

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an festen Hydraten

MIR/FIR-Spektroskopie, Ramanspektroskopie, NIR-Spektroskopie

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Vera Schellenschläger

aus Mainz

Eingereicht beim Fachbereich 8
- Chemie - Biologie -
Universität-Gesamthochschule Siegen

Siegen 2001

Berichterstatter:

Prof. Dr. H. D. Lutz

Prof. Dr. H. J. Deiseroth

mündliche Prüfung:

9. Juni 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1998 bis April 2001 im Fachbereich 8 der Universität-Gesamthochschule Siegen unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. D. Lutz angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. D. Lutz, für seine großzügige Unterstützung, die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas sowie sein stetes Interesse am erfolgreichen Fortgang der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. J. Deiseroth danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Für ihre stete Bereitschaft schwingungsspektroskopische Fragen zu diskutieren, möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Haeuseler und Herrn Dr. G. Pracht.

Mein Dank gilt auch den Herrn Dr. E. Biehl, Dipl.-Chem. E. Neumann und Dr. T. Nilges für die Hilfe in kristallographischen Fragen und die daraus entstandenen zahlreichen Diskussionen.

Für die gute Zusammenarbeit möchte ich auch Prof. Dr. R. Trettin und seinem Mitarbeiter Dr. O. Pawlig (Universität Siegen/Mainz) sowie Herrn Prof. Dr. W. Bronger und seinem Mitarbeiter Dr. T. Sommer von der RWTH Aachen danken.

Bedanken möchte ich mich bei Frau Dipl. Ing. Chem. M Botowa, Frau R. Stötzel, Frau J. Hermann, Herrn Dipl.-Ing. W. Büdembender, Frau E. Olm und Frau M. L. Kleinschmidt für die gute Arbeitsatmosphäre und die vielen kleinen und großen Hilfen.

Für die vielen Gespräche und die stete Unterstützung möchte ich mich besonders bei den Herren Dipl.-Chem. A. Guenther, Dipl.-Chem. Ch. Reiner und Dipl.-Chem. E. Elitok bedanken.

Allen Freunden und Kollegen schulde ich Dank für viele Anregungen, Diskussionen und Hilfestellungen.

Ein besonderer Dank geht an A. Buchholz und seiner Familie, die mir auch in schweren Zeiten stets zur Seite standen und ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Apparative Technik	4
3	Raman-Einkristall-Untersuchungen an Nickeltrihydrogenperiodat-hexahydrat, $\text{NiH}_3\text{IO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6
4	Raman-Einkristall-Untersuchungen an Nickeliodat-dihydrat, $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35
5	α-Hopeit ($\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und Phosphophyllit ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	75
6	IR-Spektroskopische Untersuchungen an Spinellmischkristallen des Typs $\text{CoCr}_{2-x}\text{In}_{2x}\text{S}_4$	99
7	Ramanspektroskopische Untersuchungen an einem ternären Cäsium-Ruthenium(IV)-Deuterid, $\text{Cs}_{3-x}\text{RuD}_{7-x}$	113
8	Zusammenfassung	118
9	Anhang	121
10	Literaturverzeichnis	129

1 Einleitung und Problemstellung

Die IR- und Raman-Spektroskopie sind komplementär zueinander – sie ergänzen sich und können detaillierte Informationen über Bindung und Struktur von Molekülen und Kristallen liefern. Bis vor kurzem waren Raman-Spektren aufgrund der Fluoreszenz, welche um sechs bis zehn Zehnerpotenzen intensiver ist, oft nur schwer zugänglich [1]. Diese Situation änderte sich schlagartig, als Th. Hirschfeld und B. Chase 1986 zeigten [2], dass man mit einer Erregerstrahlung im Nah-Infrarot-Bereich (Anregungswellenlänge 1064 nm) fluoreszenzfreie Raman-Spektren von Verbindungen aufnehmen konnte, welche selbst starke Fluoreszenz zeigen, z.B. Laserfarbstoffe.

Mit der Geburt der NIR-FT-Raman-Spektrometrie konnten nun Raman-Spektren von indigoiden Farbstoffen ausgewertet werden; Schwingungsberechnungen ergaben, dass das Molekül Indigo ein Symmetriezentrum besitzt und dass das konjugierte π -Elektronensystem durch starke intermolekulare Wasserstoffbrücken stabilisiert wird [3].

Allgemein kann festgehalten werden, dass die Raman-Spektroskopie allein oder in Ergänzung zur IR-Spektroskopie in vielen Bereichen, wie der chemischen oder der pharmazeutischen Industrie, bei der Analyse von Kunstgegenständen, Antiquitäten und Fossilien, in der Lebensmittelchemie oder auch in der Medizin-Diagnostik, ihren Einsatz findet.

In der Mineralöl-Industrie bestand schon frühzeitig ein großes Interesse an der Raman-Spektroskopie, weil sie Aussagen über Strukturelemente von Molekülen wie Einfach- oder Mehrfachbindungen, Ringe oder Ketten ermöglicht [4]. Motoröl und Treibstoffe zeigen Raman-Spektren, die sogar die Bestimmung der Octan-Zahl ermöglichen [5]. Polymerisationen lassen sich direkt verfolgen (Emulsionspolymerisation [6], Vernetzungsreaktion [7]). Mittels eines Raman-Mikroskops können Strahlungsschäden von Polymeren beobachtet werden [8,9]. Die Analyse von Fertigprodukten aus Polymermaterial ist, auch ohne deren Transport zum Spektrometer, über eine faseroptische Sonde möglich. Sortierungen von Kunststoffen z. B. für Recyclingzwecke kann mithilfe der NIR-FT-Raman-Spektroskopie erfolgen [10,11].

In der pharmazeutischen Industrie sind nun zerstörungsfreie qualitative und quantitative Analysen von z. B. Ampullen und Blister-Verpackungen möglich.

Die Raman-Mikroskopie erlaubt, Mineralien und Edelsteine und im besonderen die entsprechenden Einschlüsse, wie Gase, Salze und Öle, zu identifizieren [12-14]. Auch Mondgestein wurde schon zerstörungsfrei analysiert [15]. Durch anorganische Phosphate, wie Hydroxylapatit und unterschiedliche Proteinkomponenten, konnten Schnitzereien aus Elfenbein von solchen aus Surrogaten, wie Walzähnen und Knochen, unterschieden werden [16].

