen in trigonal-prismatischer Anordnung gebunden ist. Jedes Sauerstoffatom ist tetraedrisch an ein Wasserstoffatom und an drei Manganatome koordiniert.

Beide Wasserstoffatome bilden Wasserstoffbrücken, sie liegen auf der direkten Verbindungslinie von Sauerstoff zu Chlor. Die $(\text{OH})_3\text{Cl}$ -Gruppe stellt einen Tetraeder dar, der von drei Sauerstoff-Atomen (zwei O(2) und ein O(1)) und einem Chlor-Atom aufgespannt wird. Die beiden H(2)-Atome liegen auf der Innenseite der O(2)···Cl Kante, während H(1) auf der Außenseite der O(1)···Cl Kante liegt. Der Tetraeder ist entlang seiner dreifachen Achse gestaucht, da der O–Cl–O Winkel 82° anstatt 60° für einen regulären Tetraeder beträgt. Die Kantenlänge beträgt $2 \times 425,5$ pm und $1 \times 432,2$ pm für die O···O-Abstände und $1 \times 328,7$ pm und $2 \times 329,4$ pm für die Cl···O-Abstände. Die Geometrie ist das

Resultat der relativ kurzen O...O-Abstände in den gemeinsamen Kanten der $\text{Mn}(2)\text{O}_5\text{Cl}$ -Oktaeder, die nur 280,4 pm betragen.

8.4.2 Spektroskopische Untersuchungen

In β - $\text{Mn}_2(\text{OH}_3)\text{Cl}$ liegen je zwei kristallographisch unterschiedliche Mangan-, Sauerstoff- und Wasserstoffatome vor. Das Manganatom $\text{Mn}(2)$, das Chloratom Cl , das Sauerstoffatom $\text{O}(1)$ und das Wasserstoffatom $\text{H}(1)$ liegen auf der speziellen Lage 4c. Das Manganatom $\text{Mn}(1)$ liegt auf der 4a Lage, während das Sauerstoffatom $\text{O}(2)$ und das Wasserstoffatom $\text{H}(2)$ auf der allgemeinen Lage 8d liegen. Daraus ergibt sich die in Tabelle 8.5 vorgestellte Faktorgruppenanalyse.

Es können nach Tab. 8.5 jeweils sechs IR- und Ramanaktive Streckschwingungen der Hydroxidionen auftreten. Die IR-, FIR- und Ramanspektren von β - $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, der teildeutერიerten und des zu 95% deutერიerten Produkts sind in den Abbildungen 8.4 – 8.9 zusammengefaßt.

Tab. 8. 5: Faktorgruppenanalyse ($k = 0$) für $\beta\text{-Mn}_2(\text{OD})_3\text{Cl}$ in der Raumgruppe (D_{2h}) mit $Z = 4$ (Mn(2), Cl, OH(1) mit C_s^{xz} -Lagesymmetrie; Mn(1) in C_1 -Lage und OH(2) in C_1 -Lage).

D_{2h}	n	n_T	$n_{T'}$	n_R	n_i	Aktivität
A_g	17		12	3	2	Raman
A_u	10		6	3	1	IR
B_{1g}	10		6	3	1	Raman
B_{1u}	17	X	11	3	2	IR
B_{2g}	10		9	3	2	Raman
B_{2u}	13	Y	8	3	1	IR
B_{3g}	10		6	3	1	Raman
B_{3u}	17	Z	11	3	2	IR

n_i Anzahl der inneren Schwingungen i

n_T Anzahl der Translationen T

$n_{T'}$ Anzahl der Translationsschwingungen T'

n_R Anzahl der Librationen R

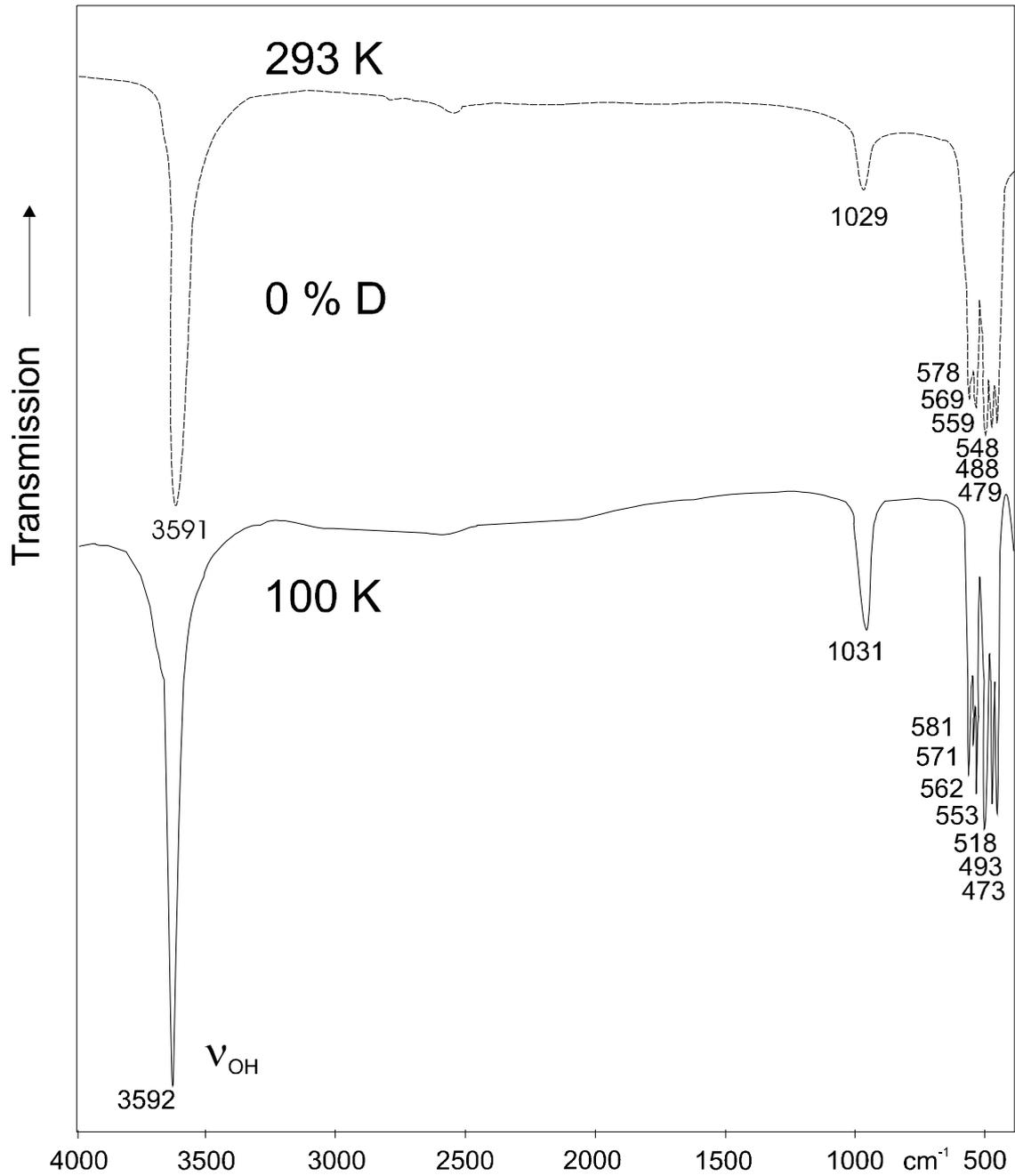


Abb. 8.4: IR-Spektren von $\beta\text{-Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ im Bereich 450 – 4000 cm^{-1} .

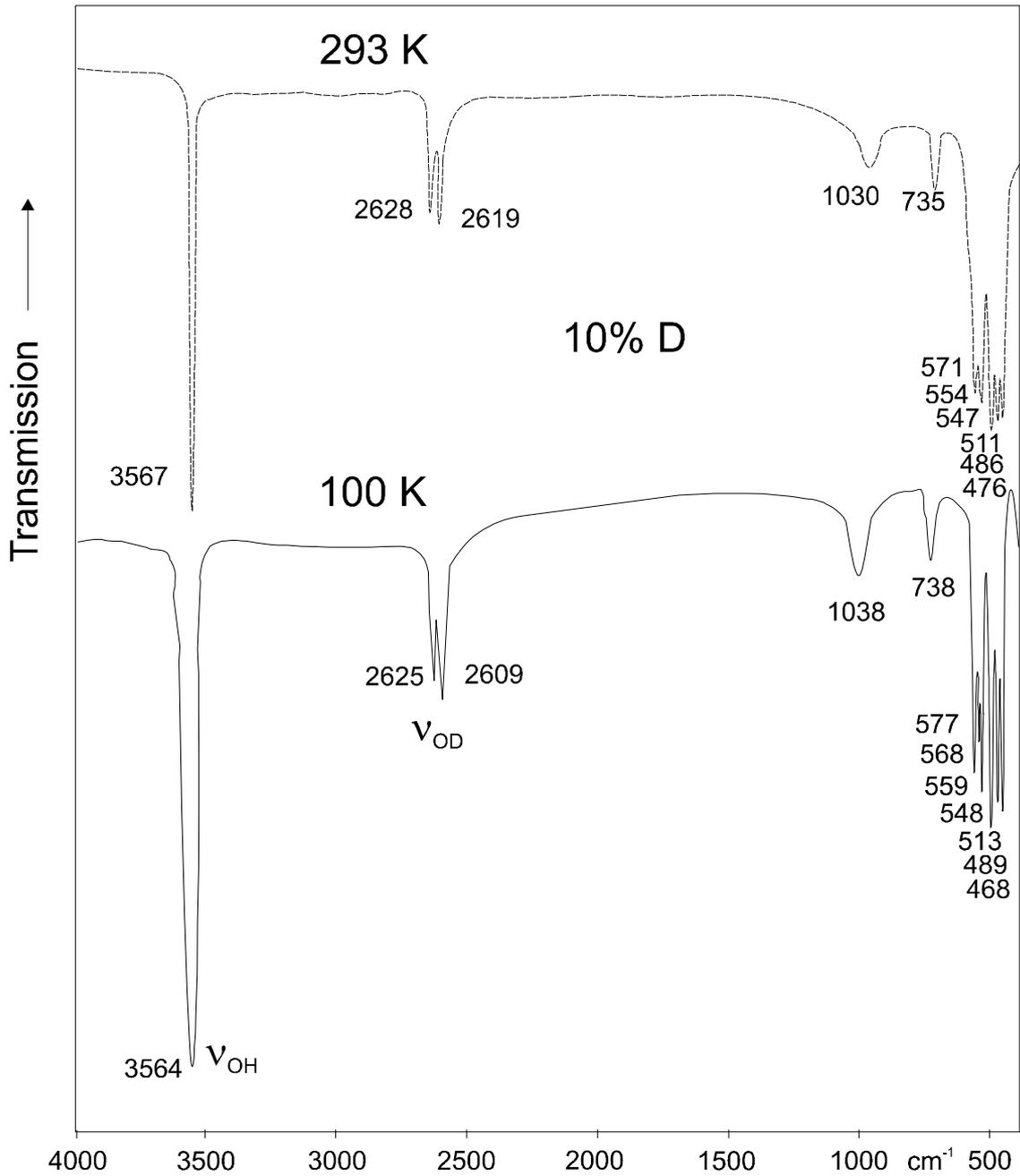


Abb. 8.5: IR-Spektren eines zu 10 % deuterierten Präparats von $\beta\text{-Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ im Bereich 450 – 4000 cm^{-1} .

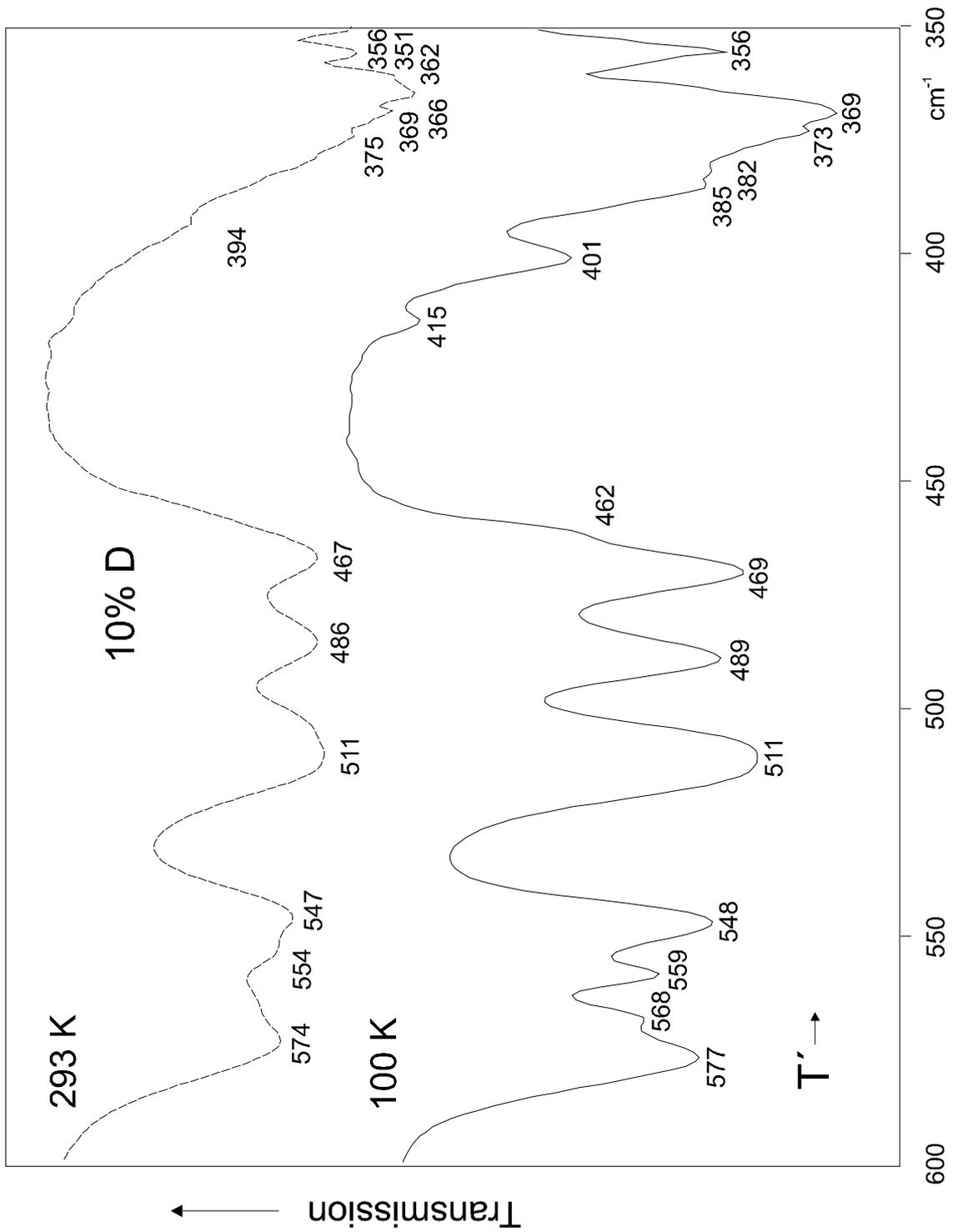


Abb. 8.6: FIR-Spektren eines zu 10 % deuterierten Präparats von $\beta\text{-Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ im Bereich $350 - 600 \text{ cm}^{-1}$.

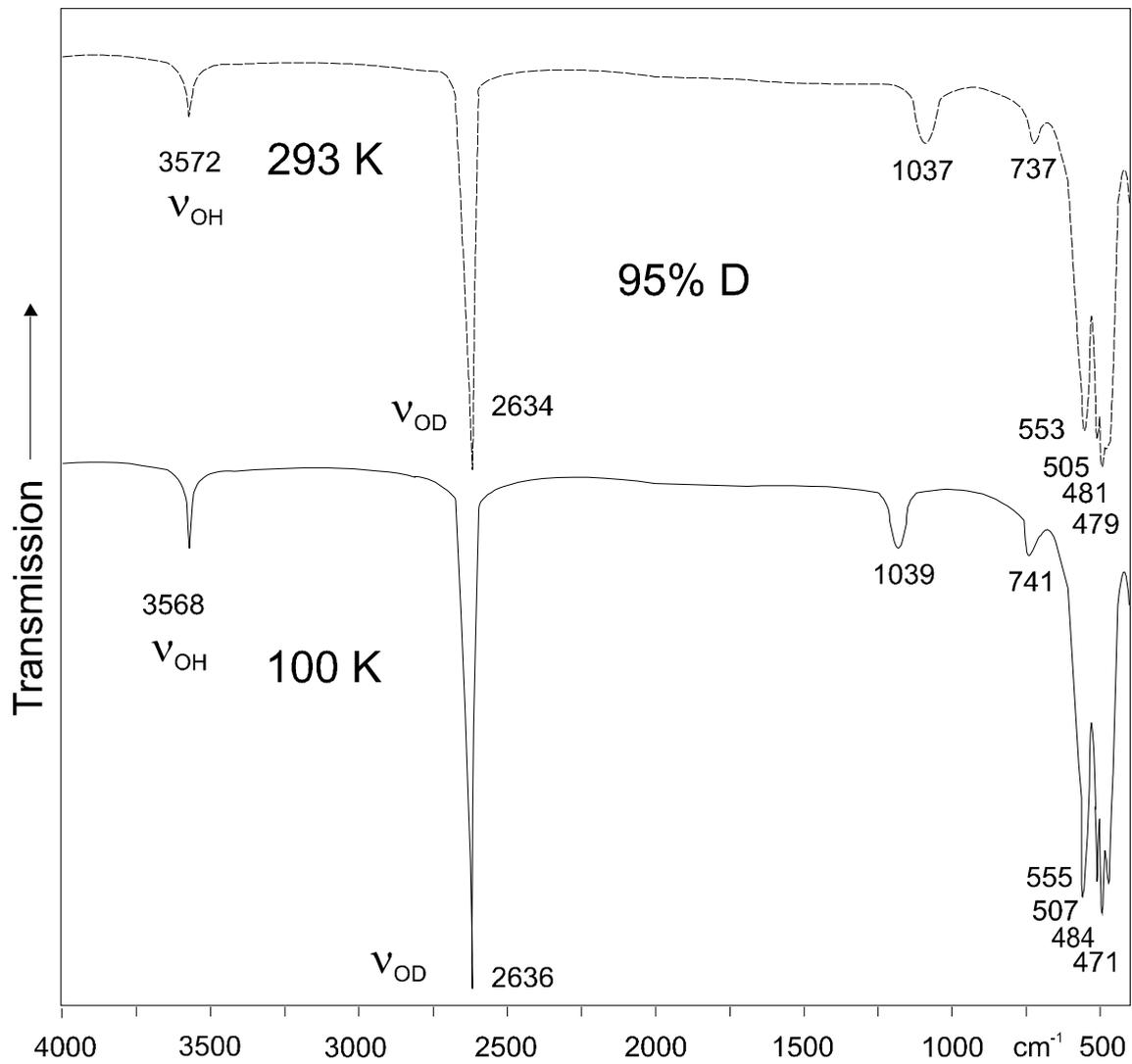


Abb. 8.7: IR-Spektren eines zu 95 % deuterierten Präparats von $\beta\text{-Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ im Bereich 450 – 4000 cm^{-1} .