Die Nahrungsmittelindustrie verwendet die Raman-Spektroskopie zur Untersuchung auf Fungizid-Rückstände von z. B. Citrusfrüchten [17,18] oder zur Untersuchung der Fetthärtung. Bei der Hydrierung von Sonnenblumenöl kann beobachtet werden, dass neben der Herstellung von Sonnenblumenmargarine nicht nur die Zahl der cis-Doppelbindungen verringert wird, sondern auch durch Isomerisierung die Zahl der als physiologisch minderwertig geltenden trans-Doppelbindungen erhöht wird [19].

Ihren Einsatz in der Medizin findet die Raman-Spektroskopie z.B. in der Untersuchung von Mikrostrukturen von Phosphat-beschichteten Hüftgelenkprothesen. Dort ließen sich verschiedene Phosphat-Modifikationen in Knochen und in der Beschichtung charakterisieren [20] oder auch in der Dentalmedizin bei der Untersuchung von in vivo gereiften Zinkphosphat-Zahn-Zementen (siehe Kapitel 5.10).

Damit kann die Schwingungsspektroskopie auf vielen Gebieten wie der chemischen, pharmazeutischen und Lebensmittel-Industrie, der Mineralogie, der Biochemie und Medizin eingesetzt werden.

Die oben genannten Untersuchungen sind spezielle Anwendungsmöglichkeiten, aber auch dort spielen Wasserstoffbrücken und die Phosphat-Chemie eine große Rolle. Hauptsächlich wird die Schwingungsspektroskopie in der Strukturaufklärung eingesetzt.

Maßgebliches Ziel der vorliegenden Arbeit ist neben der Präparation der unterschiedlichen Verbindungen vor allem deren MIR/FIR- und Raman-spektroskopische Charakterisierung.

Ferner sollten von $\text{NiH}_3\text{IO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als auch von $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Raman-Einkristall-Spektren angefertigt werden, um neben der Frage der Stärke der Wasserstoffbrücken, die inneren Schwingungen der Periodat- bzw. Iodat-Ionen beurteilen zu können. Mithilfe des „oriented-gas“-Modells konnten die theoretischen Ramanintensitäten der entkoppelten OD-Streckschwingungen matrixisolierter HDO-Moleküle sowie der intramolekular gekoppelten Streckschwingungen der H_2O -Moleküle, Periodat- bzw. Iodat-Ionen berechnet werden, die die Verifizierung möglicher Strukturvorschläge zuließen.

α -Hopeit ($\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und Phosphophyllit ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) sind wichtige industriell verwendete Metallphosphathydrate. In industriellen Laboratorien erfolgt die Qualitätskontrolle von Phosphatschichten mittels schwingungsspektroskopischer Methoden, wie oben beschrieben. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Trettin (vormals Universität Mainz, nun Universität-GH Siegen) sollte aufgrund der Tatsache, dass eine

detaillierte schwingungsspektroskopische Untersuchung beider Verbindungen bislang nicht erfolgt ist, eine vollständige gruppentheoretische Analyse der Spektren der kristallinen Präparate durchgeführt werden.

Die in der Diplomarbeit [21] begonnenen Raman-spektroskopischen Untersuchungen im System $\text{CoS-Cr}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$ bezüglich des Phononen-Verhaltens (One-mode- bzw. Two-Mode-Verhalten) beim Übergang von einem normalen Spinell (CoCr_2S_4) zu einem inversen Spinell (CoIn_2S_4) sollten mittels FIR-Spektroskopie und dem Vergleich der IR-Absorptions-Spektren mit den Reflexionsspektren endgültig geklärt werden.

Unabhängig von den bisher aufgeführten Problemstellungen sollen in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Bronger (RWTH Aachen) Raman-spektroskopische Untersuchungen bei Raum- und Tieftemperatur an einem ternären Deuterid der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Cs}_{3-x}\text{RuD}_{7-x}$ durchgeführt werden.

2 Apparative Techniken

2.1 Schwingungsspektroskopische Methoden

Raman-Spektroskopie

Zur Aufnahme der Raman-Spektren standen sowohl ein Gitter-Raman-Spektrometer (Fa. Dilor-Jobin Yvon-Spex) als auch ein Fourier-Transform-Raman-Spektrometer (Fa. Bruker) zur Verfügung.

Raman-Spektrograph OMARS 89

Aufnahmen am Raman-Spektrograph OMARS 89 (Optical Multichannel and Raman Spectroscopy, Fa. Dilor-Jobin Yvon-Spex) erfolgten mit Hilfe des 1800 Linien/mm Strichgitters des Spektrographen. Zur Anregung diente ein Ar⁺-Ionengaslaser ($\lambda = 514,5$ nm, Model 165, Fa. Spectra Physics). Die Laserleistung wurde entsprechend der Strahlungsempfindlichkeit der Probe und der verwendeten Messaufbauten variiert (10 – 200 mW an der Probe). Die Wellenzahlen-Kalibrierung erfolgt durch Aufnahme der Ar⁺-Laser-Plasmalinen, wodurch die spektrale Auflösung des Gerätes je nach Frequenzbereich mit 2 - 4 cm⁻¹ angegeben werden kann. Als Detektor diente eine CCD-Kamera. Eine ausführliche Beschreibung des OMARS 89 befindet sich bei Henning [22].

Polykristalline Präparate wurden unverdünnt in Schmelzpunktbestimmungs-Röhrchen (Borosilikatglas, \varnothing 1,0 mm, Fa. Hilgenberg) im Bereich von 4000 – ca. 50 cm⁻¹ üblicherweise in 90° Anordnung vermessen.

Einkristalline Präparate konnten ausschließlich am Raman-Gitter-Gerät gemessen werden. Die Messanordnung erfolgte hierbei sowohl in 90°- (right-angle) als auch in der 180°-Anordnung (Backscattering). Zur Beschreibung der genauen Messgeometrie (Kristall- und Polarisationsfilter-Orientierung) wird die Porto-Notation [23] verwendet. Eine ausführliche Beschreibung der Einkristallmessung findet sich bei Henning [22]. Zur Bearbeitung der Spektren diente die SpecLap-Spektroskopie-Software (Version 2.01, Fa. Dilor-Jobin Yvon-Spex) [24]. Die Rohdaten konnten nach Konvertierung (siehe Anhang 1) ebenfalls mit der OPUS-Spektroskopie-Software (Version 2.2, Fa. Bruker) [25] bearbeitet werden.

FT-Ramanspektrometer RFS100/S

Zur Anregung der Proben im Fourier-Transform-Raman-Spektrometer RFS100/S (Fa. Bruker) wurde ein Nd:YAG-Festkörperlaser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) verwendet. Die Laserleistung und die Messdauer (Scantime) wurde den unterschiedlichen Proben entsprechend variiert, wobei besonders auf thermische Aufheizung zu achten ist (10 – 600 mW an der Probe). Der Messbereich beträgt $3500 - 90 \text{ cm}^{-1}$ mit einer spektralen Auflösung von üblicherweise 2 cm^{-1} . Als Detektor fungierte eine Stickstoff-gekühlte Germanium-Photodiode. Eine ausführliche Beschreibung der Funktionsweise des Ramangerätes und der verwendeten Standard-Parameter erfolgte durch Suchanek [26] und Schellenschläger [21]. Für Tieftemperaturmessungen (bis max. -140°C) diente die Tieftemperaturzelle R495 mit einer Temperatursteuereinheit I 0454 (beides Fa. Bruker). Zur Bearbeitung der Spektren kam die Steuer- und Auswertungs-Software OPUS (Version 2.2, Fa. Bruker) [25] zur Anwendung.

Infrarot-Spektroskopie

Zur Aufnahme von FT-IR-Absorptionsspektren diente ein FT-IR-Spektrometer IFS 113v (Fa. Bruker), ausgestattet mit Steuer- und Auswertungs-Software OPUS (Version 2.2, Fa. Bruker) [25]. Sowohl im MIR-Bereich ($4000 - 380 \text{ cm}^{-1}$) als auch im FIR-Bereich ($650 - 50 \text{ cm}^{-1}$) betrug die spektrale Auflösung $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$. Eine genaue Beschreibung des Gerätes und der verwendeten Messparameter findet sich bei Zwinscher [27].

Die MIR- und FIR-Spektren wurden als Raum- und als Tieftemperaturspektren unter Verwendung der Tieftemperaturmeßzelle P/N 21.500 (Fa. Graseby Specac, St. Mary Gray, GB) im oben angegebenen Bereich gemessen, wobei die Kühlung durch flüssigen Stickstoff und die Thermostatisierung durch einen Regler EU 808 (Fa. Eurotherm) erfolgte.

Alle untersuchten Präparate wurden sowohl als KBr-Presslinge (Uvasol, Fa. Merck), als auch als Nujol- und Poly(chlortrifluorethylen)-Öl-Anreibungen (Uvasol, Fa. Merck) zwischen KBr-Platten vermessen, um Austauschreaktionen mit den Trägermaterialien und Veränderungen, wie z.B. Zersetzung oder Umwandlung durch z.B. Druck auszuschliessen. FIR-Absorptionsspektren erfolgten als Nujol-Anreibungen auf Polyethylenplatten als Trägermaterial.

3 Raman-Einkristall-Untersuchungen an Nickeltrihydrogenperiodat-hexahydrat, NiH₃IO₆·6H₂O

3.1 Einleitung

Im System der sauren Trihydrogenperiodate sind bisher neben der oben genannten Nickelverbindung [28] die Salze von Li⁺ [29], Na⁺ [30], NH₄⁺ [31], Mg²⁺ [32], Ba²⁺ [33], Cd²⁺ [34], Cu²⁺ [35] und Hg²⁺ [36] in der Literatur beschrieben, wobei der Kristallwassergehalt sehr unterschiedlich ist.

Die Röntgen-Einkristallstruktur von NiH₃IO₆·6H₂O wurde von Zhang et al. [28] bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pn-C_s² (Nr. 7) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. IR- und ramanspektroskopische Untersuchungen polykristalliner Präparate von NiH₃IO₆·6H₂O (undeutert sowie mit 5 und 90 % D und volldeutert) finden sich bei Zhang et al. [28].

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen sind nur von den isotypen Nickel-, und Magnesiumverbindungen [28] und an der Kupferverbindung CuH₃IO₆·H₂O [35] durchgeführt worden. Um noch weitere Aussagen über die Bindungsverhältnisse innerhalb der sauren Orthoperiodate treffen zu können, wurden erstmals polarisierte Raman-Einkristall-Spektren von Nickeltrihydrogenperiodat-hexahydrat erhalten, welche in der vorliegenden Arbeit gezeigt und interpretiert werden sollen.

3.2 Experimentelles

Die Darstellung von Einkristallen von Nickeltrihydrogenperiodat-hexahydrat erfolgte durch Frau Dipl.-Ing.-Chem. M. Botova (vormals Universität Sofia (HTMU), nun Universität-GH Siegen) bei Raumtemperatur durch Kristallisation aus einer wässrigen Lösung, die durch Auflösen äquimolarer Mengen von basischem Nickelcarbonat (NiCO₃·2Ni(OH)₂·4H₂O) in wässriger Periodsäure (HIO₄; Fluka, p.a.) hergestellt wurde (pH-Wert 4) [28]. Anschließend wurde die Lösung zwanzig Minuten gerührt und filtriert. Durch Stehenlassen der Lösung erhielt man nach ca. zwei Wochen grüne, an der Luft beständige Kristalle von NiH₃IO₆·6H₂O mit einem Durchmesser von ca. 1 mm.

Die Ramanmessungen erfolgten mit dem Ramanspektrograph OMARS 89 der Firma Dilor (Bensheim, derzeit Jopin Yvon, Frankreich). Zur Probenanregung diente die 514,5 nm Linie eines Ar⁺-Ionen-Gaslasers. Die Kalibrierung der Wellenzahlen erfolgte mit Argon-Plasma-Linien, mit deren Hilfe die Lage der Ramanstreumaxima mit einem Fehler von < 2 cm⁻¹ angegeben werden kann. Die Messzeiten betragen 50 Scans mit einer Akkumulationszeit von 10 s und einer Laserleistung von 100 mW. Die Kristalle befanden sich in Glaskapillaren, welche mit Nujol-Öl befüllt waren. Die kristallographische b-Achse war parallel zur Kapillar-Achse orientiert.

3.3 Strukturbeschreibung und Schwingungsabzählung

Eine detaillierte röntgenographische Einkristalluntersuchung der Verbindung NiH₃IO₆·6H₂O wurde von Zhang et al. [28] durchgeführt. Die Kristallstruktur wurde zunächst in der Raumgruppe Pn verfeinert, aber anschließend in die Raumgruppe Pc transformiert, um sie besser mit der bereits veröffentlichten isotypen Verbindung MgH₃IO₆·6H₂O vergleichen zu können. Dieser Vorgang wurde in dieser Arbeit mit Hilfe des Programms Jana [37] wieder rückgängig gemacht, da die Orientierung des Kristalls in der Raumgruppe Pn erfolgte. Dies ist damit zu erklären, dass der monokline Winkel $\beta = 116,5^\circ$ in der Raumgruppe Pc in der Raumgruppe Pn auf einen Wert von $92,86^\circ$ sinkt und daher eine polarisierte Raman-Einkristall-Messung nahe von 90° (right-angle) möglich ist.