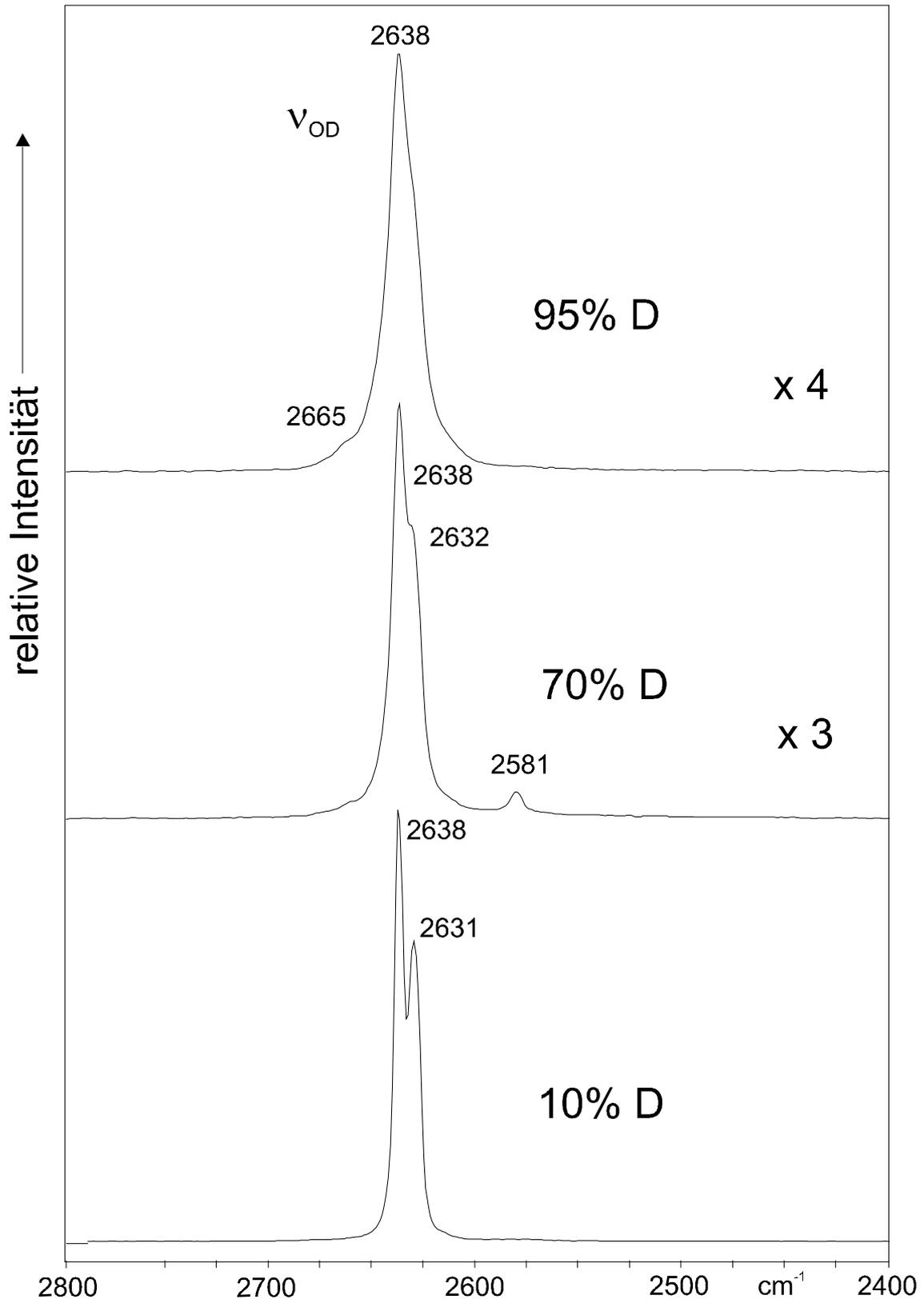


Abb. 8.8: Ramanspektren von $\beta\text{-Mn}_2(\text{OH}_3)\text{Cl}$ im Bereich 2400 – 2800 cm^{-1} .

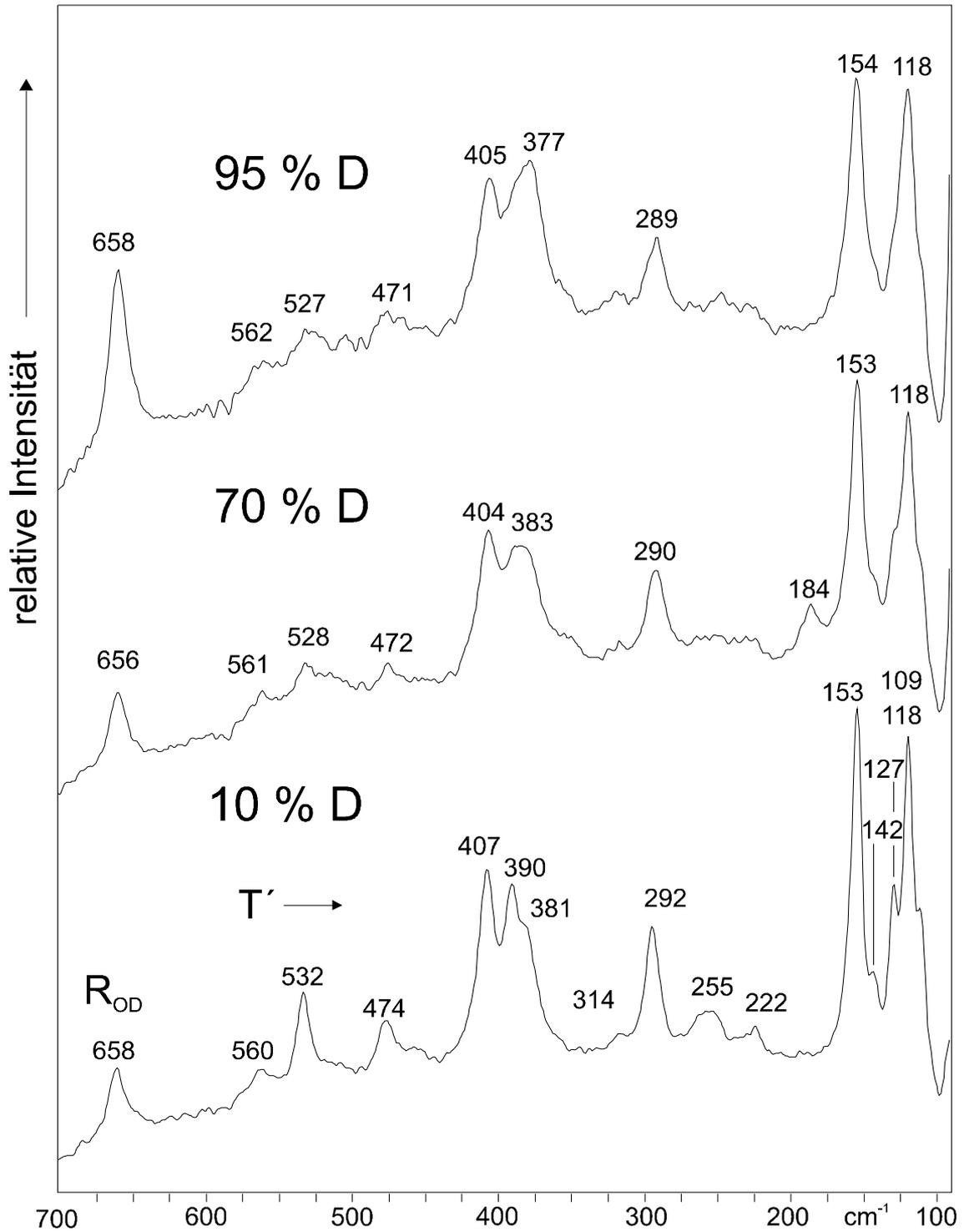


Abb. 8.9: Ramanspektren von $\beta\text{-Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ im Bereich $100 - 700 \text{ cm}^{-1}$.

IX. Brucit-Typ-Hydroxide

9.1 Einleitung

Die Verbindungen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sind schon seit langer Zeit für die Baustoffindustrie von großer Bedeutung. Auch die Forschung zeigte schon früh großes Interesse an ihnen und bis heute dauern Untersuchungen an Verbindungen dieser Klasse mit zahlreichen Methoden, sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der anwendungsorientierten Forschung an. Ein Literaturüberblick, wie er hier gegeben wird, kann nicht vollständig sein, sondern kann nur Entwicklungen und Trends aufzeigen, diskutieren und zusammenfassen.

9.2. Natürlich vorkommende Brucit-Typ-Hydroxide

Die Mineralien des Brucit-Typs sind einfach aufgebaute, isotype Schichthydroxide. Ausgehend von Haga et al. [70], die 1916 das Mineral Brucit, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, untersuchten, erhielt diese in der CdI_2 -Struktur kristallisierende Gruppe der sieben Hydroxide mit den Metallen Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni und Cd ihren Namen. Sie kristallisieren trigonal in der Raumgruppe $P-3m1$. Die Brucite nehmen eine Schichtenstruktur ein, in der jede Schicht aus zwei parallel zur Grundfläche liegenden Reihen von Hydroxylgruppen besteht, in deren Oktaederlücken Metallionen eingelagert. Jedes Metallion ist von sechs OH-Gruppen umgeben, die ihrerseits hexagonal dicht gepackt sind (Stapelfolge: ABABA), so daß jede Hydroxylgruppe an drei Metallatome auf der einen Seite

und an drei OH-Gruppen der nächsten Schicht gebunden ist. Die daraus resultierende Polarisation der OH-Gruppen führt dazu, daß die einzelnen Schichten nicht nur durch van der Waals-Kräfte, sondern zusätzlich durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden [69]. Abbildung 9.1 zeigt die Abfolge dicht gepackter Schichten von Hydroxylgruppen, in denen die Metallatome alternierend alle Oktaederlücken besetzen. Die Wasserstoffbrücken bilden sich zwischen diesen sandwichförmigen Anordnungen von OH-Gruppen aus. Die vorgegebene Symmetrie der Raumgruppe setzt einen äquidistanten Abstand der Wasserstoffatome zu den an sie gebundenen drei Sauerstoffatomen voraus. Die Wirklichkeit zeigt aber, daß auch Fehlordnungen vorkommen können.

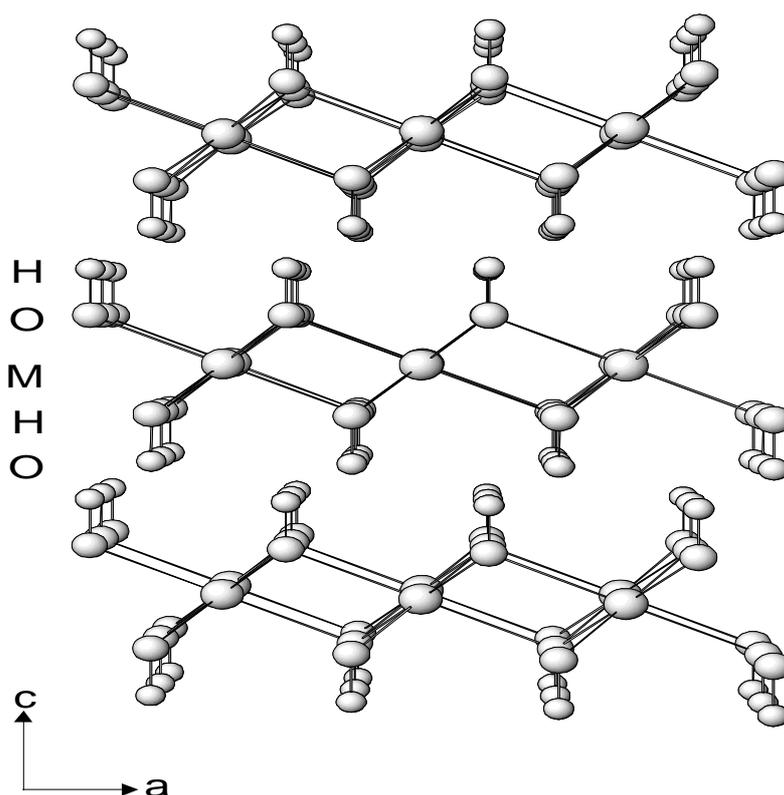


Abb. 9.1: Ausschnitt aus der Schichtenstruktur der Brucit-Typ-Hydroxide.

IX. Brucit-Typ-Hydroxide

Tab. 9.1: Die Mineralien der Brucit-Gruppe [69].

Mineral	Formel	Z	a (pm)	c(pm)	Dichte ($10^3 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Härte (Mohs)
Brucit	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	1	3,147	4,769	2,368	2,5
Amakinit	$(\text{Fe},\text{Mg})(\text{OH})_2$	12	6,918	14,52	2,73	3,5 – 4
Pyrochroit	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	1	3,323	4,738	3,268	2,5
Portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1	3,593	4,909	2,241	2
Theophrastit	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	1	3,131	4,608	3,95	3,5

Der Name Brucit stammt von der Magnesiumverbindung, die 1824 von Archibald Bruce (1777 – 1818), einem amerikanischen Mineralogen, gefunden und bestimmt wurde. Brucit bildet breite, tafelige Kristalle. Es kann im Habitus massig, schichtig, fibros (Nemalith) und körnig sein. Brucit ist weiß, blaßgrau, bläulich oder, wenn es Mangan enthält, gelb bis braun. Das Mineral ist durchsichtig, hat Wachs-, Glas- oder Perlmutterglanz und einen weißen Strich. Die vibrosen Varietäten sind seidig. Durch die vollkommene Spaltbarkeit bilden sich beim vorsichtigen Brechen flexible Blätter. Die Bildung findet in metamorphen Kalksteinen, in Schiefen und Serpentinien statt. Fundorte sind neben USA (New York und Texas) auch Italien (Vesuv), Schweden (Nordmark und Langban), Russland (Ekaterinburg, Ural) und Südafrika (Transvaal). Brucit löst sich, ohne zu schäumen, in Salzsäure und ist nicht schmelzbar.

Die Eisen- und Magnesiumverbindungen (Amakinit) sind nach der Amakin-Expedition, die Diamantminen in Yakutien (Sibirien) untersuchte, benannt. Die rhomboedrischen, schwach magnetischen Kristalle sind im frischen Zustand hell-

bis gelbgrün, nehmen aber nach einiger Zeit eine bräunliche oder sogar schwarze Farbe an. Sie altern extrem schnell an der Luft und bilden an der Oberfläche wässrige Krusten von Eisenoxiden aus. Sie sind ebenfalls in Salzsäure löslich.

Der Pyrochroit ($\text{Mn}(\text{OH})_2$) ist aufgrund eines Farbwechsels von den Griechen nach “pyro” Feuer und “khroma” Farbe beim Erhitzen benannt worden. Die weißen oder schwach grünbläulichen Kristalle können sich bei längerer Oxidation bronzefarben oder braun färben und sind schon in verdünnter Salzsäure löslich. Verunreinigungen mit Magnesium sind bis zu einem Mn/Mg-Verhältnis von 5:1 möglich. Die in den USA, Schweden, Bosnien, Japan und Südafrika gefundenen Mineralien weisen zum Teil eine Umgebung von Calcit, Rhodochrosit, Willemit, Gageit, Chlorophonicit und Hodgkinsonit auf.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Portlandit) wurde 1933 als Produkt der Hydratation von Portland-Zement gefunden. Die farblosen, hexagonalen Plättchen ergeben in Wasser eine alkalische Lösung und sind ebenfalls leicht in verdünnter HCl löslich. Sie kommen in Nordirland neben Calcit, in der Nähe des Vesuvs und in Israel neben Fluorapatit und Ettringit vor. Als letztes, natürlich vorkommendes Mineral dieser Klasse ist der Theophrastit ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) zu nennen, der 1981 nach dem griechischen Philosophen Theophrastos (372 – 287 v. Chr.) benannt wurde. Die smaragd-grünen Kristalle, löslich in Säuren, wurden in einer Magnetit-Chromit Mine bei Verminion, Mazedonien gefunden.

9.3 Darstellung der synthetischen Brucittyp-Hydroxide

Zur Darstellung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wird eine wässrige Lösung von MgCl_2 mit $\text{KO}(\text{H/D})$ versetzt und mehrere Stunden erhitzt. Der Niederschlag wird gründlich mit Wasser gewaschen und anschließend über P_4O_{10} getrocknet [71]. Die

Umsetzung muß in einer Schutzgasatmosphäre stattfinden. Einkristalle werden durch hydrothermale Umsetzung von MgO mit (H/D)₂O im Autoklaven bei 250°C erhalten [72].

Einkristalle von Ca(OH)₂ entstehen durch langsame Diffusion von CaCl₂ in eine alkalische Lösung von NaOH [73, 74] bei 30°C unter CO₂-Ausschluß. Die erhaltenen Kristalle werden mit Alkohol gewaschen und anschließend getrocknet. Deuterte Kristalle erhält man durch Umsetzung von CaO mit D₂O bei 110°C [74]. Ein anderer Weg besteht in der hydrothermalen Synthese unter Rekristallisation von Ca(OH)₂-Pulver und anschließendes Erhitzen auf 850°C bei 12 kbar [14]. Ein weiß-kristallines Pulver von Ca(OH)₂ entsteht beim Lösen von metallischem Calcium in (H,D)₂O bei 100°C. Eindampfen des Reaktionsproduktes und anschließendes Trocknen im Ölpumpenvakuum bei 150°C liefert eine pulverförmige Substanz [75].

Mn(OH)₂ fällt aus 0,1 molarer Lösung von MnCl₂ · 4H₂O und NaOH/OD in Anwesenheit geringer Menge von N(H,D)₄O(H,D) in einer Wasserstoffatmosphäre [75 - 79]. Das trockene, fleischfarbene Mn(OH)₂ ist an der Luft relativ stabil. Die Einkristalldarstellung von Mn(OH)₂ gelang erst 1972 Christensen und Olliver [99] durch hydrothermale Kristallzucht aus einer MnCl₂-Lösung unter extremen Bedingungen (300°C und 650 atm). Die Einkristallzucht aus alkalischer Lösung ist aufgrund der hohen Oxidationsempfindlichkeit von Mangan nicht möglich.

Fe(OH)₂ ist äußerst luftempfindlich und zeigt pyrophores Verhalten [92], daher ist die Verbindung, der sogenannte weiße Rost, schwer herzustellen. Reines Fe(OH)₂ ist weiß, aber durch eine 20%-ige Fe³⁺-Konzentration entstehen farbige Verbindungen, die allerdings zur reinen Eisen(II)-verbindung analoge Röntgenpulver-Reflexmuster zeigen [92, 93]. Fe(OH)₂ wird durch Fällung von FeCl₂ in wässriger Lösung mit NaOH unter ständigem Rühren in einer Argon-Atmosphäre dargestellt [93, 94]. Alle Chemikalien und Lösungen dürfen keinen

Sauerstoff enthalten. Spuren von Fe^{3+} -Ionen werden durch geringe Mengen von HCl und Eisenpulver entfernt. Die Lösung wird für drei bis vier Tage auf 90°C erhitzt, filtriert und anschließend wird der Niederschlag mit entgastem Wasser mehrmals gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

$\text{Co}(\text{OH})_2$ besitzt bei Normalbedingungen eine blaue metastabile α - und eine rosafarbene stabile β -Modifikation. Die Umwandlung von α - nach β - $\text{Co}(\text{OH})_2$ kann bei 0°C unterbunden werden, wenn das Produkt nach dem Auftauen in Alkohol isoliert wird [91]. Rosa gefärbtes β - $\text{Co}(\text{OH})_2$ wird durch Fällern aus wässriger Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit KOH in einer gesättigten Argon-Atmosphäre [52] erhalten. Für die Darstellung der deuterierten Verbindung werden KOD und D_2O anstelle der protonierten Ausgangssubstanzen eingesetzt. Der H/D-Austausch in Cobalhydroxid ist aus bisher unbekanntem Gründen sehr langsam [10, 52]. β - $\text{Co}(\text{OH})_2$ kann nicht als Einkristall dargestellt werden.

β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ wird nach Greaves und Thomas durch Fällern von $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ mit KOH in wässriger Lösung erhalten [88]. Deuterierte Präparate werden hydrothermal aus einer NaOD/ H_2O Lösung bei 432 K und 200 bar erhalten. α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ fällt nach Johnston und Graves [89] aus nitrathaltiger Lösung ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) bei Zugabe von alkalihaltiger Lösung (NaOH). Das Produkt wird mehrmals mit viel Wasser gewaschen und getrocknet bis apfelgrünes α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ entsteht. Zur Darstellung von β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [89] wird anstelle von Alkalilösung eine konzentrierte Ammoniaklösung benutzt. Beim Erhitzen fällt aus der Nickel(II)hexamminlösung grünes β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Der Trocknungsvorgang findet bei 200°C statt.

$\text{Cd}(\text{OH})_2$ kristallisiert neben der β - in einer γ -Modifikation. Die γ -Modifikation des $\text{Cd}(\text{OH})_2$ entsteht nach Feitknecht [81] nur dann, wenn bei der Synthese von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ausgegangen und unter Zusatz von Glucose gefällt wird.

Zur Darstellung von β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$ wird Cadmiumoxid in der Wärme in konzentriertem Ammoniakwasser gelöst, filtriert und mit Wasser verdünnt [82 –

87]. Zur verdünnten Lösung werden Kaliumhydroxidplättchen gegeben, um Ammoniak auszutreiben. Die Lösung wird 15 Minuten gekocht, abgekühlt, filtriert und der Niederschlag mit kaltem Wasser und Aceton gewaschen. Anschließend wird das Reaktionsprodukt unter Stickstoff getrocknet.

β -Cd(OH)₂ ist luftempfindlich, daher muß die Isolierung unter Inertgas erfolgen. Deuterierte Proben werden durch Lösen von CdO in einer NH₃/D₂O-Lösung oder durch einfaches Erwärmen von β -Cd(OH)₂ in einer Inertgas/D₂O Atmosphäre dargestellt.