Die transformierten Röntgen-Einkristalldaten von NiH₃IO₆·6H₂O sind in Tabelle 1 und die dazugehörigen Atomkoordinaten in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tab. 1 Kristalldaten von NiH₃IO₆·6H₂O in der Raumgruppe Pn.

Raumgruppe	Pn (Nr. 7)
Gitterkonstanten (pm)	a = 943,16(9) b = 981,5(2) c = 516,7(2) $\beta = 92,86^\circ$
Zellvolumen (pm ³)	V = 477,72(20)·10 ⁶
Formeleinheiten pro EZ	Z = 2

Tab. 2 Atomkoordinaten von NiH₃IO₆·6H₂O in der Raumgruppe Pn.

Atom	Lage	x	y	z
I	2a	-0,25000	0,22040	-0,25000
Ni	2a	-0,75120	0,28590	-0,78790
O(1H)	2a	-0,08050	0,10470	-0,19100
O(2)	2a	-0,29720	0,10360	-0,51260
O(3)	2a	-0,40570	0,32790	-0,31250
O(4)	2a	-0,17710	0,32680	0,01580
O(5H)	2a	-0,13430	0,32720	-0,47790
O(6H)	2a	-0,34970	0,10490	-0,01940
O(7w)	2a	-0,91800	0,15890	-0,68160
O(8w)	2a	-0,74340	0,15600	-1,09010
O(9w)	2a	-0,58280	0,39660	-0,91050
O(10w)	2a	-0,76650	0,41140	-0,47740
O(11w)	2a	-0,89550	0,41060	-0,99590
O(12w)	2a	-0,61140	0,17220	-0,56080
H(1)	2a	-0,04000	0,11900	-0,05100
H(5)	2a	-0,16800	0,31400	-0,60500
H(6)	2a	-0,32200	0,09400	0,09700
H(7w1)	2a	-0,87700	0,08600	-0,58100
H(7w2)	2a	-0,97100	0,19400	-0,56700
H(8w1)	2a	-0,77100	0,06700	-1,05800
H(8w2)	2a	-0,69400	0,17900	-1,18000
H(9w1)	2a	-0,59300	0,48600	-0,93100
H(9w2)	2a	-0,53000	0,37200	-1,01900
H(10w1)	2a	-0,74100	0,47500	-0,49600
H(10w2)	2a	-0,80500	0,41700	-0,38400
H(11w1)	2a	-0,88700	0,48000	-0,97400
H(11w2)	2a	-0,98400	0,37400	-1,01200
H(12w1)	2a	-0,59400	0,09100	-0,63100
H(12w2)	2a	-0,54700	0,21200	-0,54100

O(x), O(xH) und O(xw): Sauerstoffatome von IO- und IOH-Gruppen bzw. Kristallwassermolekülen.

H(x) und H(xwn): Wasserstoffatome von IOH-Gruppen bzw. Kristallwassermolekülen

In der Struktur befinden sich alle Atome auf der kristallographischen allgemeinen 2a-Lage. Es existieren sechs kristallographisch nicht-äquivalente Kristallwassermoleküle H₂O (7 – 12) mit zwölf kristallographisch unterschiedlichen Wasserstoffatomen (H(7w1) – H(12w2)). Die Sauerstoffatome (O(1H), O(5H) und O(6H)) und die Wasserstoffatome (H(1), H(5) und H(6)) der drei IOH-Gruppen sind ebenfalls kristallographisch nicht-äquivalent, wobei diese OH-Gruppen meridional (nicht benachbart) angeordnet (pseudo C_{2v}-Symmetrie) sind. Auch die drei Sauerstoffatome der IO-Gruppe (O(2 – 4)) sind kristallographisch nicht-äquivalent (s. Abb. 1).

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von NiH₃IO₆·6H₂O waren bisher nur von polykristallinen Präparaten bekannt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden diese Daten nun durch Raman-Einkristall-Messungen erweitert. Dabei soll eine Zuordnung der beobachteten Banden zu den verschiedenen Symmetrierassen der Faktorgruppe (siehe Tabelle 3) durchgeführt werden.

Die Lagegruppe sowohl der Kristallwassermoleküle als auch der Periodat-Ionen im monoklinen NiH₃IO₆·6H₂O ist C₁. Folglich sollten alle inneren Schwingungen (H₂O: ν_s, ν_{as}, δ; H₃IO₆²⁻: 3ν_{OH}, 3ν_{IO}, 3ν_{IO(H)}, 3δ_{IOH}, 9δ_{IO6}, 3γ_{IOH}) und die Librationen (R_x, R_y, R_z) einen Beitrag zur Faktorgruppe der Raumgruppe C_s² liefern. Die Translationsschwingungen T' entsprechen $G_{T'} = 22 A' + 23 A''$. Die zugehörigen Symmetriekoordinaten können aus Tabelle 4 entnommen werden.

Tab. 3 Faktorgruppenanalyse ($\bar{k} = 0$) von NiH₃IO₆·6H₂O (P_n (Nr. 7), Z = 2).

C_s^2	n^a	n_T	$n_{T'}$	$n_R (H_2O)$	$n_R (H_3IO_6^2)$	$n_i (H_2O)$	$n_i (H_3IO_6^2)$	Aktivität	α_{ij}
A'	87	X, Y	22	18	3	18	24	Raman, IR	xx, yy, zz; xy
A''	87	Z	23	18	3	18	24	Raman, IR	xz, yz
Σ	174	3	45	36	6	36	48		

^a n, Gesamtanzahl der Schwingungen; n_T , Anzahl der Translationen; $n_{T'}$, Anzahl der Translationsschwingungen; n_R , Anzahl der Librationen; n_i , Anzahl der inneren Schwingungen

Tab. 4 Symmetriekoordinaten für die Translationsschwingungen der Verbindung NiH₃IO₆·6H₂O; Nummerierung der Atome vgl. Abb. 2.