9.4 Bisherige Untersuchungen

In dem folgenden Abriß wird ein geschichtlicher Rückblick auf die bisherigen Untersuchungen gegeben.

1924 untersuchten Levi und Aminoff [80] die Struktur von Mn(OH)₂ an Pulvern. Plyler [94] publizierte Infrarotspektren von Bruciten. Natta [95] führte 1928 erste Röntgenpulveruntersuchungen an Übergangsmetallhydroxiden durch. Lothar und Feitknecht [18] berichteten 1935 die Gitterkonstanten von reinen Co(OH)₂: a = 317,3(2) pm und c = 464,0(4) pm, und Ni(OH)₂: a = 311,7(2) pm und c = 459,5(4) pm. Sie bestätigten den von Aminoff [80] für Mn(OH)₂ gefundenen z-Parameter von 0,222. Aminoff gab noch weitere z-Parameter an: (Mn(OH)₂: 0,26; Mg(OH)₂, Co(OH)₂, Ni(OH)₂: 0,25). Busing und Levy [73] beobachteten 1957 mittels Neutronenbeugung bei 20°C und -140°C an Einkristallen von Ca(OH)₂ eine Zunahme der O-H Bindungslängen bei tiefen Temperaturen. Erstmals wurde die thermische Bewegung der Kerne näher untersucht und ein thermischer Auslenkungsparameter ($B = 8\pi^2 u^2$) definiert. Zur genaueren Ermittlung der O-H-Bindungslänge führten Busing und Levy ein Verfahren zur

Berücksichtigung der großen thermischen Bewegung der Wasserstoffatome ein. In der sogenannten „Rigid-motion“-Näherung:

$$d(\text{O} - \text{H}) = \{c^2 (z_{\text{H}} - z_{\text{O}})^2 + 2 [\text{B}(\text{H}, x) - \text{B}(\text{O}, x)]/8 \pi^2\}^{1/2}$$

stellt der zweite Term eine Korrektur des mittleren thermischen Auslenkungsparameters von Wasserstoff zu Sauerstoff senkrecht zur c-Achse dar. Als Ergebnis erhielt man einen korrigierten O-H-Abstand, allerdings wurden keine Wasserstoffbrückenbindungen gefunden.

Buchanan et al. [96] ordneten 1963 der Raman-aktiven Bande $A_{1g}(\text{OH})$ den Wert 3655 cm^{-1} $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 3618 cm^{-1} $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und der IR-aktiven Bande A_{2u} den Wert 3700 (2721) cm^{-1} $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (3644 (2688) cm^{-1} $\text{Ca}(\text{OH})_2$) zu. Der signifikante Unterschied zwischen der A_{1g} - und der A_{2u} -Schwingung wurde als Hinweis auf eine interne Kopplung der OH-Ionen im Kristall gedeutet. Die weitere Zuordnung fand, wie folgt, statt: $E_u(\text{IR})$: 565 (562) cm^{-1} $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 540 (540) cm^{-1} $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $A_{1g}(\text{T}')$: 445 cm^{-1} $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 359 cm^{-1} $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $A_{2u}(\text{T}')$: 450 cm^{-1} $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 390 cm^{-1} $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $E_g(\text{T}')$: 282 cm^{-1} $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 247 cm^{-1} $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $E_u(\text{T}')$: 368 (368) cm^{-1} $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 315 (315) cm^{-1} $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Einkristalle von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ wurden 1965 von Christensen und Olliver [99] dargestellt. Es gelang ihnen, die unterschiedlichen Mn-O-Abstände (Levi und Aminoff (219 pm) [80], Natta (228 pm)) [95] durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse mit $220,7(6)$ pm genauer zu bestimmen.

Zigan und Rothbauer [97] führten 1967 erstmals Neutronenstreuexperimente an Brucit durch. Sie berichteten, daß die O-H-Kernabstände der Magnesiumverbindung beträchtlich länger als die der isotypen Calcium- und Nickelverbindung seien.

Eine Faktorgruppenanalyse (vgl. Tab. 9.2) für Brucite, die in der Raumgruppe D^3_d (isomorphe Punktgruppe D_{3d}) kristallisieren, wurde erstmals 1968 von Oehler und Günthard [98] gegeben.

1971 berichtete Szytula [144] über eine Neutronenbeugungsmessung an $\text{Ni}(\text{OH})_2$,

das mit den Gitterkonstanten $a = 313$ pm und $c = 463$ pm kristallisiert. Die Lageparameter waren $z(\text{O}) = 0,24$ und $z(\text{H}) = 0,47$. Der Debye-Waller-Faktor betrug $2 B = 1,0 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Im Neutronendiffraktogramm trat bei $4,2$ K ein zusätzlicher Reflex magnetischen Ursprungs bei $2\theta = 27,1^\circ$ auf. Dieser Reflex ließ sich auf der Basis einer in c -Richtung verdoppelten Einheitszelle indizieren. Die Abwesenheit eines (001)-Reflexes zeigte, daß sich die magnetischen Momente der Nickelionen parallel zur sechsfachen Achse ausrichteten. Daraus ergab sich die einfache $+ - + -$ Sequenz einer ferromagnetischen Schichtenstruktur, die von Nickelionen entlang der c -Achse aufgebaut ist. Die Bestimmung des magnetischen Momentes der Nickelionen mit einem Wert von $\mu_{\text{Ni}} = 2,0(2)\mu_{\text{B}}$ war aufgrund nur eines magnetischen Peaks ungenau. Der Übergang zur antiferromagnetischen Struktur fand bei $T_{\text{N}} = 28$ K statt. Das Modell von Busing und Levy [73] wurde bestätigt. Der O-H-Abstand in $\text{Ni}(\text{OH})_2$ war mit 106 pm größer als in der analogen Calciumverbindung (91 pm). Der Wert des magnetischen Momentes entsprach dem $^3\text{F}_4$ Grundzustand und wurde durch das Kristallfeld gequenchet. Die Wechselwirkungen zwischen den Ni^{2+} -Ionen sollten durch Superaustausch über die Sauerstoffatome stattfinden, da die direkten Ni-Ni Abstände zwischen 313 und 463 pm lagen und somit größer als die Summe der Ionenradien waren. Zwei indirekte Wechselwirkungen wurden für die magnetische Ordnung bei niedrigen Temperaturen verantwortlich gemacht. Die parallele Kopplung der magnetischen Momente in den Schichten senkrecht zur c -Achse sollte durch die Wechselwirkung über die Sauerstoffatome in den angrenzenden Schichten vorgegeben sein. Eine zweite Wechselwirkung fand über die Ni-OH-OH-Ni-Anordnung statt und führte zu einer antiparallelen Kopplung zwischen ferromagnetischen Schichten, wobei ausdrücklich darauf hingewiesen wurde, daß die antiferromagnetische Kopplung schwächer als die ferromagnetische sei.

Christensen und Olliver [99] berichteten 1972 über magnetische Messungen bei

tiefen Temperaturen an $\text{Mn}(\text{OH})_2$, das durch hydrothermale Synthese dargestellt. Der O-H-Abstand war mit 104(5) pm etwas größer als der für Magnesium- und Calciumhydroxid. Die Struktur war antiferromagnetisch mit einer Néel-Temperatur von 12 K und einem magnetischen Moment der Mn^{2+} -Ionen von $\mu(\text{Mn}) = 4,95 \mu_{\text{B}}$. Sie wurde als antiferromagnetische Sequenz der Spins entlang der c-Achse, die sich schraubenförmig als Spirale in der Grundfläche fortpflanzte, beschrieben.

1974 entdeckte Ryskin [100], daß der Übergang von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mit einer Abnahme der $\text{M}\cdots\text{OH}$ - und $\text{O}\cdots\text{OH}$ -Abstände und einer Zunahme der $\nu_{(\text{OH})}$ -Frequenz um 34 cm^{-1} verbunden war, während von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ die Frequenzverschiebung negativ war.

Martens und Freund [101] diskutierten 1976 die Oberton- bzw. Kombinationsbanden der infrarot-aktiven und Raman-aktiven OH-Streckschwingungen von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und $\text{Mg}(\text{OD})_2$. Die Grundschiwingung E_{01} wurde bei $\nu_{\text{g}} 3697 (2720) \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{u}} 3655 \text{ cm}^{-1}$; der erste Oberton E_{02} : $\nu_{\text{u}} + \nu_{\text{g}}$ bei $7154 (5305) \text{ cm}^{-1}$; der zweite Oberton E_{03} : $3 \nu_{\text{u}}$ bei $10480 (7830) \text{ cm}^{-1}$; der dritte Oberton E_{04} : $3\nu_{\text{u}} + \nu_{\text{g}}$ bei $13640 (10250) \text{ cm}^{-1}$; der vierte Oberton E_{05} : $3\nu_{\text{u}} + \nu_{\text{g}}$ (oder $5\nu_{\text{u}}$) bei 16610 cm^{-1} und der fünfte Oberton E_{06} bei 19320 cm^{-1} beobachtet. Der Faktor für die Isotopenverschiebung (theoretisch 1,37) nahm von 1,36 für die Grundschiwingung E_{01} auf 1,33 für den vierten Oberton ab.

Den Bereich der Hydroxidstreckschwingungen beschrieb 1975 Tsyganenko [19] und gab folgende Werte an: $\text{Mg}(\text{OH})_2$: 3698 cm^{-1} ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 3644 cm^{-1} ; $\text{Mn}(\text{OH})_2$: 3624 cm^{-1} ; $\text{Fe}(\text{OH})_2$: 3628 cm^{-1} ; $\text{Co}(\text{OH})_2$: 3629 cm^{-1} ; $\text{Ni}(\text{OH})_2$: 3638 cm^{-1} ; $\text{Mg}(\text{OH})_2$: 3698 cm^{-1} ; $\text{Cd}(\text{OH})_2$: 3605 cm^{-1} . Jede OH-Gruppe sollte an drei Metallatome gebunden sein und beide freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome beteiligten sich an Bindungen. Solche Sauerstoffatome könnten keine Akzeptoren für Wasserstoffbrücken sein und somit sind nach Tsyganenko Wasserstoffbrücken in Bruciten auszuschließen.

IX. Brucit-Typ-Hydroxide

Eine Faktorgruppenanalyse für Verbindungen mit der Raumgruppe D_{3d}^3 (isomorphe Raumgruppe D_{3d}) ist mehrmals in der Literatur zu finden [74, 96, 98, 102, 103]. Das Resultat der gruppentheoretischen Berechnungen wird am Beispiel von Stanek und Pytasz 1977 [74] in Tabelle 9.2 dargelegt.

Tab. 9.2: Faktorgruppenanalyse der Punktgruppe D_{3d} [74].

Rasse	n	n_T	$n_{T'}$	n_R	$N_{R'}$	Aktivität
A_{1g}	2	0	1	0	1	Ra
A_{1u}	0	0	0	0	0	
A_{2g}	0	0	0	0	0	
A_{2u}	3	1	1	0	1	IR
E_g	2	0	1	1	0	Ra
E_u	3	1	1	1	0	IR

Die Symmetriekoordinaten für eine Bandenzuordnung der Schwingungen in der Punktgruppe D_{3d} zeigt Abbildung 9.2.

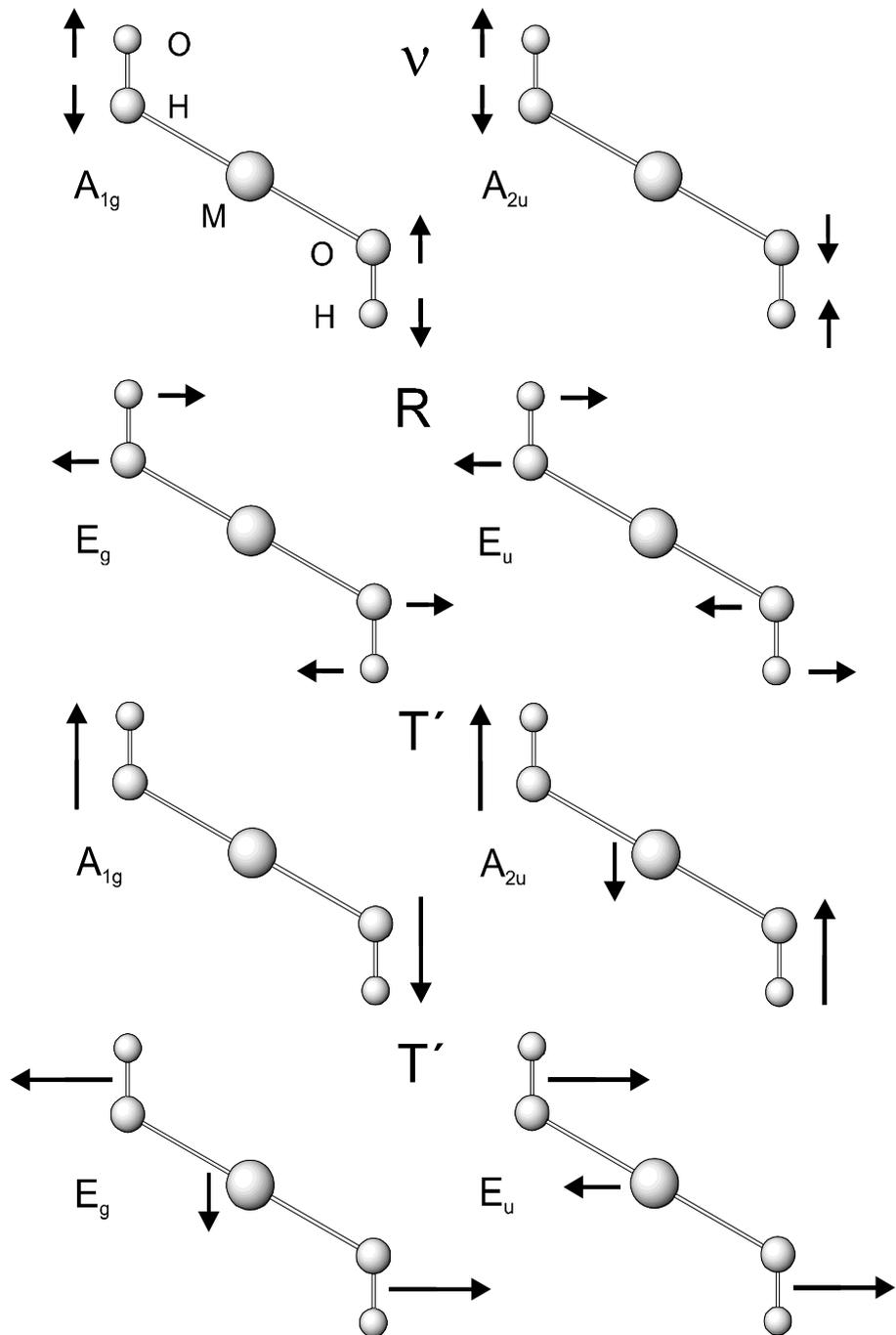


Abb. 9.2: Symmetriekoordinaten der Schwingungen in der Punktgruppe D_{3d} .

Tosnell [103] berechnete 1981 mit einem erweiterten Elektronengas-Modell den M–OH-Abstand in $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zu 183 pm.

Chaix-Pluchery et al. [104] untersuchten 1983 die Dehydratation von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mittels Neutronenstreuexperimenten. Sie fanden 50°C unter der eigentlich Dehydratationstemperatur den Beginn einer strukturellen Veränderung, was sich in einer plötzlichen Abnahme der Intensität des (001)-Reflexes äußerte. In der [001]-Ebene herrschte eine statistische Verteilung der Hydroxidgruppen als H_2O -Precursoren, diese lagerten sich zu Defektclustern zusammen und bildeten Domänen aus. Der Zusammenschluß von Domänen mit hohen H_2O -Konzentrationen führte dann nach Chaix-Pluchery et al. [104] zur Entstehung schneller Diffusionspfade für die H_2O -Moleküle.

Eine Korrelation der Bindungslängen und Streckschwingungsfrequenzen wurde 1984 von Brindley und Kao [9] durchgeführt. In einer Auftragung der Gitterkonstanten a gegen c ergab sich eine Verteilung, die keinen Trend zeigte. Daher wurden die Kation-Sauerstoffabstände (M–O) als Summe der effektiven Ionenradien von Shannon [105] für Kationen M^{VI} in sechsfacher Koordination und für Sauerstoffionen in vierfacher Koordination O^{IV} gegen die Gitterkonstanten a und c aufgetragen. Die Gitterkonstanten a paßten sich gut einer Regressionslinie an, während die Gitterkonstanten c eine zufällige Verteilung zeigten. Die Gitterkonstanten a der sieben Brucit-Typ-Hydroxide $\text{M}(\text{OH})_2$ variierten durch eine Aufweitung der Oktaederschicht linear mit dem Metall-Sauerstoffabstand. Die Differenz zwischen den berechneten Werten der Oktaederschichtdicke und den Gitterkonstanten c (der Zwischenschichtdicke) ergab eine Unterscheidung in eine Erdalkali- und eine Übergangsmetallgruppe. Für Magnesium- und Calciumhydroxid zeigten die Neutronendaten einen größeren O–H-Abstand bei Calciumhydroxid als bei Magnesiumhydroxid. Eine Auftragung der O–H-Streckschwingungsfrequenzen gegen die M–O-Abstände ergab eine einfache Verteilung. Es wurde vermutet, daß die M^{2+} -Kationen die

reduzierte Masse des O-H-Schwingungssystems beeinflussen, so daß es zu einer Abnahme der O-H-Streckschwingungsfrequenz mit zunehmender Masse des Metallatoms kam.

Chaix-Pluchery et al. [104] fanden 1984 in Ramanexperimenten an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Einkristallen Schwingungen bei 252, 355, 675 und 3615 cm^{-1} . Während die ersten drei Wellenzahlen den zwei translatorischen und einer rotatorischen Schwingung der OH^- -Ionen gegen die Kationen zugeordnet wurden, stellte die breite Bande bei 3615 cm^{-1} eine interne Vibration der OH-Bindung dar.

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ ist das einzige Hydroxid dieser Verbindungsklasse, das auch als Hydrat beschrieben ist. Braconnier et al. [107] zeigten 1984 die Existenz von $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0,75 \text{ H}_2\text{O}$, in dem eine Schicht Wassermoleküle in die durch van der Waals-Kräfte zusammengehaltenen Hydroxidschichten eingebaut ist. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ wurde aufgrund seines Einsatzes in Ni-Cd-Batterien von vielen Autoren infrarotspektroskopisch untersucht [107]. Greaves und Thomas [88] ermittelten 1986 bei Neutronenpulveruntersuchungen neue Werte für die Lageparameter z_{O} und z_{D} von Sauerstoff und Deuterium. Wurde der O-D-Abstand aus den Mittelpunkten der thermischen Auslenkungsparameter berechnet, so ergab sich mit $93,2(2) \text{ pm}$ ein sehr kurzer Abstand, der allerdings mit dem von Busing und Levy [73] für $\text{Ca}(\text{OH})_2$ angegebenen Wert übereinstimmte. Nach Durchführung der „Riding motion“-Korrektur ergab sich ein O-D-Abstand von $97,3(4) \text{ pm}$, der mit den Werten von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [73] vergleichbar war. Im Neutronendiffraktogramm traten zwei kleine zusätzliche Reflexe auf, so daß auf eine Ausordnung primär im Wasserstoffuntergitter geschlossen wurde. Auch bei $\text{Ni}(\text{OH})_2$ trat ein wesentlich intensiverer (001)-Reflex als erwartet auf. Da die Streulänge von Wasserstoff negativ ist, wurde vermutet, daß hier ein Defektmodell mit nicht nur einer Wasserstofflage vorliegt, sondern eine Durchschnittsposition in einer ungeordneten Struktur, die H_2O - und O^{2-} -Defekte enthält. Das IR-Spektrum zeigte bei kleineren Kristallitgrößen eine Verbreiterung

der antisymmetrischen OH-Bande bei ungefähr 1600 cm^{-1} , was auf H_2O -Moleküle innerhalb der Struktur hindeutete.

O. Chaix-Pluchery et al. [109] beobachteten 1987 mittels Einkristallneutronen-Untersuchungen eine Kontraktion der Schichten an $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Durch das Zusammenschieben der Schichten nahmen die Auslenkungen entlang der c-Achse bis zu einer kritischen Konzentration an Defekten zu. Danach trat eine Umorientierung der Schichten auf, die sich so an die neu auftretenden Defekte anpassten. Die Umorientierung stellte den Grund für die Relaxation der Auslenkungen dar. Die Temperaturen, bei denen dieses Phänomen auftrat, waren stark druckabhängig und lagen unterhalb der Entwässerungstemperatur.

1989 zeigten Kruger et al. [11], daß sich die Frequenz der infrarot-aktiven A_{2u} -Schwingung mit zunehmendem Druck um $-0,6\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ für $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und $-3,5\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ für $\text{Ca}(\text{OH})_2$ änderte. Bei der Magnesiumverbindung wurde eine zusätzlich auftretende Bande bei 3648 cm^{-1} beobachtet, deren Intensität mit zunehmendem Druck wuchs und deren Frequenz abnahm ($-3,7\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$). Sie wurde einer optisch induzierten Hotband zugeordnet. Die negative Druckabhängigkeit der Schwingungen (negative Grüneisenparameter) wurde durch ein Anwachsen der Wasserstoffbrückenbindungsstärke erklärt, was sich in einer Zunahme der Anzahl kürzerer O-H-Abstände äußerte. Dieser Befund wurde durch die Änderung der Frequenzen und Halbwertsbreiten der O-H-Banden sowie mit den Veränderungen der relativen Amplituden der Oberton- und Grundschnwingungen bestätigt. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zeigte unter Druck als erste sechsfach koordinierte Struktur bei 12 GPa und 300 K ein Phasenumwandlung zu einer amorphen Phase.

Johnston und Graves [89] berichteten 1990 über Ramanspektroskopische Untersuchungen an $\text{Ni}(\text{OH})_2$. $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ kristallisiert wie die β -Modifikation in einer Schichtenstruktur, in der sich aber interkaliertes Wasser zwischen den Schichten befindet, so daß dieses Wasserstoffbrücken ausbilden und gebunden

IX. Brucit-Typ-Hydroxide

werden kann. Ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome gehört die Einheitszelle von $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ zur Faktorgruppe C_{3v} , die aus der Raumgruppe D^3_{3d} stammt. Wird eine Lage der Wasserstoffatome parallel zur c-Achse angenommen, so bleibt die Symmetrie von C_{3v} erhalten, einer Änderung in der Anzahl der Atome hat aber eine Änderung in der irreduziblen Darstellung zur Folge. Das Spektrum zeigte eine scharfe Bande bei 3630 cm^{-1} , die der isolierten OH-Streckschwingung zugeordnet wurde. Daraus folgte, daß keine signifikanten Wasserstoffbrücken vorlagen. Für das trigonale System ergibt die Faktorgruppe C_{3v} :

Tab. 9.3: Charaktertafel für die Punktgruppe C_{3v} .

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	Z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0		$(x,y)(R_x,R_y)(x^2-y^2,xy)(xz,yz)$

Tab. 9.4: Tafel der reduziblen Darstellungen.

C_{3v}	E	$2 C_3$	$3 \sigma_v$
χ^R_{Alle}	15	0	3
χ^R_{Trans}	3	0	1
χ^R_{Rot}	3	0	-1

Die irreduziblen Darstellungen Γ lauten dann:

$$\Gamma_{\text{Alle}} = 4 A_1 + A_2 + 5 E$$

$$\Gamma_{\text{Rot}} = A_2 + E$$

$$\Gamma_{\text{Trans}} = A_1 + E$$

$$\Gamma_{\text{All}} = \Gamma_{\text{Vib}} + \Gamma_{\text{Rot}} + \Gamma_{\text{Trans}}$$

$$\Gamma_{\text{Vib}} = 3 A_1 + 3 E$$

Sechs Infrarot- und Ramanschwingungen sind möglich. Die Frequenz für ein freies Hydroxidion im Grundzustand beträgt $3554 - 3562 \text{ cm}^{-1}$ [53]. Liegt keine Wasserstoffbrückenbindung vor, kann die fundamentale Hydroxidschwingung sehr nahe an diesem Wert liegen (vgl. Gasphasenwerte für Verbindungen mit Hydroxylgruppen). Bindungen zu schweren Metallionen erniedrigen die Schwingungsfrequenz der Hydroxylgruppe aufgrund der Änderung der reduzierten Masse. Die Bande im Ramanspektrum bei 3580 cm^{-1} wurde der symmetrischen Schwingung der Hydroxylgruppe zugeordnet, in der nur das Wasserstoffatom schwingt. Diese Bande konnte auch im IR-Spektrum bei 3575 cm^{-1} beobachtet werden. Die andere Bande im Streckschwingungsbereich der OH-Gruppe bei 3630 cm^{-1} im IR-Spektrum konnte der asymmetrischen Schwingung von Sauerstoff und Wasserstoff zugeordnet werden. Die breite und intensive Bande bei 553 cm^{-1} ist typisch für O–H-Deformationen. Die Schwingung bei 350 cm^{-1} war sehr scharf und könnte einer freien Hydroxidgruppe entsprechen. Austauschexperimente mit Deuterium zeigten die

eindeutige Zuordnung der Bande bei 452 cm^{-1} zur $\nu_{(\text{NiO})}$. Im Ramanexperiment trat die Bande bei 450 cm^{-1} auf und wurde der A_1 -Mode von Ni-O zugeordnet. Die Schwingung bei 318 cm^{-1} (Raman) wurde der E-Typ-Schwingung des Gitters zugeordnet.

Tab. 9.5: Zuordnung der Schwingungsmoden für $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ [23].

Frequenz	Aktivität	Symmetrie	Zuordnung
3630	IR	A_1	$\nu_{\text{as}}(\text{OH})$
3580	IR, Raman	A_1	$\nu_{\text{s}}(\text{OH})$
553	IR	E	δ_{OH}
450	IR, Raman	A_1	$\nu(\text{Ni-O})$
350	IR	E	OH Libration
318	Raman	E	Ni-OH Gitter

Sherman [110] wies 1991 an Mg(OH)_2 durch theoretische Rechnungen (Hartree-Fock LCAO) nach, daß die bei Normaldruck sehr schwache Wasserstoffbrückenbindungsstärke auch bei hohen Drücken (45 GPa) nicht zunahm (O-H: 95 pm). Die berechnete Frequenz des Schwingungsgrundzustandes ($E_1 - E_0$) betrug 3897 cm^{-1} . Eine geringe Zunahme in der Anharmonizität der A_{1g} -Schwingung trat bei gleichförmiger Kompression der Brucitstruktur auf. Dieser Effekt wurde mit der druckabhängigen Energieerniedrigung der infrarotaktiven A_{2u} -Bande (Hot-Band) verglichen, die von Kruger et al. [11] beobachtet wurde. Im Gegensatz zur A_{1g} -Streckschwingung nahm die Energie der A_{2u} -Streckschwingung mit zunehmendem Druck ab [11]. Die Aufspaltung der Raman-aktiven A_{1g} - und der infrarot-aktiven A_{2u} -Schwingung mit zunehmendem Druck wurde als Ergebnis der zunehmenden Kopplung durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen

den beiden OH-Gruppen in der Elementarzelle beschrieben. Bei der Berechnung der Gesamtenergie als Funktion des Volumens wurden für die Brucite vier Parameter (a , c , z_O , z_H) variiert. Das Verhältnis c/a und die O-H-Bindungslänge blieben nahezu konstant, lediglich der Lageparameter des Sauerstoffs nahm mit abnehmendem Volumen der Elementarzelle zu ($V = 400 \text{ pm}^3$, 68,3 GPa). Beckenkamp und Lutz [57] korrelierten 1992 Bindungsabstände und Schwingungsfrequenzen der Brucit-Typ-Hydroxide. Sie zeigten, daß die Frequenz der Valenzschwingung ν_{OH} mit größerem M-O-Abstand abnimmt.

Desgranges et al. [111] untersuchten 1993 die thermische Bewegung der H-Atome in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei 300 und 80 K. Sie führten ein Splitatom-Modell ein, in dem das Wasserstoffatom mit gleicher Wahrscheinlichkeit drei symmetrieverwandte Positionen in Entfernungen von nur 30 pm von der früheren 2d-Position einnimmt. Es war allerdings nicht zu unterscheiden, ob es sich um eine statistische oder eine dynamische Besetzung der Lagen handelt. In diesem Modell hat jede Wasserstofflage ein benachbartes Sauerstoffatom in der angrenzenden Schicht. Diese Lage könnte das Ergebnis eines Kompromisses zwischen der kovalenten Bindung des H-Atom in der O-H-Bindung und der Coulombschen Wechselwirkung des partiell positiv geladenen Wasserstoffatoms mit dem partiell negativ geladenen Sauerstoffatom der nächsten Schicht sein.

Partin et al. [112] führten 1994 aufgrund der ungenauen O-H-Bindungslängen nach Zigan und Rothbauer [97] erneut eine Neutronenbeugungsmessung durch. Mit den Gitterkonstanten $a = 314,55(1)$ und $c = 476,46(3)$ pm ergab sich ein O-D-Abstand von $93,7(1)$ pm bzw. 95,6 pm nach Anwendung der von Busing und Levy eingeführten „Riding-motion“-Näherung [73]. Die Brucitstruktur kann so als Antistruktur des La_2O_3 -Strukturtyps aufgefaßt werden, mit Magnesium in oktaedrischer Koordination und Sauerstoff und Deuterium in tetraedrischer Koordination. Die Sauerstoffatome werden oft als hexagonal dicht gepackt beschrieben. Aber es ist zu bedenken, daß die mit Magnesiumatomen besetzten

Oktaederschichten zusammengedrückt und die leeren Oktaeder ausgelenkt werden, so daß O–O-Abstände zwischen 279 und 321 pm zu finden sind. Auch die Umgebung des Deuteriumatoms ist interessant: es wird zur Spitze des Sauerstofftetraeders ausgelenkt. Der O(–D)⋯O-Abstand ist zwar mit 321 pm wesentlich größer als 277 pm, was normalerweise als Grenze für Wasserstoffbrücken angenommen wird, ist aber annähernd gleich dem Maximum, das Brown [90] als Kriterium vorschlägt. Die drei nächsten Nachbarn des Deuterium sind wiederum Deuteriumatome in einem Abstand von 196 pm. Die Deuteriumatome bilden die Form einer gefalteten Honigwabe, ähnlich der [111]-Fläche einer Diamantschicht, mit einem D–D–D-Winkel von 105,1°.

Lutz et al. [10] publizierten 1994 die Gitterschwingungsspektren von Brucit-Typ-Hydroxiden $M(\text{OH})_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cd}$) in Kombination mit einer Neutronenpulveruntersuchung an $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Für $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ergab sich ein Fe-O Abstand von 213,9(5) pm, der etwas kleiner als die Summe der Ionenradien ist (216 pm [105]). Der O-M-O-Winkel war mit 99,4(2)° [9] größer als der durchschnittliche Winkel der Brucite von 97,4°. Die IR- und Raman-Spektren von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ und $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ und ihrer deuterierten Verbindungen wiesen folgende Trends auf:

1. Eine negative Temperaturverschiebung der OH-Streckschwingung bei allen Brucit-Typ-Hydroxiden.
2. Die zunehmende Energie der Schwingungen war mit abnehmendem Metall-Sauerstoffabstand gekoppelt [9, 57].
3. Eine ungewöhnlich große Aufspaltung der O(H,D)-Streckschwingungsfrequenzen in der Faktorgruppe verbunden mit einer Energiezunahme von Librations- und Translationsschwingungen sowie einer Volumenabnahme der Elementarzelle.

Aufgrund der hohen Frequenzen der OH-Streckschwingungen nahmen die Autoren im Gegensatz zu Kruger et al. [11] an, daß die Brucit-Typ-Hydroxide

IX. Brucit-Typ-Hydroxide

keine Wasserstoffbrücken bilden. Eine Unterteilung in Übergangsmetallverbindungen und Erdalkaliverbindungen wurde vorgeschlagen.

Tab. 9.6: Zuordnung der Grundschnwingungen, Librationen, Gitterschnwingungen und Obertöne für Brucit-Typ-Hydroxide $M(OH)_2$; Werte für OD^- in Klammern [10].

Verbindung	Grundschnwingungen			Librationen		Gitterschnwingungen			
	T	A_{1g}	A_{2u}	E_g	E_u	A_{1g}	A_{2u}	E_g	E_u
$Mg(OH)_2$	295	3652 (2696)	3688	725 (506)	416	443 (434)	461	280 (277)	361 ^a
	295	3654 (2696)	3698 (2720)	725 (506)	415	444 (434)	455	280 (277)	365 ^a (365)
$Ca(OH)_2$	295	3620 (2661)	3640	680 (475)	373	357 (350)	334	254 (252)	288
		3620 (2661)	3645 (2689)	680 (475)	392 (315)	357 (350)	415 (411)	254 (252)	304 (275)
	95		3651 (2694)	379 (310)	379 (310)		415 (420)		319 (265)
$Mn(OH)_2$	295	3578	3625 (2659)		386	401	432	234	283
	95		3631 (2663)		388		450		290
$Fe(OH)_2$	295	3576	3624 (2556)		395	407	488	395 260	305
	95	3582	3630 (2662)		400		487		313
$Co(OH)_2$	295	3569	3630		433		510		314
	95		3636		438		509		
$Ni(OH)_2$	295	3580	3639 (2690)		452	449	530	318	350
β - $Cd(OH)_2$	295	3566	3607 (2661)		452	449	530	318	350
	95	3575	3617 (2668)		348	384	432	238	264

Nguyen et al. [12] berichteten 1994, daß die Frequenz der infrarot-aktiven (A_{2u})

O-H-Schwingung von $\text{Co}(\text{OH})_2$ (3631 cm^{-1}) unter zunehmendem Druck bis auf 3580 cm^{-1} bei 51 GPa abnahm. Gleichzeitig nahm die Anharmonizität dieser Schwingung zwischen Normaldruck und 20 GPa um einen Faktor zwei zu. Beide Prozesse waren auf eine Vergrößerung der O-H Bindungslänge unter Druck zurückzuführen. Die Schwingungsfrequenz nahm um etwa 40 cm^{-1} ab, wenn die Substanz bei 11,2 GPa in eine reversibel amorphe Hochdruckphase überging. Dieser Phasenübergang war mit einer Verstärkung der O··H-Wasserstoffbrückenbindung verbunden.

Catti et al. [16] stellten 1995 in $\text{Mg}(\text{OH})_2$ eine Wasserstoffausordnung unter Druck fest. Sie fanden eine Abnahme von 1 pm für die Gitterkonstante a und 3,5 pm für die Gitterkonstante c (0,48 - 9,9 GPa). Wie bei Parise et al. [58] wurde ein Splitatom-Modell eingeführt, in dem das Wasserstoffatom außerhalb der dreifachen Achse liegt, also von seiner 2d Position ($1/3, 2/3, z$) auf die Lage $6i$ ($x, -x, z$) wechselt. Sie beschrieben den Übergang von sehr schwachen, dreifach gegabelten Wasserstoffbrücken zu normalen Wasserstoffbrücken, die sich aber erst bei sehr hohen Drücken ausbilden konnten.

Duffy et al. [13] untersuchten 1995 die Druckabhängigkeit von Raman-Schwingungen in Brucit bis 36,6 GPa. Einige zusätzliche Ramanlinien wurden bei 4 GPa beobachtet, was auf eine Strukturänderung bei hohen Drücken hinwies. Die Raman-aktive O-H-Streckschwingungsbande nahm um $0,7 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ ab, um einen Faktor zehn größer als die Druckabhängigkeit der infrarot-aktiven Streckschwingung. Zum Unterschied zu den Ramanspektren von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [11] variierten in $\text{Mg}(\text{OH})_2$ die O-H-Frequenzen linear mit dem Druck und die Zunahme der Halbwertsbreite der O-H-Streckschwingung lag um eine Größenordnung höher. Aus Einkristalluntersuchungen an Brucit bis 14 GPa von Duffy et al. [15] ergab sich kein strukturellen Übergang in der Mg-O Unterstruktur über den gesamten Druckbereich. Dieser Befund deckte sich mit den Ergebnissen von Catti et al. [71] und Fei und Mao [114]. Catti et al. [71],

Parise et al. [113] und Duffy et al. [13] wiesen auf eine Fehlordnung des Wasserstoffs hin.

Winkler et al. [115] führten im Anschluß an Sherman [110] und D'Arco et al. [116] 1995 Gesamtenergieberechnungen auf der Basis der lokalen Dichtenäherung (LDA) und der Dichtefunktionaltheorie (DFT) an Brucit durch. Sie erhielten für die Raman-aktive ν_{OH} eine Frequenz von 3633 cm^{-1} (LDA) bzw. 3625 cm^{-1} (DFT) und ein O-H-Abstand von $98,5 \text{ pm}$ (LDA) bzw. $94,6 \text{ pm}$ (DFT).

Baddour-Hadjean et al. [117] fanden durch inelastische Neutronenbeugungsmessungen, daß die E_u -Schwingung der Libration stark mit der Gitterschwingungen gekoppelt sein muß.

L. Desgranges et al. [118] berichteten 1996 über eine Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten und Lageparameter in $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und $\text{Ca}(\text{OH})_2$, die darauf hinwies, daß der Zusammenhalt der Schichten durch schwache Wasserstoffbrücken erfolgte, die bei der Calciumverbindung etwas schwächer waren. Das Ergebnis deckte sich mit der Druckabhängigkeit der Frequenzverschiebungen, die von Kruger et al. [11] 1989 beobachtet wurde. Die strukturelle Abfolge entlang der c -Achse war von der M-O-Bindungslänge, die den Abstand zwischen den O-H-Gruppen in der oktaedrischen Verknüpfung definiert, abhängig. Die thermischen Auslenkungsparameter U_{ij} der Wasserstoffatome führten zu einem Dreifach-Splitmodell, welches beide Strukturen gut beschreibt. In der Literatur existierten nur wenige Obertonspektren von Hydroxiden [119, 120]. Weckler und Lutz [121] bestimmten 1996 die Obertöne und Anharmonizitäten der OH-Streckschwingungen von Hydroxidionen in Brucit-Typ-Hydroxiden $\text{M}(\text{OH})_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$) mittels NIR-Spektroskopie. Für die Brucit-Typ-Hydroxide waren die Obertöne (Rasse A_{1g}) der IR-aktiven (A_{2u}) und der Raman-aktiven (A_{1g}) OH-Streckschwingungen IR verboten. Die Autoren konnten zeigen, daß die Schwingungsbande, die bei diesen Verbindungen im Obertonbereich auftrat, sich

wie ein Oberton von schwingungsentkoppelten Streckschwingungen (A_{2u}) verhielt, die durch gleichzeitige Anregung der in-Phase (A_{1g}) und außer-Phase (A_{2u}) Faktorgruppenmoden entstanden. Der Vergleich der experimentell ermittelten Anharmonizitäten mit den Anharmonizitäten, die mit Hilfe von zwei Näherungsverfahren [122, 123] aus den Frequenzen der Grundschwingungen von OH^- - und OD^- -Ionen berechnet wurden, wiesen in einer Anzahl von Beispielen eine gute Übereinstimmung auf. Nur im Fall von $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Fe}(\text{OH})_2$ waren die Abweichungen deutlich größer. Der bei der Berechnung von Anharmonizitäten aufgrund der Näherung des Ausdrucks für die Energie E_n des Schwingungszustandes mit der Quantenzahl n entstehende Fehler betrug maximal 6 cm^{-1} . Die starken Abweichungen, insbesondere bei $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Mg}(\text{OH})_2$, lagen vermutlich an den bei diesen Substanzen auftretenden Isotopeneffekten. Damit war die den Näherungsverfahren zugrundeliegende Annahme, daß im Fall von isotypen Verbindungen der Unterschied der Schwingungsfrequenzen maßgeblich in der Änderung der Massen begründet ist, nicht erfüllt. Durch die Korrelation der beobachteten Anharmonizitäten mit Bindungsmerkmalen konnte am Beispiel der isotypen Brucit-Typ-Hydroxide nachgewiesen werden, daß im Fall von Hydroxidionen, die in keine Wasserstoffbrücke involviert sind, die Anharmonizität mit abnehmendem M-O-Abstand zunimmt. Aufgrund der unterschiedlichen Kovalenz der M-O-Bindungen wurde bei den Korrelationen ein unterschiedliches Verhalten einerseits für $M = \text{Mg}$ und Ca , und andererseits für $M = \text{Mn}$, Fe , Co , Ni und Cd beobachtet. Im Fall der wasserstoffbrückengebundenen Hydroxidionen wurde die Annahme, daß mit zunehmender Stärke der Wasserstoffbrücke die Anharmonizität ebenfalls zunimmt, bestätigt. Die Intensitäten der Obertöne nahmen mit zunehmender Stärke der Wasserstoffbrücke ab. Gegensätzlich verhielt sich die Grundschwingung, deren Intensität bei Zunahme der Bindungsstärke der Wasserstoffbrücke erheblich zunahm.