Rasse	Symmetrie-Koordinaten
A'	$q_1 - q_8 = x_1 + x_2$ $q_9 - q_{16} = y_1 - y_2$ $q_{17} - q_{24} = z_1 + z_2$
A''	$q_{25} - q_{32} = x_1 - x_2$ $q_{33} - q_{40} = y_1 + y_2$ $q_{41} - q_{48} = z_1 - z_2$

$q_1, q_9, q_{17}, q_{24}, q_{33}$ und q_{41} : Ni1 und Ni2

$q_2, q_{10}, q_{18}, q_{26}, q_{34}$ und q_{42} : I1 und I2

$q_3, q_{11}, q_{19}, q_{27}, q_{35}$ und q_{43} : O(7w)1 und O(7w)2

$q_4, q_{12}, q_{20}, q_{28}, q_{36}$ und q_{44} : O(8w)1 und O(8w)2

$q_5, q_{13}, q_{21}, q_{29}, q_{37}$ und q_{45} : O(9w)1 und O(9w)2

$q_6, q_{14}, q_{22}, q_{30}, q_{38}$ und q_{46} : O(10w)1 und O(10w)2

$q_7, q_{15}, q_{23}, q_{31}, q_{39}$ und q_{47} : O(11w)1 und O(11w)2

$q_8, q_{16}, q_{24}, q_{32}, q_{40}$ und q_{48} : O(12w)1 und O(12w)2

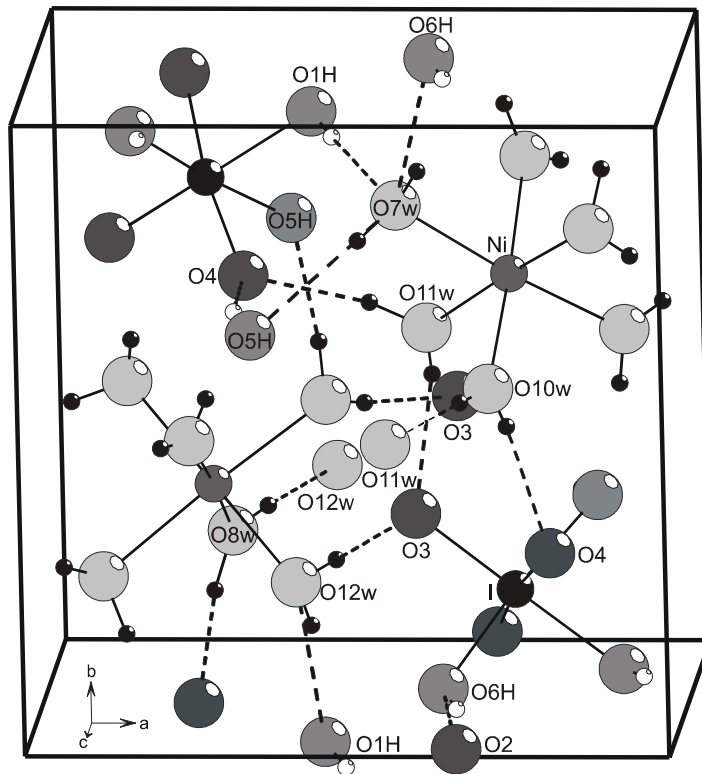


Abb. 1 Kristallstruktur von NiH₃IO₆·6H₂O (modifizierte Strukturdaten aus [28], (verzerrt oktaedrische [Ni(H₂O)₆]²⁺-Ionen und H₃IO₆²⁻-Ionen, ---: Wasserstoffbrücken).

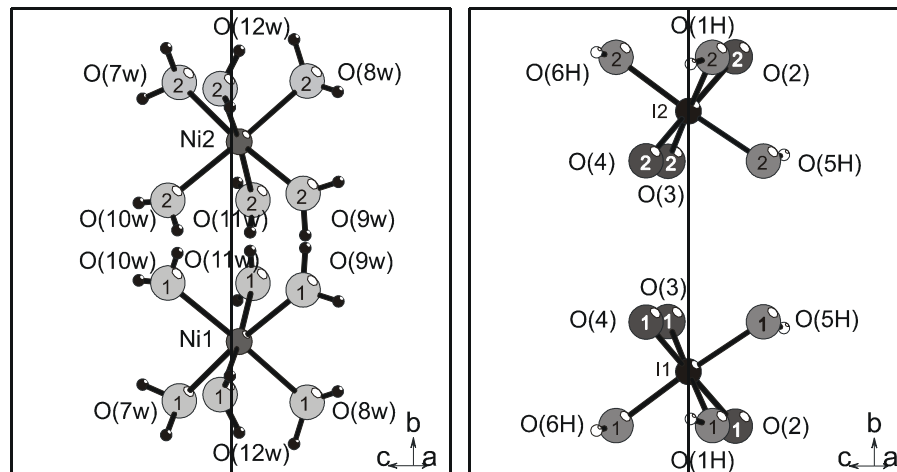


Abb. 2 Projektion der Elementarzelle von NiH₃IO₆·6H₂O mit den nummerierten Atomen für die Symmetriekoordinaten-Analyse (zur besseren Übersichtlichkeit sind die Oktaeder von Nickel und Iod in zwei getrennten Elementarzellen wiedergegeben).

3.4 Theoretische Ramanstreuintensität der OH-Streckschwingungen und der IO-Streckschwingungen in NiH₃IO₆·6H₂O

In der Struktur existieren 15 unterschiedliche OH-Gruppen: d.h. sechs Kristallwassermoleküle mit insgesamt zwölf zugehörigen OH-Gruppen und 3 OH-Gruppen, welche zu den drei Sauerstoffatomen der IOH-Gruppe der H₃IO₆²⁻-Ionen gehören. Bei den inneren Schwingungen der Periodat-Baueinheit sind insgesamt sechs IO-Gruppen zu vermerken: 3 IOH- und 3 IO-Gruppen.

Durch Vergleich von berechneten und experimentell bestimmten Ramanstreuintensitäten für unterschiedliche Einkristall-Messgeometrien können Schwingungsbanden zugeordnet werden. Daher wurden die Ramanstreuintensitäten nach dem Verfahren zur Abbildung der OH- bzw. IO-Bindungen auf die Kristallachsen berechnet [38], welche in den Tabellen 5a/b, 6 und 7 wiedergegeben werden.

Berechnung der Ramanstreuintensität für NiH₃IO₆·6H₂O

Exemplarisch werden hier die Rechnungen der theoretischen Ramanstreuintensitäten am Beispiel der Bindung O(7w)H(7w1) und O(7w)H(7w2) in NiH₃IO₆·6H₂O wiedergegeben. Abbildung 3 zeigt die Orientierungen aller 12 Wassermoleküle bezogen auf die Kristallachsen, wobei die Beschriftung der Atome stark vereinfacht dargestellt ist.

Die fraktionalen Vektorkomponenten der O(7w)H(7w1)- bzw. O(7w)H(7w2)-Bindung erhält man durch Subtraktion der H(7w1)- bzw. H(7w2)- Lageparameter von denen des O(7w) usw.:

	x	y	z
O(7w)	-0,91800	0,15890	-0,68160
H(7w1)	-0,87700	0,08600	-0,58100
Δ	-0,041 (x _f)	0,0729 (y _f)	-0,1006 (z _f)
H(7w2)	-0,97100	0,19400	-0,56700
Δ	0,053 (x _f)	-0,0351 (y _f)	-0,1146 (z _f)

Multipliziert man die fraktionalen Vektorkomponenten mit den entsprechenden Gitterkonstanten (a = 943,16(9) pm, b = 981,5(2), c = 516,7(2) pm), so ergeben sich die realen Vektorkomponenten (siehe Tab 5a und b) im Kristall.

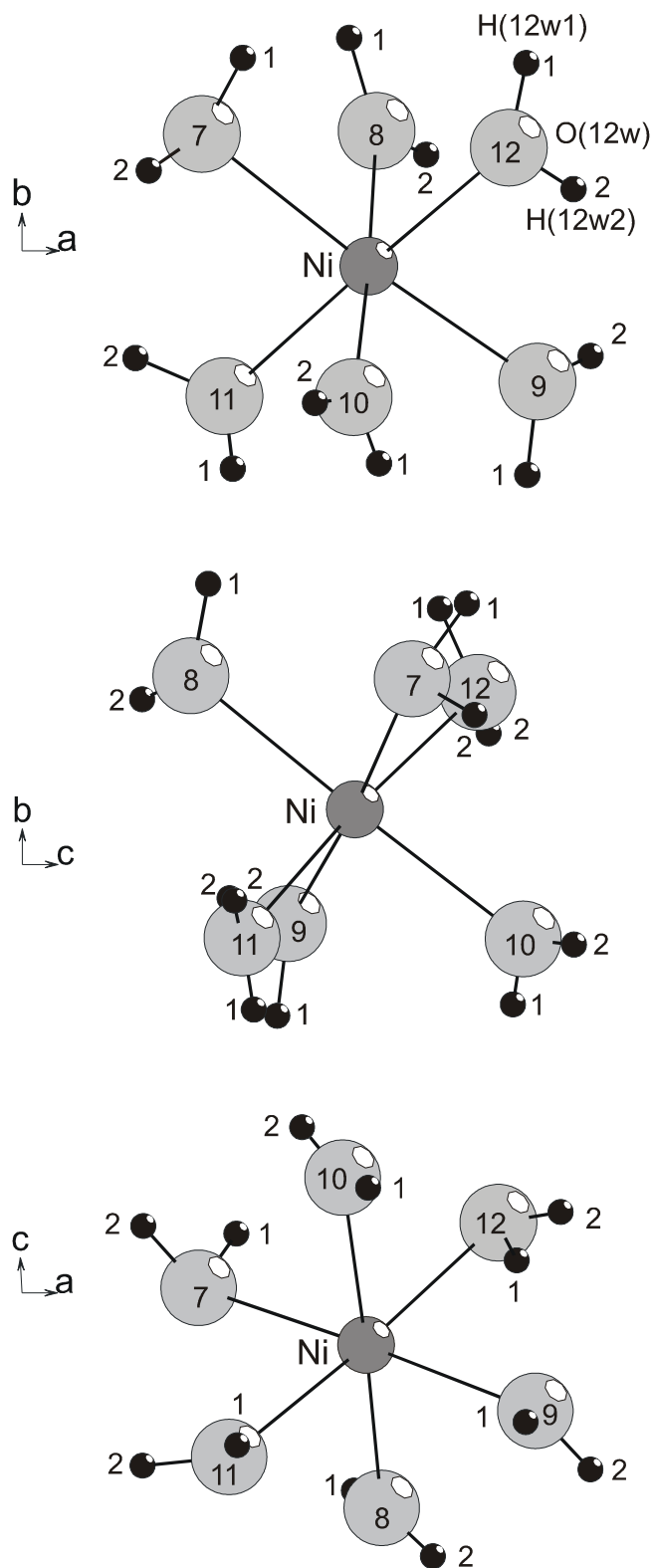


Abb. 3 Orientierung der Wasser-Moleküle in NiH₃IO₆·6H₂O bezogen auf die Kristallachsen.

Tab. 5a Vektorkomponenten intramolekularer OH-Bindungen der Wassermoleküle ((O7w-O9w)(H7w1-H9w2)) bezüglich der Kristallachsen von NiH₃IO₆·6H₂O und berechnete Ramanstreuintensitäten der OH-Streckschwingungen durch Abbildung der OH-Bindung auf die Kristallachsen.

Parameter	O(7w)- H(7w1)	O(7w)- H(7w2)	O(8w)- H(8w1)	O(8w)- H(8w2)	O(9w)- H(9w1)	O(9w)- H(9w2)
x_f^a	0,041	0,053	0,0276	0,0494	0,0102	0,0528
x [pm] ^b	38,67	49,99	26,03	46,59	9,62	49,80
y_f^a	0,0729	0,0351	0,089	0,023	0,0894	0,0246
y [pm] ^b	71,55	34,45	87,35	22,57	87,75	24,14
z_f^a	0,1006	0,1146	0,0321	0,0899	0,0205	0,1085
z [pm] ^b	51,98	59,21	16,59	46,45	10,59	56,06
x^2 [10^3 pm ²] ^c	1,50	2,50	0,68	2,17	0,09	2,48
Intensität	0,6	1	0,27	0,87	0,04	0,99
y^2 [10^3 pm ²] ^c	5,12	1,19	7,63	0,51	7,70	0,58
Intensität	0,66	0,15	0,99	0,07	1	0,08
z^2 [10^3 pm ²] ^c	2,70	3,51	0,28	2,16	0,112	3,14
Intensität	0,77	1	0,08	0,62	0,03	0,89
xy [10^3 pm ²] ^c	2,77	1,72	2,27	1,05	0,84	1,20
Intensität	1	0,62	0,82	0,38	0,30	0,43
xz [10^3 pm ²] ^c	2,01	2,96	0,43	2,16	0,10	2,79
Intensität	0,68	1	0,15	0,73	0,03	0,94
yz [10^3 pm ²] ^c	3,72	2,04	1,45	1,05	0,93	1,35
Intensität	1	0,55	0,39	0,28	0,25	0,36

^a Bezogen auf die fraktionalen Lageparameter

^b Mit den entsprechenden Gitterkonstanten multipliziert (reale Vektorkomponenten mit der OH-Bindung im Kristall)

^c Relative Ramanstreuintensität berechnet durch Abbildung der OH-Bindung auf die Kristallachse (erste Zeile), normiert (zweite Zeile)

Tab. 5b Vektorkomponenten intramolekularer OH-Bindungen der Wassermoleküle ((O10w-O12w)(H10w1-H12w2)) bezüglich der Kristallachsen von NiH₃IO₆·6H₂O und berechnete Ramanstreuintensitäten der OH-Streckschwingungen durch Abbildung der OH-Bindung auf die Kristallachsen.