Bei zunehmendem Druck beobachteten Ekbundit et al. [14] 1996 an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eine Verschiebung der Gitterschwingungen zu höheren Frequenzen. Die O-H Frequenz wird durch Druck rotverschoben, was auf die zunehmende Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Schichten hinwies. Dagegen war das Wasserstoffatom, das mit der O-H-Schwingung bei 3640 cm^{-1} verbunden ist, nicht an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt, da seine Schwingungsfrequenz mit zunehmendem Druck fast konstant blieb.

Nguyen et al. [124] fanden 1997 bei $\text{Co}(\text{OH})_2$ mittels Infrarot- und Ramanspektroskopie, daß die O-H Bindungen durch Druckerhöhung bei 11,2 GPa fehlgeordnet wurden. Diese Fehlordnung war reversibel und nur mit der Wasserstoffteilstruktur verbunden, da das Volumen nahezu konstant blieb (es mußte also keine Phasenumwandlung erster Ordnung sein).

Zhukhlistov et al. [125] bedienten sich 1997 der Elektronenstreuungsmethode, um Brucit zu untersuchen, da nur so die Streuintensitäten direkt mit den Strukturparametern verglichen werden konnten. Es ergab sich eine statische Verteilung der Wasserstoffatome auf drei Positionen, was das Splitatom-Modell bestätigte. Zum gleichen Urteil kamen Chakoumakos et al. [72], die die Druckabhängigkeit von $\text{Mg}(\text{OD})_2$ mit TOF-Neutronenpulverstreuung und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mit inelastischer Neutronenstreuung untersuchten. Es zeigte sich, daß die thermische Kontraktion in erster Linie die Folge einer Reduzierung der oktaedrischen Schichtdicke und erst in zweiter Linie der Verkleinerung der Zwischenschichtdicke war: Die Abnahme der oktaedrischen Schichtdicke war viermal so groß wie die der Zwischenschicht im Temperaturintervall von 300 – 15 K.

Mockenhaupt et al. [52] lösten 1998 die Struktur von $\beta\text{-Co}(\text{OD})_2$ durch eine Neutronenpulvermessung unter Annahme von Deuterium auf der 2d Lage. Die Infrarotspektren der volldeuterierten Verbindung erlaubten eine neue Zuordnung der Librations- und Translationsschwingungen. Aufgrund der Rotverschiebung

der OH-Streckschwingung mit zunehmendem Druck, der relativ kurzen H ... O-Abstände 252,8(6) pm und der fehlenden Korrelation zwischen OH-Streckschwingungen und mittleren Metall-Sauerstoffabständen wurden Wasserstoffbrücken nicht ausgeschlossen. In der Raumgruppe der Brucite gibt es zwei intern erlaubte Hydroxyl-Streckschwingungsmoden. Die Raman-aktive A_{1g} -Schwingung, in der die OH⁻-Ionen in Phase schwingen, und die A_{2u} Schwingung, eine antisymmetrische, innere Streckschwingungsmode, in der die OH⁻-Ionen außer Phase schwingen.

Die antisymmetrische A_{2u} -Schwingung von β -Ni(OH)₂ wurde 1998 von Murli et al. [126] bei 3645 cm⁻¹ beobachtet und lag höher als der Wert von 3570 cm⁻¹ für ein freies OH⁻-Ion. Der größere Wert war ein Indiz für den repulsiven Effekt des Gitters, was auf die sehr kurzen H - H-Abstände von 192 pm bei 0,1 MPa zwischen den Schichten der Ni-O-Oktaeder und die insgesamt nur schwachen Wasserstoffbrücken des Systems zurückzuführen war. Eine Asymmetrie zum niederfrequenten Bereich war zu beobachten, die mit einem Teilchengrößen-Effekt erklärt wurde. Zusätzlich veränderte sich die Frequenz der A_{2u} -Schwingung linear mit -0,7 cm⁻¹/GPa über den gesamten Bereich bis 25 GPa, im Gegensatz zu Co(OH)₂, das bei 11 GPa eine Unstetigkeit zeigte [12]. Die Halbwertsbreite dieser Bande nahm kontinuierlich mit dem Druck zu und erreichte ein Maximum von 120 cm⁻¹ bei 25 GPa, ähnelte hier also dem Verhalten von Mg(OH)₂. Ganz anders verhielt sich die bei 3580 cm⁻¹ beobachtete A_{1g} -Raman-Schwingung im Druckbereich bis 33 GPa. Frequenz und Halbwertsbreite waren über den gesamten Druckbereich nahezu konstant, im Gegensatz zu Co(OH)₂ und Ca(OH)₂, von denen das Verschwinden der A_{1g} -Bande unterhalb von 10 GPa berichtet wird. Die Existenz der Bande auch unterhalb von 10 GPa schloß eine Phasenumwandlung, welcher Art auch immer, aus. Die geringe Frequenzverschiebung der A_{1g} -Ramanbande stand im krassen Gegensatz zu ihrem Verhalten in anderen untersuchten Verbindungen. Sie konnte als Zeichen

für eine Abstoßung der Schicht aufgrund der abnehmenden H-H-Abstände interpretiert werden. Gestützt wurde diese Tatsache durch ein druckunabhängiges c/a -Verhältnis der Gitterkonstanten. Parise et al. [127] verfeinerten 1998 über druckabhängige Neutronenpulvermessungen die Struktur von $\text{Mn}(\text{OD})_2$ und $\beta\text{-Co}(\text{OD})_2$ mit dem Splitatom-Modell. $\beta\text{-Co}(\text{OD})_2$ zeigte anomales Verhalten unter Druck, die c -Achse wurde durch Kompression dreimal so schnell verkleinert wie die a -Achse.

9.5 Diskussion und zusammenfassende Tabellen und Abbildungen

In der abschließenden Diskussion sollen die Tabellen und Diagramme erklärt und diskutiert werden. Tabelle 9.7 bildet die Grundlage für Tabelle 9.8, in der die berechneten mittleren Schwingungsfrequenzen aufgelistet sind. Nicht alle Schwingungsfrequenzen aus der Literatur wurden berücksichtigt, da sie zum Teil um mehr als 100 cm^{-1} vom Durchschnitt abwichen [72, 96]. Zusätzlich ist die neue Zuordnung der Frequenzen nach Mockenhaupt et al. [52] durchgeführt worden, danach werden die Schwingungsfrequenzen, die vormals den R_{Eu} zugeordnet wurden, jetzt den $T'_{\text{A}2\text{u}}$ zugeordnet. Auch die von Weckler und Lutz [121] ermittelten Obertöne sind aufgenommen worden.

Abb. 9.3 ist ein Histogramm der O–H-Abstände der Brucit-Typ-Hydroxide. Es zeigt deutlich, daß die durchschnittlichen O–H-Abstände zwischen 94 und 96 pm liegen. Aus Abb. 9.4 geht hervor, daß für die Hydroxide die Gitterkonstanten a im Gegensatz zu den Gitterkonstanten c mit den mittleren M–O-Abständen korrelieren. Abbildung 9.5 zeigt die Einteilung in Erdalkali- und Übergangsmetallhydroxide vom Brucit-Typ. Die Korrelation der Differenz der Schwingungsrassen $\Delta\nu$ gegen den O–O-Abstand ist eher schlecht. Eine gute Korrelation hingegen zeigt $\Delta\nu$ für die Volumina der Elementarzelle.

IX. Brucit-Typ-Hydroxide

Tab. 9.7: Zuordnung der Schwingungsmoden [in cm^{-1}] für Brucittyp-Hydroxide. Deuterte Werte in Klammern.

M	T(K)	Ober- töne	Streck- Schwingungen		Librationen R		Gitterschwingungen T'				Literatur
			A _{1g} (Ra)	A _{2u} (IR)	E _g (Ra)	E _u (IR)	A _{1g}	A _{2u}	E _g	E _u	
Mg	295	7157									[68]
		7154	3655	3697 (2720)							[39]
			3655	3700		565 (562)	445		282	368 (368)	[34]
			3775							383	[4]
				3698							[40]
				3700							[51]
			3897								[52]
			3652		728		445		280		[59]
			3652 (2696)	3688	725 (506)	461	443 (434)	416	280 (277)	361	[80]
Ca			3618	3644		540 (540)	359	390	247	315 (315)	[34]
	295	7084 (5260)		3645 (2689)	680 (475)	415 (411)	357 (350)	392 (315)	254 (252)	304 (275)	[29,31, 39]
	95			3651 (2694)		415 (420)		379 (310)		319 (265)	[29,31]
			3618 (2673)	3644 (2689)		421 (417)	359		247	302 (261)	[36]
				3644							[40]
			3620	3645	680	543	358	401	256	299	[6]
			3615		675		355		252		[47]
				3646							[51]
			3617		675		357		254		[7]
			3620 (2661)	3640	680 (475)	334	357 (350)	373	254 (252)	288	[80]

IX. Brucit-Typ-Hydroxide

Fortsetzung von Tab. 9.7

Mn	295	7008	3578	3625 (2659)		432	401	386	234	283	[29,31, 39]
	95			3631 (2663)		450		388		290	[29, 31]
				3624							[40]
Fe	295	7006 (5210)	3576	3624 (2656)		488	407	395	260	305	[29,31, 39]
	95		3582	3630 (2662)		487		400		313	[29,31]
				3628							[40]
Co	295	7000	3569	3630		510		433		314	[29,31, 39]
	95			3636		509		438			[29,31]
	295		3569 (2638)	3633 (2685)		522(3 94)		426 (446)		313 (283)	[31]
	95		3575 (2644)	3627 (2685)		522(3 98)		432 (452)		320 (287)	[31]
				3629							[40]
Ni	295	7016	3580	3639 (2690)		530	449	452	318	350	[29,31, 39]
				3638							[40]
			3580	3630		553	450		318	350	[23]
			3585			551					[89]
			3580	3645							[73]
Cd	295	6985	3566	3607 (2661)		435	382	330	232	255	[29,31, 39]
	95		3575	3617 (2668)		432	384	348	238	264	[29,31]
	295			3605							[40]

IX. Brucit-Typ-Hydroxide

Tab. 9.8: Durchschnittswerte der Schwingungsmoden in cm^{-1} für Brucit-Typ-Hydroxide. Deuterte Werte in Klammern.

M	Ober- töne	Streck- Schwingungen		Librationen R		Gitterschwingungen T'			
		A _{1g} (Ra)	A _{2u} (IR)	E _g (Ra)	E _u (IR)	A _{1g}	A _{2u}	E _g	E _u
Mg	7156	3654 (2696)	3697 (2720)	727 (506)	461	444 (434)	416	281 (277)	365 (368)
Ca	7084 (5260)	3618 (2667)	3645 (2691)	678 (475)	417 (416)	358 (350)	323 (313)	252 (252)	305 (279)
Mn	7008	3578	3627 (2661)		441	401	387	234	287
Fe	7006 (5210)	3579	3627 (2659)		488	407	398	260	309
Co	7000	3571 (2641)	3630 (2685)		516 (396)		432 (449)		317 (285)
Ni	7016	3551	3638 (2690)		545	450	452	318	350
Cd	6985	3571	3610 (2665)		434	383	339	235	260

IX. Brucit-Typ-Hydroxide

Tab. 9.9: Gitterkonstanten (pm), ausgewählte Abstände (pm), Volumen (10^6 pm^3) und Lageparameter für Brucit-Typ-Hydroxide.

Metall	a [pm]	c [pm]	V	z_{O}	z_{H}	O...O	M...O	O - H	Lit.
Mg	313,0	475	40,3	0,2222		313,0	209,3		[131]
	314,7	476,8	40,9	0,217		314,7	209,1		[132]
	314,2(1)	476,6(2)	40,8	0,2216(7)	0,430(1)	314,2(1)	209,9(2)	99,5(7)	[97]
	314,2(1)	476,6(2)	40,7	0,2217(7)	0,430(1)	312,6(1)	207,3(1)	94,3(2)	[88]
	314,55(1)	476,46(3)	40,8	0,2218(3)	0,4183(2)	314,6(1)	210,12(6)	95,6 ^{korrt}	[112]
	313,8(0)	471,3(1)	40,2	0,214(3)	0,367(4) 0,412(2)	312,4(8)	207,4(7)	95,1(7)	[113]
	314,8(0)	477,2(0)	40,9	0,2190(3)	0,43	314,8(0)	209,7(1)	100,7(1)	[134]
	313,0	471,0	40,0	0,2201	0,4209	313,0	208,3	94,6	[115]
	314,979(4)	477,02(1)	40,6(4)	0,2203(3)	0,4130(6)	322,9(2)	210,03(6)	91,9(3) 95,8(3) ^k	[71]
	304,64(5)	435,53(8)	40,6(4)	0,2473(8)	0,337(2) 0,447(1)	281,8(5)	206,2(2)	90,2(7) 90,9(10) ^k	[71]
293 K	314,8(1)	477,9(2)	41,0	-0,2189(3)	-0,417(1)	324,5(4)	209,7(3)	94,7(3)	[118]
293 K	314,8(1)	477,9(2)	41,0	-0,2187(2)	0,3616(9) -0,4161(7)	324,5(4)	209,7(3)	95,6(4)	[118]
70 K	314,5(1)	474,0(2)	40,6	-0,2190(4)	-0,422(1)	322,0(6)	209,3(4)	95,3(3)	[118]
70 K	314,5(1)	474,0(2)	40,6	-0,2194(2)	0,3569(9) -0,4195(6)	322,0(6)	209,3(4)	95,7(4)	[118]
15 K	314,080(8)	472,70(2)	40,4(3)	0,2187(2)	0,3610(4) 0,4209(2)	321,8(1)	208,74(5)	96,8(1)	[72]
15 K	3,14080(8)	4,7270(2)	40,4(3)	0,2184(2)	0,4207(2)	322,1(1)	208,7	95,6(1)	[72]
300 K	314,414(8)	475,40(2)	40,7	0,2197(3)	0,3637(6) 0,4193(3)	322,4(2)	209,43(7)	96,2	[72]
300 K	314,413(8)	475,41(2)	40,7	0,2194(3)	0,41992(3)	322,7(2)	209,4(1)	95,0(2)	[72]
	314,9(2)	476,9(2)	40,7	0,2205(3)	0,418(4)	314,9(2)	210,02(7)	94,2(1)	[125]
	314,9(2)	476,9(2)		0,2205(3)	0,362(5) 0,416(4)	314,9(2)	210,0(1)	94,5(19)	[125]
Ca	359,2(0)	490,6(1)	54,8	0,2341(3)	0,4248(6)	331,6(1)	236,6(1)	94,4(2)	[73]
80 K	358,9(8)	491,1(14)	54,8	0,7659(1)	0,5715(3)	333,4(7)	237,0(4)	95,0(3)	[111]
293 K	358,9(8)	491,1(14)	54,8	0,7663(1)	0,5744(1)	333,7(2)	236,9(4)	94,2(2)	[111]
80 K	358,3(9)	489,4(15)	54,4			332,3(6)	236,7(4)	95,9(3)	[111]

IX. Brucit-Typ-Hydroxide

Fortsetzung Tab. 9.9

293 K	358,3(9)	489,4(15)	54,4			333,8(6)	237,1(3)	94,9(2)	[111]
	358,5(1)	489,5(39)	54,5	0,2330(4)	0,395(8)	333,4(3)	236,3(1)	79,3(39)	[136]
293 K	359,18(66)	490,6(9)		0,2340(3)	0,4256(6)	333,4(2)	237,0(1)	91,2(5) 98,7 ^{kor}	[50]
Mn	332,2(2)	473,4(2)	45,2	0,321(3)		318,8(16))	220,8(7)		[14]
	331,8(1)	471,7(1)	45,0(1)	0,223(1)	0,367(1) 0,419(1)	328,3(1)	218,6(1)	94,5(1)	[127]
	332,2(2)	473,4(2)	45,2	0,226(4)	0,446(9)	322,6(22))	219,6(9)	104(5)	[99]
Fe	326,28(1)	460,4(1)	42,5	0,220(2)	0,440(5)	319,3(11))	213,9(5)	103(3)	[10]
	325,8	460,5	42,3						[137]
	327	462	42,8						[138]
10 K	325,919(5)	457,65(1)		0,223(1)	0,4202(7)	315,4	214,1	90,1	[143]
300 K	326,515(6)	460,13(1)		0,2213(2)	0,411(1)	318,3	214,3	87,3	[143]
Co	319	466	41,1						[139]
	317,3(2)	464,0(4)	40,8	0,220		318	210		[18]
	318,30(4)	465,20(9)	40,8						[129]
	319,1	466,4	41,1						[140]
	317,3	464,0							[9]
	318,1	465,3							[141]
	317,79(4)	464,2(1)		0,213(2)	0,4134(15)	317,8(3)	208,3(3)	92,9(8)	[52]
	318,34(2)	464,45(0)	40,8(1)	0,225(1)	0,371(1) 0,427(1)	314,4(4)	211,5(1)	96,3(3)	[127]
Ni	312,6(1)	459,3(1)	38,9	0,2221(3)	0,4275(3)	312,6(2)	207,3(1)	94,3(3) 97,3(4) ^{kor}	[88]
	311,4(5)	461,7(5)	38,8	0,25		311,4(5)	213,7(2)		[135]
	312,6(1)	460,5(2)	39,0	0,223	0,4392	312,6(1)	207,1(1)	99,6(1)	[129]
	313,0	463,0	39,3	0,24	0,47	313	212,1	106,5	[73]
Cd	349,6	470,2	47,8	0,241		319,4	231,4		[130]

IX. Brucit-Typ-Hydroxide

Tab. 9.10: Mittelwerte der ausgewählten Abstände (pm) für Brucit-Typ-Hydroxide.

Verbindung	O...O	M...O	O-H
Mg(OH) ₂	302,26	209,01	95,27
Ca(OH) ₂	333,09	236,81	95,52
Mn(OH) ₂	323,23	219,67	99,25
Fe(OH) ₂	317,67	214,1	93,47
β-Co(OH) ₂	316,73	209,93	103
β-Ni(OH) ₂	312,4	210,05	94,6
β-Cd(OH) ₂	319,4	231,4	99,43

IX. Brucit-Typ-Hydroxide

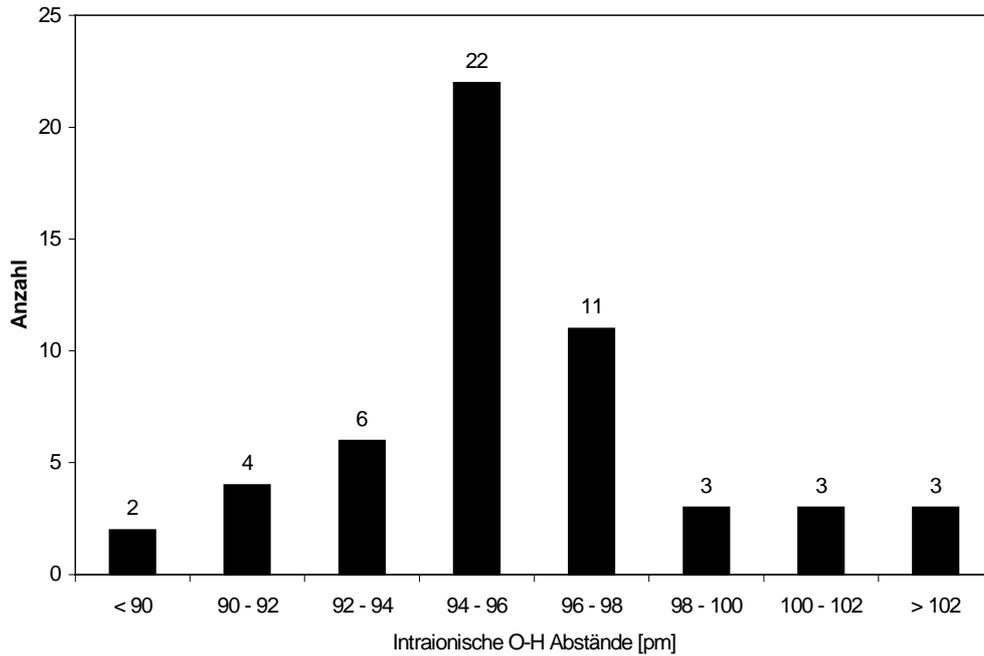


Abb. 9.3: Histogramm der O-H-Abstände (pm) für Brucit-Typ-Hydroxide.

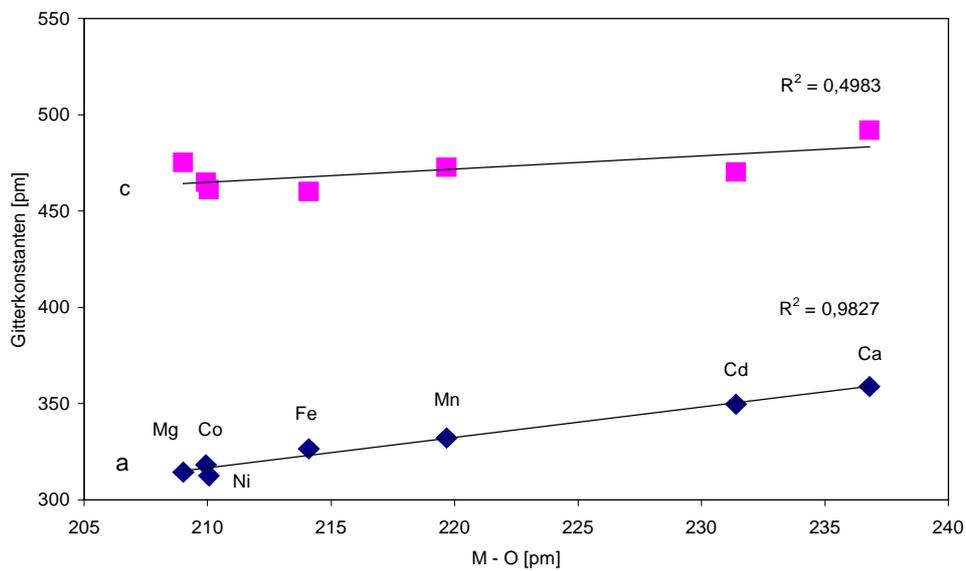


Abb. 9.4: Auftragung der Gitterkonstanten a und c (pm) gegen den M-O-Abstand.

IX. Brucit-Typ-Hydroxide

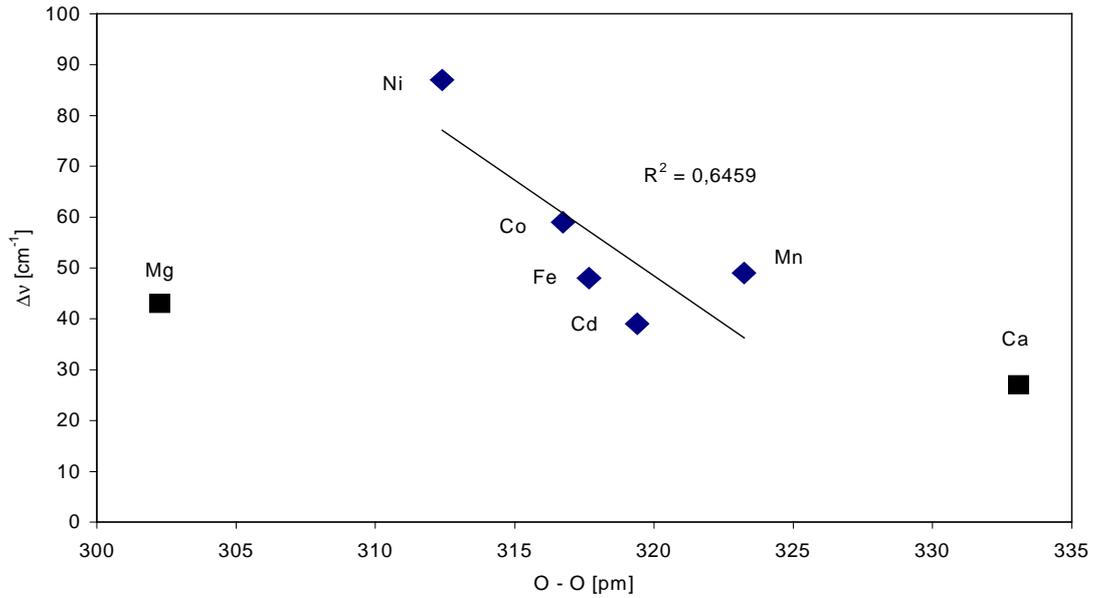


Abb. 9.5: Auftragung der Differenz der OH-Streckschwingungen ($\Delta\nu = \nu(A_{2u}) - \nu(A_{1g})$, cm⁻¹) gegen den O...O Abstand (pm).

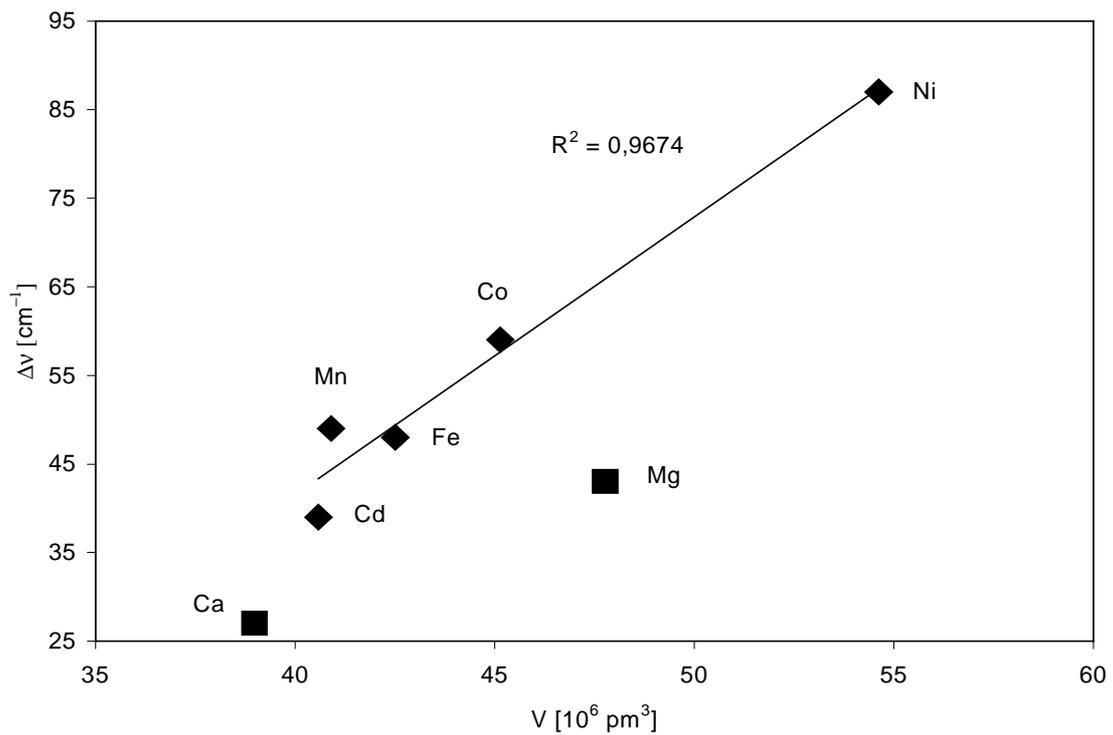


Abb. 9.6: Auftragung der Differenz der OH-Streckschwingungen ($\Delta\nu$ cm⁻¹) gegen das Volumen (10⁶ pm³).

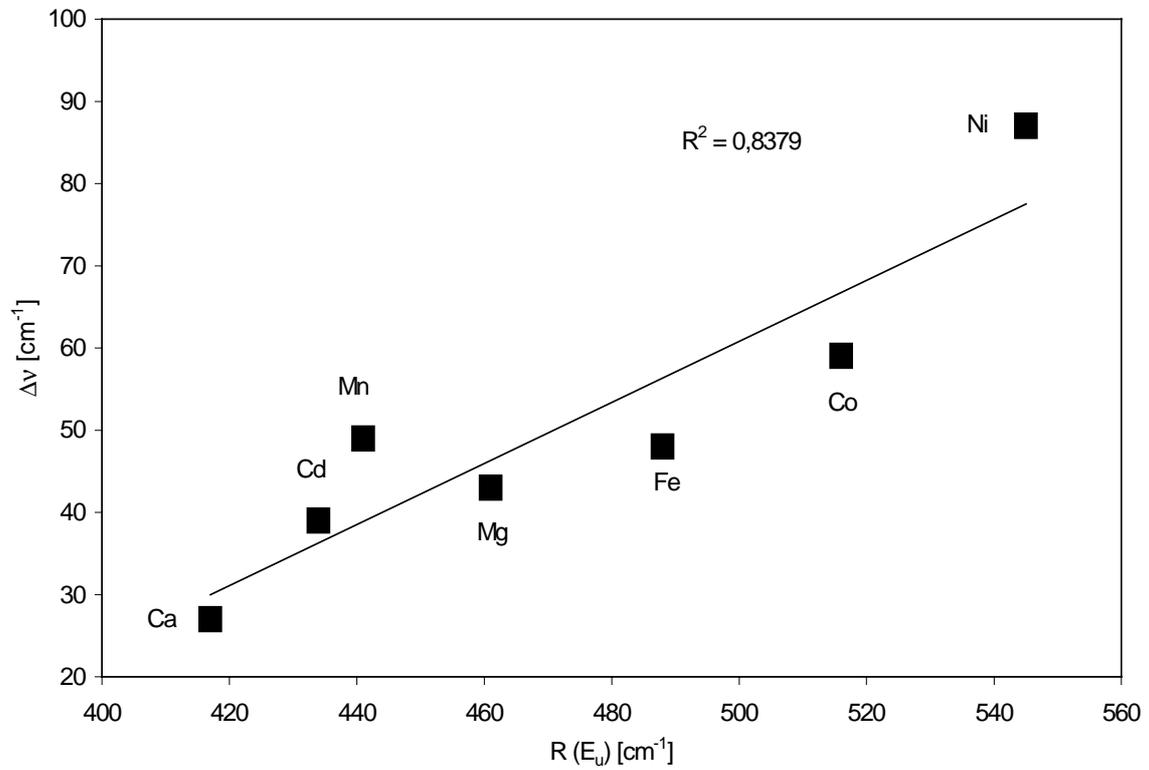


Abb. 9.7: Auftragung der Differenz der Wellenzahlen der OH-Streckschwingungen ($\Delta\nu \text{ cm}^{-1}$) gegen die Wellenzahlen der OH-Librationen $R(E_u) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$.

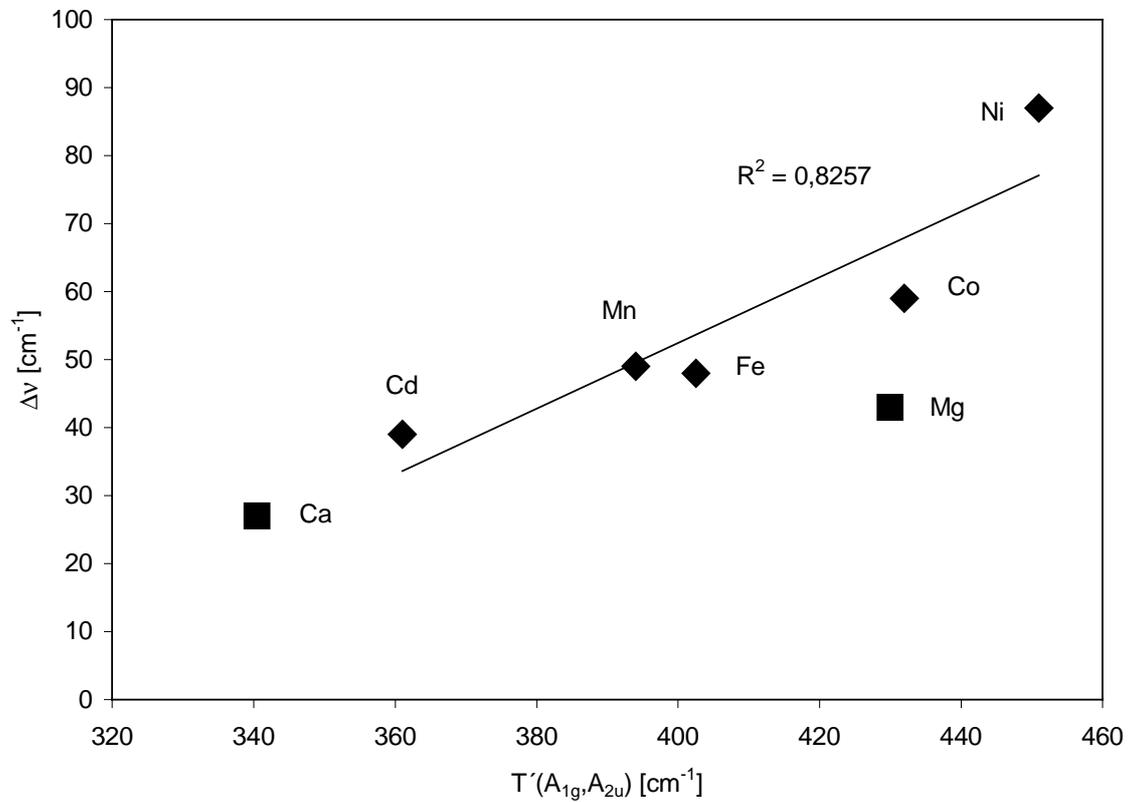


Abb. 9.8: Auftragung der Differenz der Wellenzahlen der OH-Streckschwingungen ($\Delta\nu \text{ cm}^{-1}$) gegen die Wellenzahlen der OH-Gitterschwingungen $T'(A_{1g}, A_{2u}) (\text{cm}^{-1})$.

IX. Brucit-Typ-Hydroxide

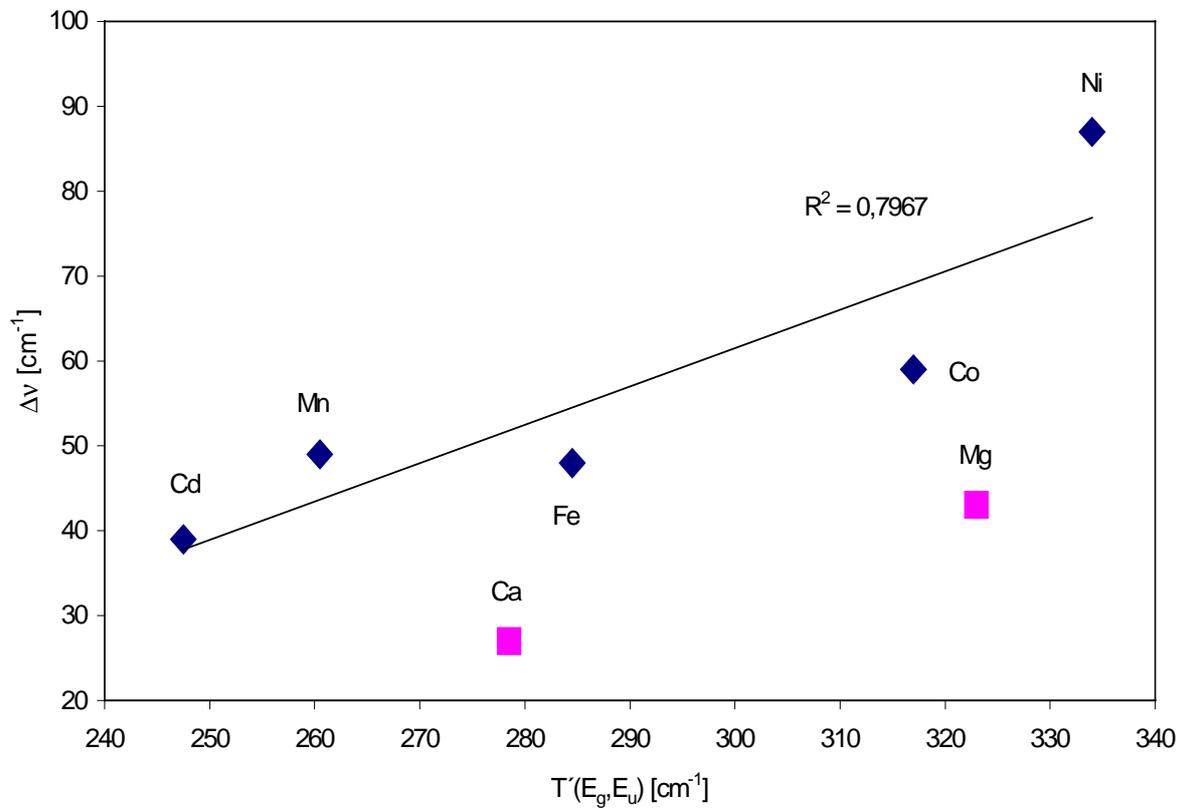


Abb. 9.9: Auftragung der Differenz der Wellenzahlen der OH-Streckschwingungen ($\Delta\nu \text{ cm}^{-1}$) gegen die Wellenzahlen der OH-Gitterschwingungen $T'(E_g, E_u) (\text{cm}^{-1})$.

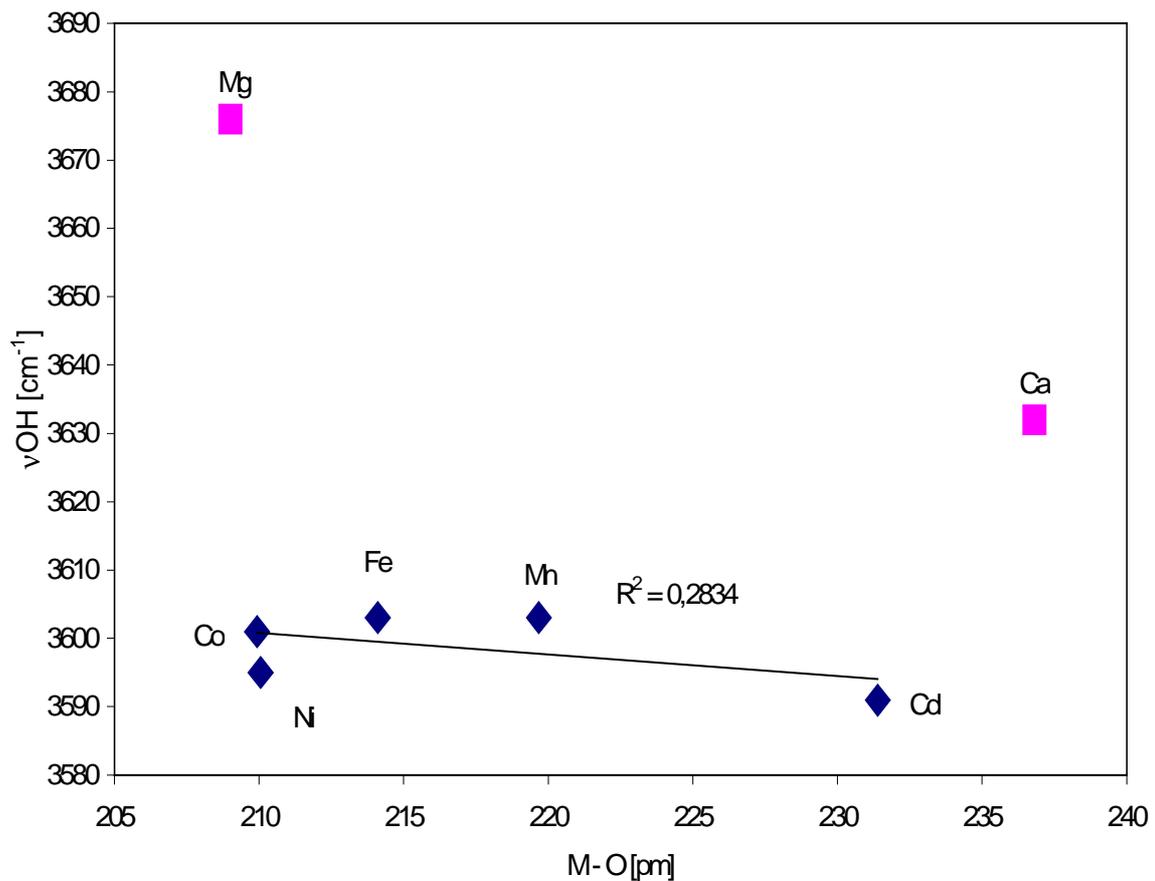


Abb. 9.10: Auftragung der gemittelten Valenzschwingungen (cm^{-1}) gegen mittlere M–O-Abstände (pm).