Parameter	O(10w)- H(10w1)	O(10w)- H(10w2)	O(11w)- H(11w1)	O(11w)- H(11w2)	O(12w)- H(12w1)	O(12w)- H(12w2)
x_f^a	0,0255	0,0385	0,0085	0,0885	0,0174	0,0644
x [pm] ^b	24,05	36,31	8,02	83,47	16,41	60,74
y_f^a	0,0636	0,0056	0,0694	0,0366	0,0812	0,0398
y [pm] ^b	62,42	5,50	68,12	35,92	79,70	39,06
z_f^a	0,0186	0,0934	0,0219	0,0161	0,0702	0,0198
z [pm] ^b	9,61	48,26	11,32	8,32	36,27	10,23
x^2 [10 ³ pm ²] ^c	0,58	1,32	0,06	6,97	0,27	3,69
Intensität	0,08	0,19	0,00	1	0,04	0,53
y^2 [10 ³ pm ²] ^c	3,90	0,03	4,64	1,29	6,35	1,53
Intensität	0,61	0,00	0,73	0,20	1	0,24
z^2 [10 ³ pm ²] ^c	0,09	2,33	0,13	0,07	1,32	0,10
Intensität	0,04	1	0,06	0,03	0,57	0,04
xy [10 ³ pm ²] ^c	1,50	0,20	0,55	3,00	1,31	2,37
Intensität	0,5	0,07	0,18	1	0,44	0,79
xz [10 ³ pm ²] ^c	0,23	1,75	0,09	0,69	0,60	0,62
Intensität	0,13	1	0,05	0,39	0,34	0,35
yz [10 ³ pm ²] ^c	0,62	0,27	0,77	0,30	2,89	0,40
Intensität	0,21	0,09	0,27	0,10	1	0,14

^{a, b, c} siehe Tabelle 5a

Tab. 6 Vektorkomponenten intramolekularer OH-Bindungen der H₃IO₆²⁻-Ionen (O(1H)H(1)) und (O(5H-6H)(H(5-6))) bezüglich der Kristallachsen von NiH₃IO₆·6H₂O und berechnete Ramanstreuintensitäten der OH-Streckschwingungen durch Abbildung der OH-Bindung auf die Kristallachsen.

Parameter	O(1H)- H(1)	O(5H)- H(5)	O(6H)- H(6)
x_f^a	0,0405	0,0337	0,0277
x [pm] ^b	38,20	31,78	26,13
y_f^a	0,0143	0,0132	0,0109
y [pm] ^b	14,04	12,96	10,70
z_f^a	0,14	0,1271	0,1164
z [pm] ^b	72,34	65,67	60,14
x^2 [10 ³ pm ²] ^c	1,45	1,01	0,68
Intensität	1	0,70	0,47
y^2 [10 ³ pm ²] ^c	0,20	0,17	0,11
Intensität	1	0,85	0,55
z^2 [10 ³ pm ²] ^c	5,23	4,31	3,62
Intensität	1	0,82	0,69
xy [10 ³ pm ²] ^c	0,54	0,41	0,28
Intensität	1	0,76	0,52
xz [10 ³ pm ²] ^c	2,76	2,09	1,57
Intensität	1	0,75	0,57
yz [10 ³ pm ²] ^c	1,02	0,85	0,64
Intensität	1	0,83	0,63

^{a, b, c} siehe Tabelle 5a

Die meridionale (nicht benachbarte) Struktur der OH-Gruppen der Periodat-Baueinheit (H₃IO₆²⁻-Ionen) wurde von Zhang et al. [28] beschrieben, wobei zwischen zwei Arten von Wasserstoffbrücken unterschieden werden kann: Zum einen Wasserstoffbrücken, an denen das Wasserstoffatom der IOH-Gruppe beteiligt ist und zum anderen Wasserstoffbrücken, bei denen das Sauerstoffatom der Periodatbaueinheit (IO- und IOH-Gruppe) als Akzeptor fungiert. Aufgrund des komplexen Strukturaufbaus wird sie hier erneut in Abbildung 4 wiedergeben. Die zu den entsprechenden IO- bzw. IOH-Gruppen gehörigen berechneten Ramanstreuintensitäten sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