Die Differenz der Schwingungen $\Delta\nu$ korreliert gut mit den Mittelwerten der OH Librationen und Gitterschwingungen (Abb. 9.7 – 9.10). Wieder muß eine Unterscheidung zwischen Erdalkali- und Übergangsmetallhydroxiden gemacht werden. Für Hydroxidionen, die keine Wasserstoffbrücken eingehen, sollten die Frequenzen der OH-Valenzschwingungen invers mit den Metallsauerstoffabständen der ersten Koordinationssphäre korrelieren. Wie Abbildung 9.10 zu entnehmen ist, findet keine Korrelation statt. Die mittleren M–O-Abstände nehmen von 219,67 Mn(OH)₂ auf 209,93 pm β -Co(OH)₂ ab (vgl. Tab.9.9). Gleichzeitig liegen die Mittelwerte der Valenzschwingungen fast

konstant in dem sehr kleinen Bereich zwischen 3591 und 3603 cm^{-1} (vgl. Tab. 9.7). Aufgrund der Rotverschiebung der OH-Valenzschwingung mit zunehmendem Druck, der kurzen H...O-Abstände und der fehlenden Korrelation zwischen den OH-Valenzschwingungen und dem mittleren Metallsauerstoffabstand lassen sich daher in Brucit-Typ-Hydroxiden Wasserstoffbrücken nicht mehr ausschließen.

X. Zusammenfassung:

Mikrokristalline Proben von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ und $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$ und Br^-) wurden mit Hilfe von röntgenographischen und IR-spektroskopischen Methoden (Bereich: $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) im Temperaturbereich von 100 K bis 293 K zusammen mit isotonenverdünnten (5% deuteriert) Proben dieser Verbindungen untersucht. Das Verhältnis $\Delta\nu(\text{ND})/\Delta T$ weist bei allen auf die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen hin. $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ zeigt eine Dynamik der Ammoniak-Moleküle schon bei 100 K, während es keine Hinweise darauf gibt, daß in $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$ und Br^-) eine dynamische Fehlordnung auftritt. Ein Vergleich zwischen oktaedrisch koordinierten Ammoniakaten $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ und $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ mit tetraedrisch koordiniertem $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ führt zu dem Schluß, daß die niedrigere Koordinationszahl die Wasserstoffbrückenbindung verstärkt. Leider ist dieser Effekt so gering, daß es nicht möglich ist, zwischen dem Einfluß der Art der koordinierenden Ionen und der Koordinationszahl selbst zu separieren.

Die Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ wurde durch eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse gelöst. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ mit $Z = 4$. Die Gitterkonstanten sind $a = 705,0(1)$, $b = 1195,2(2)$, $c = 1180,0(2)$ pm und $\beta = 96,14(3)^\circ$. Bei der Strukturverfeinerung ergab sich unter Berücksichtigung von 2271 Reflexen eine Anpassung von $R_1 = 3,94 \%$. In dem neuen Strukturtyp sind die $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ - und die SO_4^{2-} -Ionen zu Ketten entlang $[100]$ verknüpft. Die sechs kristallographisch unterschiedlichen Amminliganden der verzerrten Oktaeder bilden Wasserstoffbrücken zu sechs kristallographisch äquivalenten SO_4^{2-} -Ionen (Lagesymmetrie C_1). Die Stärke der Wasserstoffbrücken ist sehr unterschiedlich (ν_{OD} der matrixisolierten NH_2D Moleküle: $2378 - 2494 \text{ cm}^{-1}$, NAO-Abstände: $272 - 340 \text{ pm}$). Die

Amminliganden sind bei Zimmertemperatur fehlgeordnet, was sich in der Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreiten der NH_3 -Banden zeigt. Erst bei sehr tiefen Temperaturen nehmen die Wasserstoffatome feste Positionen ein, so daß den einzelnen N-HAO Wasserstoffbrücken definierte Schwingungsbanden zugeordnet werden können.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ kristallisiert mit vier Formeleinheiten in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma . Die Gitterkonstanten betragen $a = 707,1(1)$, $b = 1065,5(2)$ und $c = 1199,0(2)$ pm. Die quadratischen $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ -Pyramiden werden von drei kristallographisch unterschiedlichen Stickstoff-Atomen (Lagesymmetrie C_s) gebildet. Vier Stickstoffatome bilden die Grundfläche mit gleichen Cu-N-Abständen, während der dritte Cu-N-Abstand mit 236 pm deutlich länger ist. Drei kristallographisch unterschiedliche Sauerstoffatome bauen den Sulfat-Tetraeder (Lagesymmetrie C_s) auf und durchziehen mit den $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ -Pyramiden die Struktur in Strängen parallel $[100]$. Die NH_3 -Moleküle mit neun kristallographisch unterschiedlichen Wasserstoffatomen donieren Wasserstoffbrücken zu sechs verschiedenen, kristallographisch äquivalenten Sulfationen (NAO-Abstände: 298 - 318 pm). Die Amminliganden zeigen bis 100 K eine dynamische Orientierungsfehlordnung, die sich in den großen Halbwertsbreiten besonders bei den Rocking- und Deformationsschwingungen ausdrückt. Von den erwarteten 9 entkoppelten ND-Streckschwingungen der matrixisolierten NH_2D -Moleküle in den Spektren der isotopenverdünnten Präparate werden bei 40 K alle Banden beobachtet. Ihre unterschiedlichen Wellenzahlen (2361 - 2492 cm^{-1}) decken einen sehr großen Bereich ab. Zusammen mit den NAO-Abständen weisen sie deutlich auf die unterschiedliche Stärke der Wasserstoffbrücken zwischen Amminliganden und SO_4^{2-} -Ionen in $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ hin.

Der für Co(OD)_2 vorhergesagte Brucit-Typ konnte bestätigt werden. Die Substanz kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$, ($Z=1$) mit den Gitterkonstanten $a = 317,79(4)$ und $c = 464,2(1)$ pm. Die Anzahl der beobachteten O(H,D)-Streckschwingungs- und Librationsbanden stimmten mit den gruppentheoretisch vorhergesagten überein. Spektren der isotopenverdünnten Präparate zeigen zwei OD-Streckschwingungen statt einer Bande, wie es für nur eine Art von OH^- -Ionen in der Verbindung zu erwarten wäre. Der Grund liegt in einem sehr langsamen H/D-Isotopenaustausch bei schwer löslichen Hydroxiden vom Brucit-Typ, was zu einer Mischung von voll- und partiell-deuterierten Spezies bei der Präparation hoch deuterierter Substanzen führt. Die Bande bei 2678 cm^{-1} (295 K) wird voll deuterierten Cobalhydroxid und die bei 2664 cm^{-1} der ungekoppelten OD-Streckschwingung matrix isolierter OD^- -Ionen zugeordnet. Der D...O-Abstand in Co(OD)_2 ist mit 252,8 pm länger, als es für eine Wasserstoffbrücke erwartet wird. Dreifach gegabelte (Vierzentren) Wasserstoffbrücken, wie sie im Falle der Brucit-Typ-Verbindungen auftreten können, sind aber länger als die normalen Wasserstoffbrückenabstände sein, daher sollten Wasserstoffbrücken nicht prinzipiell ausgeschlossen werden. Für die Cobalt-Verbindung zeigen die IR-erlaubten Banden bei 522 und 320 cm^{-1} mit 1,31 und 1,11 (95 K) die größte Isotopenverschiebung. Daher wird die erste Bande der Libration der Rasse E_u und die zweite der Gitterschwingung der Rasse E_u zugeordnet.

$\beta\text{-Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Kempit) ist isotyp zur entsprechenden Kupferverbindung, dem Atacamit. Kempit kristallisiert mit den Gitterkonstanten $a = 650,02(2)$, $b = 712,39(3)$ und $c = 953,10(3)$ pm mit $Z = 4$ in der Raumgruppe $Pnma$. Mn(1) hat vier Sauerstoff-Nachbarn mit kurzen Abständen ($2 \times 212,9$ pm O(2) und 2×216 pm O(1)) in quadratisch-planarer Koordination. Zwei längere Bindungen zu Chloratomen (272,8 pm) vervollständigen den Oktaeder. Diese Oktaeder bilden

Ketten entlang der b-Achse. In Richtung der a-Achse finden sich faltblattartige Ketten aus eckenverknüpften Quadraten, die durch Metallsauerstoffbindungen zwischen Mn(2) und O(2) ($2 \times 214,2$ pm und $2 \times 220,6$ pm) entstehen. Die fünfte, etwas längere Bindung zum O(1) (224,2 pm) dient als Verbindung der beiden Ketten. Die verzerrt oktaedrische Geometrie wird durch eine zusätzliche Bindung zu einem Chloratom (274,1 pm) erreicht.

Beide Wasserstoffatome sind an Wasserstoffbrücken beteiligt, die auf der direkten Verbindungslinie von Sauerstoff zu Chlor liegen. Die $(\text{OH})_3\text{Cl}$ -Gruppe stellt einen Tetraeder dar, der von drei Sauerstoff-Atomen (zwei O(2) und ein O(1)) und einem Chlor-Atom aufgespannt wird. Beide H(2) liegen auf der Innenseite der O(2)···Cl-Kante, während H(1) auf der Außenseite der O(1)···Cl-Kante liegt. Der Tetraeder ist entlang seiner dreifachen Achse gestaucht, da der O–Cl–O Winkel mit 82° größer ist als 60° für einen regulären Tetraeder. Die Kantenlängen betragen $2 \times 425,5$ pm und $1 \times 432,2$ pm für die O···O-Kanten und $1 \times 328,7$ pm und $2 \times 329,4$ pm für die Cl···O-Kanten. Die Geometrie ist das Resultat der relativ kurzen O···O-Abstände in den gemeinsamen Kanten der Mn(2)O₅Cl-Oktaeder, die nur 280,4 pm betragen.

Das Histogramm der O–H-Abstände der Brucit-Typ-Hydroxide zeigt deutlich, daß die durchschnittlichen O–H-Abstände zwischen 94 und 96 pm liegen. Die Gitterkonstanten a der Hydroxide korrelieren im Gegensatz zur den Gitterkonstanten c mit den mittleren M–O-Abständen. Für Hydroxidionen, die keine Wasserstoffbrücken eingehen, sollten die Frequenzen der OH-Streckschwingungen invers mit den mittleren Metallsauerstoffabständen der ersten Koordinationssphäre korrelieren. Wie Abbildung 9.10 zeigt findet keine Korrelation statt. Die mittleren M–O-Abstände nehmen von 219,67 auf 209,93 pm von Mn(OH)₂ zu β -Co(OH)₂ ab. Gleichzeitig liegen die Mittelwerte der Valenzschwingungen in einem kleinen Bereich zwischen 3591 und 3603 cm⁻¹

(vgl. Tab. 9.7). Aufgrund der Rotverschiebung der OH-Valenzschwingung mit zunehmendem Druck (siehe Tab 9.4), der kurzen H \cdots O-Abstände und der fehlenden Korrelation zwischen den OH-Valenzschwingungen und dem mittleren Metallsauerstoffabstand können in Brucityp-Hydroxiden schwache, dreifach gegabelte (Vierzentren) Wasserstoffbrücken vorliegen.

XI. Literaturverzeichnis

- [1] H. D. Lutz,
Bonding and Structure of Water Molecules in Solid Hydrates. Correlation
of Spectroscopic and Structural Data,
Struct. Bond. **69** 97 - 125 (1988).
- [2] Melvin D. Joesten and L. J. Schaad,
Hydrogen Bonding,
Marcel Dekker, Inc., New York 1974.
- [3] H. Siebert,
Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen
Chemie,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1966.
- [4] K. Nakamoto,
Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds,
3rd Edition, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane,
Toronto, 1978.
- [5] P. Schuster, G. Zundel and C. Sandorfy (Ed.),
The Hydrogen Bond,
North Holland Publishing Company, New York (1976).

- [6] H. R. Oswald und W. Feitknecht,
Über die Hydroxidhalogenide $\text{Me}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, -Br, -I zweiwertiger Metalle
(Me = Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Mn),
Helv. Chim. Acta **47**, 272 - 289 (1964).
- [7] H. R. Oswald and R. Asper, In R. M. A. Lieth (Ed.),
Preparation and Crystal Growth of Materials with Layer
Structures, Reidel, Dordrecht, p. 71, (1977).
- [8] Ya. I. Ryskin and G.P. Statvitskaya,
Effect of local electric field and donor-acceptor bonds on the internal
vibration frequency of the hydroxyl ion,
Opt. Spectrosc., **50** (1981) 398 - 400.
Okisnykh Reshetok, (1980) 198.
- [9] G. W. Brindley and C. C. Kao,
Structural and IR relations among brucite like divalent metal hydroxides,
Phys. Chem. Miner. **10** (1984) 187 - 191.
- [10] H. D. Lutz, H. Möller, and M. Schmidt,
Lattice vibration spectra. Part LXXXII. Brucite-type hydroxides $\text{M}(\text{OH})_2$
(M = Ca, Mn, Co, Fe, Cd) - IR and Raman spectra, neutron diffraction of
 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,
J. Mol. Struct. **328** (1994) 121 - 132.
- [11] M. B. Kruger, Q. Williams, and R. Jeanloz,
Vibrational spectra of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ under pressure,
J. Chem. Phys. **91** (1989) 5910 - 5919.

- [12] J. H. Nguyen, M. B. Kruger, and R. Jeanloz,
Compression and pressure-induced amorphization of $\text{Co}(\text{OH})_2$
characterized by infrared vibrational spectroscopy,
Phys. Rev. B **49** (1994) 3734 - 3738.
- [13] Th. S. Duffy, Ch. Meade, Y. Fei, J. H.-K. Mao, and
R. J. Hemley,
High-pressure phase transition in brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$,
Amer. Miner. **80** (1995) 222 - 230.
- [14] S. Ekbundit, K. Leinenweber, J. L. Yarger,
R. S. Robinson, M. Verhelst Voorhess, and H. G. Wolf,
New high-pressure phase and pressure-induced amorphization of $\text{Ca}(\text{OH})_2$:
grain size effect,
J. Solid State Chem. **126** (1996) 300.
- [15] Th. S. Duffy, J. Shu, H.-K. Mao, and R. J. Hemley,
Single-crystal X-ray diffraction of brucite to 14 GPa,
Phys. Chem. Miner. **22** (1995) 277 - 281.
- [16] M. Chatti, G. Ferraris, S. Hull, and A. Pavese,
Static compression and H-Disorder in Brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, to 11 GPa: a
Powder Neutron Diffraction Study,
Phys. Chem. Miner. **22** (1995) 200 - 206.
- [17] A. Pavese, M. Chatti, G. Ferraris, and S. Hull,
p-V equation of state of portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, from powder neutron
diffraction data,
Phys. Chem. Miner. **24** (1997) 85 - 89.

- [18] W. Lothar und W. Feitknecht,
Über Änderungen der Ionenabstände in Hydroxid-Schichtgittern,
Z. Kristallogr. **93** (1936) 368 - 378.
- [19] A. A. Tsyganenko,
IR spectra and structure of the hydroxyl covering of oxides.
Comparison with the spectra of hydroxides and silicates,
J. Struct. Chem. **16** (1975) 536 - 540.
- [20] I. S. Shamina, N. E. Bolotina, S. M. Rakhovskaya, I. K.
Kuchkaeva, L. A. Chetovskaya, and A. V. Golets,
Spektrosk. Ee. Primen. Geofiz. Khim. (1975) 306;
Chem. Abstr. **84**: 68934.
- [21] T. B. Korenko and M. A. Markina, Nauch. Tr. Kuban.
Un-t. (243) (1977) 75, Chem. Abstr., **90**: 31495.
- [22] P. Huang,
Daxue Huaxue **6** (1991) 51.
- [23] J. W. Visser,
A Fully Automatic Program for Finding the Unit Cell from Powder Data,
J. Appl. Cryst. **2**, 89 – 93 (1969).
- [24] H. T. Evans, D. E. Appleman and D. S. Handwerker,
LSUCR, Ann. Meeting p. 42, Am. Crystallogr. Assoc.,
Cambridge, Mass. (1963).
- [25] Visual X^{pow} Version 2.2, Stoe Powder Diffraction Software,

- Stoe & CIE GmbH Darmstadt (1994).
- [26] H. Dachs,
Beugungsmethoden zum Studium der kondensierten Materie,
Berichte der Hahn-Meitner-Institut (HMI-B), Berlin (1991).
- [27] Th. Kellersohn,
Zur Strukturchemie von festen Hydraten und Hydroxiden,
Dissertation, Universität-GH Siegen (1991).
- [28] G. Will,
Kristallstrukturanalyse und Neutronenbeugung I,
Angew. Chemie. **9**, 307 – 320 (1969).
- [29] G. Will,
Kristallstrukturanalyse und Neutronenbeugung II,
Angew. Chemie. **23**, 307 – 320 (1969).
- [30] L. Koester and H. Rauch,
Summary of Neutron Scattering
Lengths, IAEA-Contract 2517/RB (1983).
- [31] J. Rodriguez-Carvajal,
FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern
Matching Analysis, Abstracts of the Satellite Meeting on
Powder Diffraction of the XV. Congress of the IUCR, Toulouse,
France (1990) p. 127.
- [32] G. M. Sheldrick,
“SHELXL-97, Program for Structure Refinement.“,
University of Göttingen (1997).

- [33] Henryk Marciniak,
DMPLOT, Plot View Program for Rietveld Refinement Method,
High Pressure Research Centre UNIZESS,
Sokolowska 29, 01-142, Warsaw, Poland
Version 3.47 (1995).
- [34] ATOMS for WINDOWS VERSION 3.2,
Shape Software, Kingsport, USA (1995).
- [35] B. Weckler,
Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an festen Hydroxiden und
Hydroxidhalogeniden,
Dissertation Universität Siegen (1997).
- [36] R. Eßmann,
Influence of coordination on N – HAX⁻ hydrogen bonds. Part II.
[Zn(NH₃)₄]Br₂ and [Zn(NH₃)₄]I₂,
J. Mol. Struct. **356**, 201 - 206(1996).
- [37] R. Eßmann,
Hydrogen bonding in hexammine-metal(II)bromides [M(NH₃)₆]Br₂ (M²⁺ =
Ca²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺) - synergetic effect of M²⁺,
J. Mol. Struct. **351**, 91 - 94 (1995).
- [38] R. Eßmann,
Influence of coordination on N – HAX⁻ hydrogen bonds. Part II.
[Zn(NH₃)₄]Br₂ and [Zn(NH₃)₄]I₂,
J. Mol. Struct. **356**, 201 - 206(1996).

- [39] G. F. Hüttig,
Apparat zur gleichzeitigen Druck- und Zimmertemperaturmessung von Gasen (Tensi-Eudiometer),
Z. anorg. allg. Chem. **114**, 161 - 173 (1920).
- [40] Ch. Mockenhaupt und R. Eßmann,
Röntgenographische Untersuchungen zu Phasenumwandlungen bei $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ und $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$,
Z. Kristallogr. Suppl. **11** (1996) 39.
- [41] D. N. Ishikawa and C. A. Téllez S.,
Infrared and Raman spectra of $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ with ^{15}N and ^2H isotopic Substitution,
Vibr. Spectrosc. **8** (1994) 87-95.
- [42] R. Eßmann und F. Altorfer,
 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$ und $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2$ – Quasi-elastische und inelastische Neutronenstreuexperimente zum Studium schneller NH_3 -Bewegungen,
Z. Kristallogr. Suppl. **11** (1996) 78.
- [43] X-SHAPE; STOE, Darmstadt (1996).
- [44] R. W. G. Wykhoff,
Crystal structures, **Vol.3**, Robert E. Krieger.

- [45] M. Viltage,
Etude des métallohexamines. II. Etude par thermo-
gravimétrie of spectrographie d'absorption infra-rouge des
nickelohexammines,
Mikrochim. Acta **4**, 609 – 620 (1965).
- [46] Ch. Mockenhaupt, R. Eßmann und H. D. Lutz,
[Ni(NH₃)₆]SO₄: Kristallstruktur und schwingungsspektroskopische
Charakterisierung,
zum Druck angenommen bei der Zeitschrift für Naturforschung
- [47] R. Eßmann,
Hydrogen bonding in hexamine-nickel(II)salts [Ni(NH₃)₆X₂] (X = Cl⁻,
Br⁻, I⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻) - acceptor strength of anions,
J. Mol. Struct. **351**, 87 - 90 (1995).
- [48] A. A. G. Tomlinson and B. J. Hathaway,
The Electronic Properties and Stereochemistry of the Copper(II) Ion.
Part III. Some Penta-ammine Complexes,
J. Chem. Soc. A 1905 – 1909 (1968).
- [49] E. J. Gabe, Y. Le Page, J. -P. Charland, F. L. Lee, and P. S. White,
NRCVAX – an interactive program system for structure analysis,
J. Appl. Cryst. **22**, 384 – 387 (1989).
- [50] R. Eßmann and Ch. Mockenhaupt,
Influence of coordination on N – HAX⁻ hydrogen bonds. Part II.
Zn(NH₃)₂Br₂ and Ni(NH₃)₂X₂ (X is Cl⁻ and Br⁻),
Spectrochim. Acta A **52**, 1897 - 1901 (1996).

- [51] J. Ismail, M. F. Ahmed, P. V. Kamath, G. N. Subbanna, S. Uma, and J. Gopalakrishnan, Organic Additive-Mediated Synthesis of Novel Cobalt(II) Hydroxides, *J. Solid State Chem.* **114** (1995) 550 - 555.
- [52] Ch. Mockenhaupt, Th. Zeiske, and H. D. Lutz, Crystal structure of brucite-type cobalt hydroxide $b\text{-Co}\{\text{O}(\text{H}, \text{D})\}_2$ - neutron diffraction, IR and Raman spectroscopy *J. Mol. Struct.* **443** (1998) 191 - 196.
- [53] H. D. Lutz, Hydroxide Ions in Condensed Materials - Correlation of Spectroscopic and Structural Data, *Struct. Bonding (Berlin)*, **82** (1995) 85 - 103.
- [54] H. D. Lutz, C. Jung, M. Trömel, and J. Lösel, Browns bond valences, a measure of the strength of hydrogen bonds, *J. Mol. Struct.* **351** (1995) 205 - 209.
- [55] I. E. Niu, H. D. Lutz, and W. H. E. Schwarz, Theoretical investigation of hydrogen bonded water molecules in $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, *Spectrochim. Acta A* (1998) 1919 - 1926.
- [56] J. C. Owrutsky, N. H. Rosenbaum, L. M. Tack, and R. J. Saykally, The vibration-rotation spectrum of the hydroxide anion (OH^-) *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 5338.
- [57] K. Beckenkamp and H. D. Lutz, Lattice Vibration Spectra Part LXXII. OH stretching frequencies of solid hydroxides - correlation with structural and bonding data *J. Mol. Struct.* **270** (1992) 393 - 405.

- [58] H. R. Ostwald and J. R. Guenter,
Crystal data on paratacamite $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$,
J. Appl. Cryst. **4**, 530 - 531 (1971).
- [59] A. A. Voronova and B. K. Vajnshtein,
An electron-diffraction study of $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$,
Sov. Phys. Cryst. **3**, 444 - 451 (1958).
- [60] C. Frondel,
Paratacamite and some related copper chlorides
Miner. Mag. **29**, 34 - 45 (1950).
- [61] P. M. de Wolf,
The crystal structure of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$,
Acta Cryst. **6**, 359 -360 (1953).
- [62] M. E. Fleet,
The Crystal Structure of Paratacamite, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$,
Acta Cryst. **B31**, 183 - 187 (1995).
- [63] A. F. Wells,
The Crystal Structure of Atacamite and the Crystal Chemistry of Cupric
Compounds,
Acta Cryst. **2**, 175 - 180 (1949).
- [64] J. B. Parise and B. G. Hyde,
The Structure of Atacamite and its Relationship to Spinel,
Acta Cryst. **C42**, 1277 - 1280 (1986).

- [65] S. Peter,
Röntgenographische Untersuchungen an Hydroxiden und Hydraten von
Erdalkalimetallen,
Diplomarbeit, Universität-GH Siegen (1993).
- [66] C. Jung,
Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an festen Hydroxiden und
Hydraten,
Diplomarbeit, Universität-GH Siegen (1993).
- [67] Dana's System of Mineralogy, 8th Ed., II, 391 – 392 (1996).
- [68] A. F. Wells,
Structural Inorganic Chemistry, Oxford Clarendon Press,
4th Ed, 142 – 143 (1975).
- [69] Dana's System of Mineralogy, 8th Ed., II, 1994 274 – 276 (1996)
- [70] H. Haga und F. M. Jaeger,
P. P. Ewald und C. Herman, Strukturbericht 1913 – 1928, Bd. **1**, S. 193.
- [71] M. Catti, G. Ferraris, S. Hull, and A. Pavese,
Static Compression and H-Disorder in Brucite, Mg(OH)₂, to 11 GPa:
a Powder Neutron Diffraction Study,
Phys. Chem. Minerals **22**, 200 – 206 (1995).
- [72] B. C. Chakoumakos, C. – K. Loong, and A. J. Schultz,
Low-Temperature Structure and Dynamics of Brucite,
J. Phys. Chem. **B 101**, 9458 – 9462 (1997).

- [73] W. R. Busing and H. A. Levy,
Neutron Diffraction Study of Calcium Hydroxide,
J. Chem. Phys. **26**, 563 – 568 (1957).
- [74] T. Stanek and G. Pytasz,
A Study of Molecular and Lattice Dynamic of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Ca}(\text{OD})_2$ by
Infrared Absorption and Raman Scattering Techniques,
Acta Phys. Pol. **A 52** 1, 119 – 133 (1977).
- [75] M. Schmidt,
Obertonspektren und Anharmonizitätskonstanten kristalliner Hydrate und
Charakterisierung von Brucit-Typ-Hydroxiden,
Diplomarbeit, Universität-GH-Siegen, 1989.
- [76] C. Klinsberg und R. Roy,
Stability and interconvertibility of phases in the system Mn-O-OH,
Am. Mineralogist **44**, 819 – 838 (1959).
- [77] E. Schleitzer-Steinkopf,
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie,
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse (1973).
- [78] G. Brauer,
Handbuch der präparativen anorganischen Chemie,
Bd. 3, 3. Aufl., S. 1580, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1975).
- [79] R. Scholder und A. Kolb,
Über Mangan(II)hydroxid und Hydroxomanganate(II),
Z. Anorg. Allgem. Chem. **264**, 209 – 216 (1951).
- [80] G. R. Levi und H. Aminoff,
P. P. Ewald und C. Herman, Strukturbericht 1913 – 1928, **Bd. 1**, S. 194.

- [81] W. Feitknecht,
Über die α -Form der Hydroxide zweiwertiger Metalle,
Helv. Chim. Acta **21**, 766 – 784 (1938).
- [82] O. K. Srivastava and E. A. Secco,
Studies on $\text{Cd}(\text{OH})_2$ precipitated from various cadmium salt solutions,
Cand. J. Chem. **45**, 3203 – 3206 (1967).
- [83] W. Bonsdorff,
Beiträge zur Kenntnis der komplexen Ammoniakhydroxide des Kupfers,
Nickels, Cadmiums, Zinks und Silbers,
Z. anorg. Ch. **41**, 132 – 192 (1904).
- [84] O. K. Shrivastava and E. A. Secco,
Studies on metal hydroxy compounds. III. thermal analyses of cadmium
derivates $\text{Cd}(\text{OH})_2$, CdOHCl and CdOHF ,
Can. J. Chem. **45**, 1375 – 1378 (1967).
- [85] Y. M. De Haan,
Interdiffusion method for the preparation of single crystals of certain
hydroxides and basic salts,
Nature **200**, 876 (1963).
- [86] R. S. Mitchell,
Comments on an X-ray study of cadmium hydroxide single crystals,
Z. Kristallogr. **123**, 459 – 461 (1966).
- [87] F. V. Hensior, R. G. Lyailina, and Y. P. Ballo,
Preparation of high purity cadmium hydroxide,
C. A. **65**, 4975e (1966).

- [88] C. Greaves and M. A. Thomas,
Refinement of the Structure of Deuterated Nickel Hydroxide, Ni(OD)₂, by
Powder Neutron Diffraction and Evidence for Structural Disorder in
Samples with High Surface Area,
Acta Cryst. **B42**, 51 – 55 (1986).
- [89] C. Johnston and P. R. Graves,
In Situ Raman Spectroscopy Study of the Nickel Oxyhydroxide Electrode
(NOE) System,
Appl. Spec. **44** 105- 115 (1990).
- [90] I. D. Brown,
A Simple Structural Model for Inorganic Chemistry,
Chem. Soc. Rev. **7**, 359 – 376 (1978).
- [91] A. Slawisch,
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk der 8.
Aufl., **Bd. 6**, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse (1973).
- [92] S. Rihl und R. Fricke,
Über die Herstellung, Reinigung, Verarbeitung und Analyse von Fällungen
aus Lösung unter Sauerstoffausschluß,
Z. Anorg. Allg. Chem. **251** 405 - 413 (406).
- [93] W. Feitknecht und G. Keller,
Über die dunkelgrünen Hydroxyverbindungen des Eisens,
Z. Anorg. Allg. Chem. **262** 61 – 68 (1950).
- [94] E. K. Plyler,
Infra red absorption of brucite and some sulfates isotopic-effect,
Phys. Rev. **28**, 284 – 290 (1926).

- [95] G. Natta,
Constitution of hydroxides and hydrates,
Lazz. Chim. Ital. **58**, 344 – 358 (1928).
- [96] R. A. Buchanan, H. H. Caspers, and J. Murphy,
Lattice vibration spectra of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
Appl. Opt. **2**, 1147 – 1150 (1963).
- [97] F. Zigan und R. Rothbauer,
Neutronenmessungen am Brucit,
N. Jahrb. Mineral. Monatsh. 137 – 143 (1967).
- [98] O. Oehler and H. H. Günthard,
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Ca}(\text{OD})_2$ vibrational crystal spectra, normal coordinate
analysis, and assignment,
J. Chem. Phys. **48**, 2036 – 2045 (1968).
- [99] A. N. Christensen and G. Olliver
Hydrothermal preparation and low temperature magnetic properties of
 $\text{Mn}(\text{OH})_2$,
Solid State Comm. **10**, 609 – 614 (1972).
- [100] Y. A. Ryskin,
The vibrations of protons in minerals: hydroxyl, water and ammonium,
in: The Infrared spectra of Minerals, V. E. Farmer (Ed.),
Mineralogical Soc. London (1974).
- [101] R. Martens and F. Freund,
The Potential Energy Curve of the Proton and the Dissociation Energy of
the OH^- ion in $\text{Mg}(\text{OH})_2$,
Phys. Stat. Sol. **A37**, 97 – 104 (1976).

- [102] P. Lagarde, M. A. H. Nerenberg, and Y. Farge,
Ca(OH)₂ infrared vibrational spectra around 3600 cm⁻¹: experimental and
theoretical study on microcrystals and single crystals,
Phys. Rev. **B8**, 1731 – 1745 (1973).
- [103] J. A. Tosnell,
Structures and Cohesive Properties of Hydroxides and Fluorides
Calculated Using the Modified Electron Gas Model,
Phys. Chem. Minerals **7**, 15 – 19 (1981).
- [104] O. Chaix-Pluchery, J. Bouillot, D. Ciosmak, J. C. Niepce, and
F. Freund,
Calcium Hydroxide Dehydration Early Precursor States,
J. Solid State Chem. **50**, 247 – 255 (1983).
- [105] R. D. Shannon,
Systematic studies of interatomic distances in oxides,
in „Physics and Chemistry of Minerals and Rocks“,
Wiley Interscience Pub, New York, 403 - 431.
- [106] O. Chaix-Pluchery, D. Ciosmak, J. C. Niepce, and M. Peyrard,
Raman Study of Prereactional Transformations in Calcium Hydroxide
Crystals during a Thermal Treatment Leading to Dehydration,
J. Solid State Chem. **53**, 273 – 276 (1984).
- [107] J. J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier, M. Figlarz, B. Beaudouin, and
P. Hagenmüller,
A novel nickel(II)-hydroxide obtained by soft chemistry,
Rev. Chim. Miner. **21**, 496 – 508 (1984).
- [108] H. Bode, K. Dehmelt und J. Witte,
Kristallstruktur von β-Ni(OH)₂,
Electrochim. Acta **11**, 1079 – 1087 (1966).

- [109] O. Chaix-Pluchery, J. Pannetier, J. Bouillot, and J. C. Niepce,
Structural preactional Transformations in $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
J. Solid State Chem. **67**, 225 – 234 (1987).
- [110] D. M. Sherman,
Hartree-Fock band structure, equation of state, and pressure-induced
hydrogen bonding in brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$,
Am. Min. **76**, 1769 – 1772 (1991).
- [111] L. Desgranges, D. Grebille, G. Calvarin, G. Chevrier, N. Floquet, and
J. –C. Niepce,
Hydrogen Thermal Motion in Calcium Hydroxide: $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
Acta Cryst. **B49** 812 – 817 (1993).
- [112] D. E. Partin, M. O’Keeffe, and R. B. von Dreele,
Crystal Structure and Profile Fitting of $\text{Mg}(\text{OD})_2$ by Time-of-Flight
Neutron Diffraction,
J. Appl. Cryst. **27**, 581 – 584 (1994).
- [113] J. B. Parise, K. Leinenweber, D. J. Weidner, K. Tan, and R. B. von
Dreele,
Pressure-induced H bonding: neutron diffraction study of brucite,
 $\text{Mg}(\text{OD})_2$, to 9.3 GPa,
Am. Mineral **79**, 193 –196 (1994).
- [114] Y. Fei and H. K. Mao,
Static compression of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ to 78 GPa at high temperature and
constraints on the equation of state of fluid H_2O ,
J. Geophys. Res. **98**, 11875 – 11884 (1993).

- [115] B. Winkler, V. Milman, B. Hennion, M. C. Pape, M. -H. Lee, and J. S. Lin,
Ab Initio Total Energy Study of Brucite, Diaspore and Hypothetical Hydrated Wadsleyite,
Phys. Chem. Minerals **22**, 461 – 467 (1995).
- [116] P. D'Arco, M. Causa, C. Roetti, and B. Silvi,
Periodic Hartree Fock study of a weakly bonded layer structure :
Brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$,
Phys. Rev. **B 47**, 3522 – 3529 (1993).
- [117] R. Baddour-Hadjean, F. Fillaux, N. Floquet, S. Belushkin, I. Natkaniec,
L. Degrange, and D. Grebille,
Inelastic neutron scattering study of proton dynamics in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at 20 K,
Chem. Phys. **197**, 81 – 90 (1995).
- [118] L. Desgranges, G. Calvarin, and G. Chevrier,
Interlayer Interactions in $\text{M}(\text{OH})_2$: A Neutron Diffraction Study
of $\text{Mg}(\text{OH})_2$,
Acta Cryst. **B52**, 82 – 86 (1996).
- [119] S. S. Mitra,
Vibration Spectra of Solids,
Solid State Phys. **13**, 1- 80 (1962).
- [120] F. Freund,
in P. Colomban (Ed.),
Proton Conductors - Solids, Membranes and Gels - Materials and Devices,
Cambridge University Press (1992).

- [121] B. Weckler and H. D. Lutz,
Near-infrared spectra of $M(\text{OH})\text{Cl}$ ($M = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Sr}$), $\text{Zn}(\text{OH})\text{F}$,
 $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ and brucite-type hydroxides $M(\text{OH})_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca},$
 $\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$),
Spectrochim. Acta **52A**, 1507 – 1513 (1996).
- [122] H. Engstrom, J. B. Bates, and L. A. Boatner,
Infrared spectra of hydrogen isotopes in potassium tantalate,
J. Chem. Phys. **73**, 1073 - 1077 (1980).
- [123] B. Berglund, J. Lindgren, and J. Tegenfeldt,
O-H and O-D stretching vibrations in isotopically dilute HDO molecules
in some solid hydrates,
J. Mol. Struct. **43**, 169 - 177 (1978).
- [124] J. H. Nguyen, M. B. Kruger, and R. Jeanloz,
Evidence for „Partial“ (Sublattice) Amorphization in $\text{Co}(\text{OH})_2$,
Phys. Rev. Lett. **78**, 1936 – 1939 (1997).
- [125] A. P. Zhukhlistov, A. S. Avilov, D. Ferraris, B. B. Zvyagin, and
V. P. Plotnikov,
Statistical Distribution of Hydrogen over Three Positions in the Brucite
 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Structure from Electron Diffractometry Data,
Crystallography Reports Vol. 42, **No. 5**, 774 – 777, (1997),
Translated from *Kristallografiya*, **Vol. 42**, No. 5, 841 – 845 (1997).
- [126] C. Murli, V. Sugandhi, N. Garg, S. M. Sharma, and S. K. Sikka,
Spectroscopic study of $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ under pressure,
PRAMANA – J. Phys., **Vol. 50**, No.3, 213 – 220 (1998).

- [127] J. B. Parise, B. Theroux, R. Li, J. S. Loveday, W. G. Marshall, and S. Klotz,
Pressure dependence of hydrogen bonding in metal deuterioxides:
a neutron powder diffraction study of $\text{Mn}(\text{OD})_2$ and $\beta\text{-Co}(\text{OD})_2$,
Phys. Chem. Minerals **25**, 130 – 137 (1998).
- [128] Natl. Bur. Stand. (U. S.), Monogr., 25 (1978) 15. Cf.
JCPDS-ICDD 30-443.
- [129] G. Pieper und H. Bartl,
Acta Crystallogr. A **31** Suppl. (1975) 94.
- [130] G. Bertrand and Y. Dusausoy,
Affinement de la structure de l'hydroxyde de cadmium $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$,
C. R. Acad. Sci., Ser. C. **270**, 612 – 615 (1970).
- [131] G. Aminoff,
Über die Struktur des Magnesiumhydroxids,
Z. Kristallogr. **56**, 505 -509 (1921).
- [132] G. Isetti,
Ricerche sulla struttura della Brucite,
Per. Min. **34**, 327 – 335 (1965).
- [133] P. Dawson, C. D. Hadfield, and G. R. Wilkinson,
The polarized infrared and raman spectra of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
J. Phys. Chem. Solids **34**, 1217 – 1225 (1973).
- [134] R. Gerny, V. Valvoda, and M. Chladek,
Empirical texture corrections for asymmetric diffraction and
inclined textures,
J. Appl. Cryst. **28**, 247 – 253 (1995).

- [135] R. W. Cairns and E. Ott,
X-ray studies of the system nickel-oxygen – water. I. nickelous oxide and hydroxide,
J. Am. Chem. Soc. **55**, 527 – 533 (1933).
- [136] H. E. Petch,
The hydrogen positions in portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, as indicated by the electron distribution,
Acta Cryst. **14**, 950 – 957 (1961).
- [137] J. D. Bernal, D. R. Dasgupta, and A. L. Mackay,
The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships,
Clay Miner. Bull. **4**, 15 – 30 (1959).
- [138] G. Natta, E. Casazza, JCPDS-ICDD 3 – 903.
- [139] G. Natta, S. Strada JCPDS-ICDD 2-1094.
- [140] Y. Cudence and P. Severe,
Private communication,
Inst. National Sciences Appliquees, Rennes, France (1993).
- [141] J. Ismail, M. F. Ahmed, P. V. Kamath, G. N. Subbanna, S. Uma, and J. Gopalakrishnan,
Organic additive-mediated synthesis of novel cobalt(II) hydroxides,
J. Solid State Chem. **114**, 550 – 555 (1995).
- [142] A. Audemer, A. Delahaye, R. Farhi, N. Sac-Epée, and J. M. Tarascon,
Electrochemical and Raman Studies of Beta-Type Nickel Hydroxides $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$ Electrode Materials,
J. Electrochem. Soc. **144**, 2614 – 2620 (1997).

- [143] J. B. Parise, W. G. Marshall, R. I. Smith, H. D. Lutz, and H. Möller,
A neutron diffraction study of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – “White Rust“,
Im Druck 1999
- [144] A. Szytula, A. Murasik, and M. Balanda,
Neutron Diffraction Study of $\text{Ni}(\text{OH})_2$,
Phys. Stat. Sol. **B 43**, 125 - 128 (1971).

Zur Wahrung der Priorität wurden einige Teile dieser Arbeit bereits veröffentlicht:

1. R. Eßmann und Ch. Mockenhaupt,
Influence of coordination on N – H \cdots X⁻ hydrogen bonds. Part II.
Zn(NH₃)₂Br₂ and Ni(NH₃)₂X₂ (X is Cl⁻ and Br⁻),
Spectrochim. Acta **A 52**, 1897 - 1901 (1996).
2. Ch. Mockenhaupt und R. Eßmann,
Röntgenographische Untersuchungen zu Phasenumwandlungen bei
Ni(NH₃)₂Cl₂ und Ni(NH₃)₂Br₂,
Z. Kristallogr. Suppl. **11** (1996) 39.
3. Ch. Mockenhaupt, Th. Zeiske und H. D. Lutz,
Crystal structure of brucite-type cobalt hydroxide b-Co{O(H, D)}₂ -
neutron diffraction, IR and Raman spectroscopy,
J. Mol. Struct. **443** (1998) 191 - 196.
4. Ch. Mockenhaupt, R. Eßmann und H. D. Lutz
[Ni(NH₃)₆]SO₄: Kristallstruktur und schwingungsspektroskopische
Charakterisierung,
zum Druck angenommen bei der Zeitschrift für Naturforschung