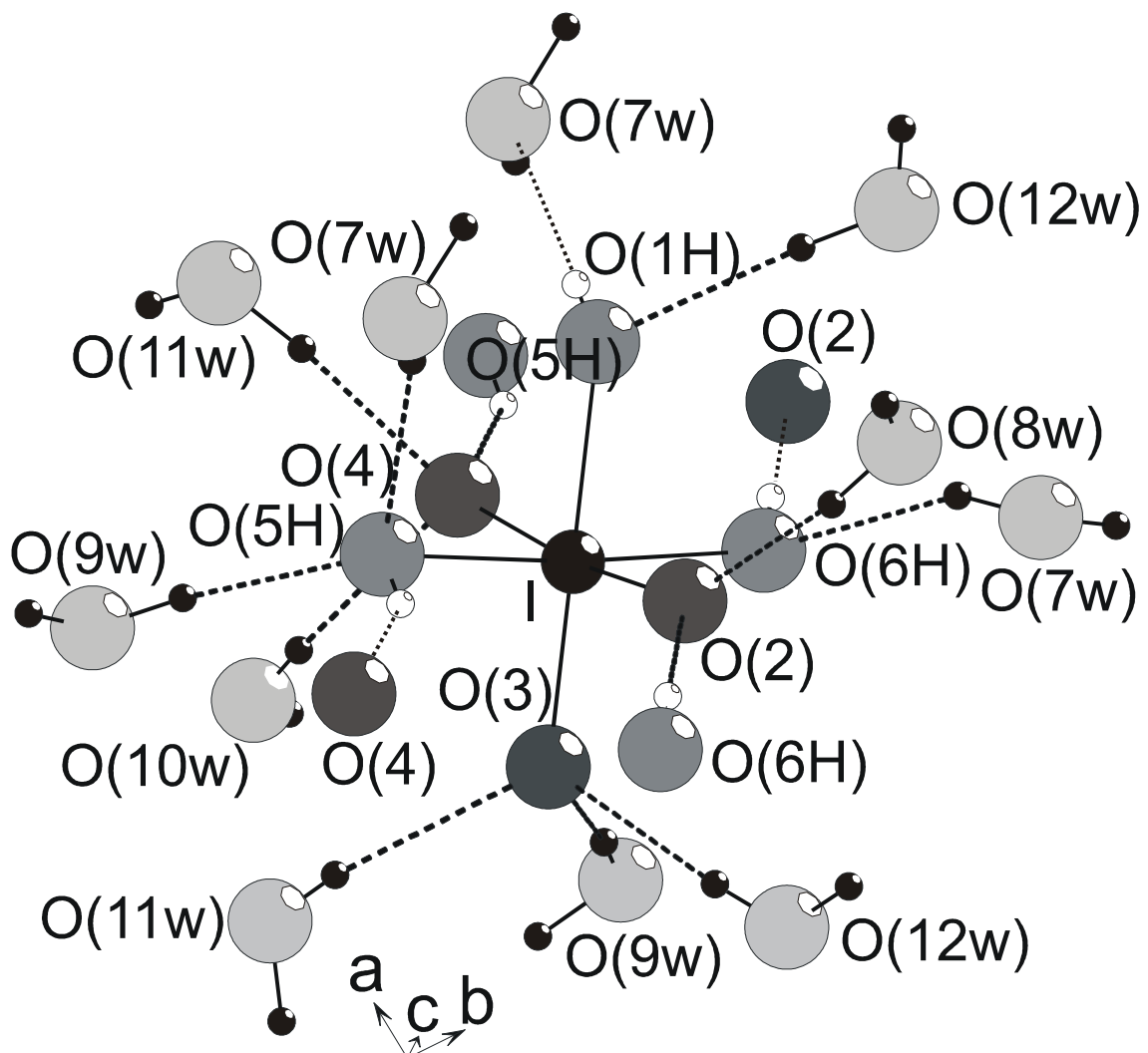


Abb. 4 Strukturausschnitt der H₃IO₆²⁻-Ionen; ···: Wasserstoffbrücken der IOH-Wasserstoffatome, ---: Wasserstoffbrücken der IO-Periodat-sauerstoffatome als Akzeptor.

Tab. 7 Vektorkomponenten intramolekularer IO-Bindungen der Periodatmoleküle ((I1)-(O2-O4) bzw. (I1)-(O1H) und (I1)(O5H-O6H)) bezüglich der Kristallachsen von NiH₃IO₆·6H₂O und berechnete Raman-Streuintensitäten der IO- bzw. der IOH-Streckschwingungen durch Abbildung der IO-Bindung auf die Kristallachsen.

Parameter	I(1)-O(2)	I(1)-O(3)	I(1)-O(4)	I(1)-O(1H)	I(1)-O(5H)	I(1)-O(6H)
x_f^a	0,0472	0,1557	0,0729	0,1695	0,1157	0,0997
x [pm] ^b	44,52	146,85	68,76	159,87	109,12	94,03
y_f^a	0,1168	0,1075	0,1064	0,1157	0,1068	0,1155
y [pm] ^b	114,64	105,51	104,43	113,56	104,82	113,36
z_f^a	0,2626	0,0625	0,2658	0,059	0,2279	0,2306
z [pm] ^b	135,69	32,29	137,34	30,49	117,76	119,15
x^2 [10 ³ pm ²] ^c	1,98	21,56	4,73	25,56	11,91	8,84
Intensität	0,08	0,84	0,19	1	0,47	0,35
y^2 [10 ³ pm ²] ^c	13,14	11,13	10,91	12,90	10,99	12,85
Intensität	1	0,85	0,83	0,98	0,84	0,98
z^2 [10 ³ pm ²] ^c	18,41	1,04	18,86	0,93	13,87	14,20
Intensität	0,98	0,06	1	0,05	0,74	0,75
xy [10 ³ pm ²] ^c	5,10	15,49	7,18	18,15	11,44	10,66
Intensität	0,28	0,85	0,40	1	0,63	0,59
xz [10 ³ pm ²] ^c	6,04	4,74	9,44	4,87	12,85	11,20
Intensität	0,47	0,37	0,73	0,37	1	0,87
yz [10 ³ pm ²] ^c	15,56	3,41	14,34	3,46	12,34	13,51
Intensität	1	0,22	0,92	0,22	0,79	0,87

^{a, b, c} siehe Tabelle 5a

3.5 Ergebnisse der Raman-Einkristallmessungen von NiH₃IO₆·6H₂O

Die ohne Polarisation des Streu- und Erregerlichtes aufgenommenen Raum- und Tieftemperaturspektren eines polykristallinen Präparates von NiH₃IO₆·6H₂O finden sich in Abbildung 5. Die Raman-Einkristallmessungen wurden mit zwei verschiedenen Kristallen und unterschiedlichen Messgeometrien $v(ij)w$ für jedes (ij)-Spektrum durchgeführt, wobei zur Beschreibung der Messgeometrie, d.h. der Kristall- und Polarisationsfilter-Orientierung, die Notation von Porto (Damen et al.) [23] verwendet wurde. Die für verschiedene Polarisationsrichtungen erhaltenen Raman-Einkristall-Spektren des OH-Streckschwingungs-Bereiches sind in Abbildung 6 für die Rasse A' und für die Rasse A'' in den Abbildungen 7 und 8 dargestellt, solche des IO-Streckschwingungs-Bereiches und der Region von Librationen und Translationen in Abbildung 9 (Rasse A') bzw. 10 und 11 (Rasse A'').

Die große Zahl von Schwingungsbanden, insbesondere im Bereich der Gitterschwingungen (siehe Abb. 5), ist auf die niedrige Symmetrie der Raumgruppe und die große Zahl von Atomen in der primitiven Einheitszelle zurückzuführen. Die Ramanspektren von NiH₃IO₆·6H₂O lassen sich im Wesentlichen in drei Schwingungsbereiche einteilen:

I. OH-Streckschwingungen

Im Bereich der Streckschwingungen der Wassermoleküle tritt im Raumtemperaturspektrum des polykristallinen Präparates eine Bande auf, welche sehr breit ist und deren Maximum bei 3315 cm⁻¹ liegt. Bei Temperaturerniedrigung sieht man insgesamt sieben Banden, die sich über einen Bereich von 470 cm⁻¹ erstrecken.

II. Innere Schwingungen der Periodat-Ionen

In den Pulverspektren beobachtet man im Bereich von 1300 – 1050 cm⁻¹ die IOH-Deformationsschwingungen und im Bereich von 800 - 450 cm⁻¹ die IO-Streckschwingungen der Periodat-Ionen.

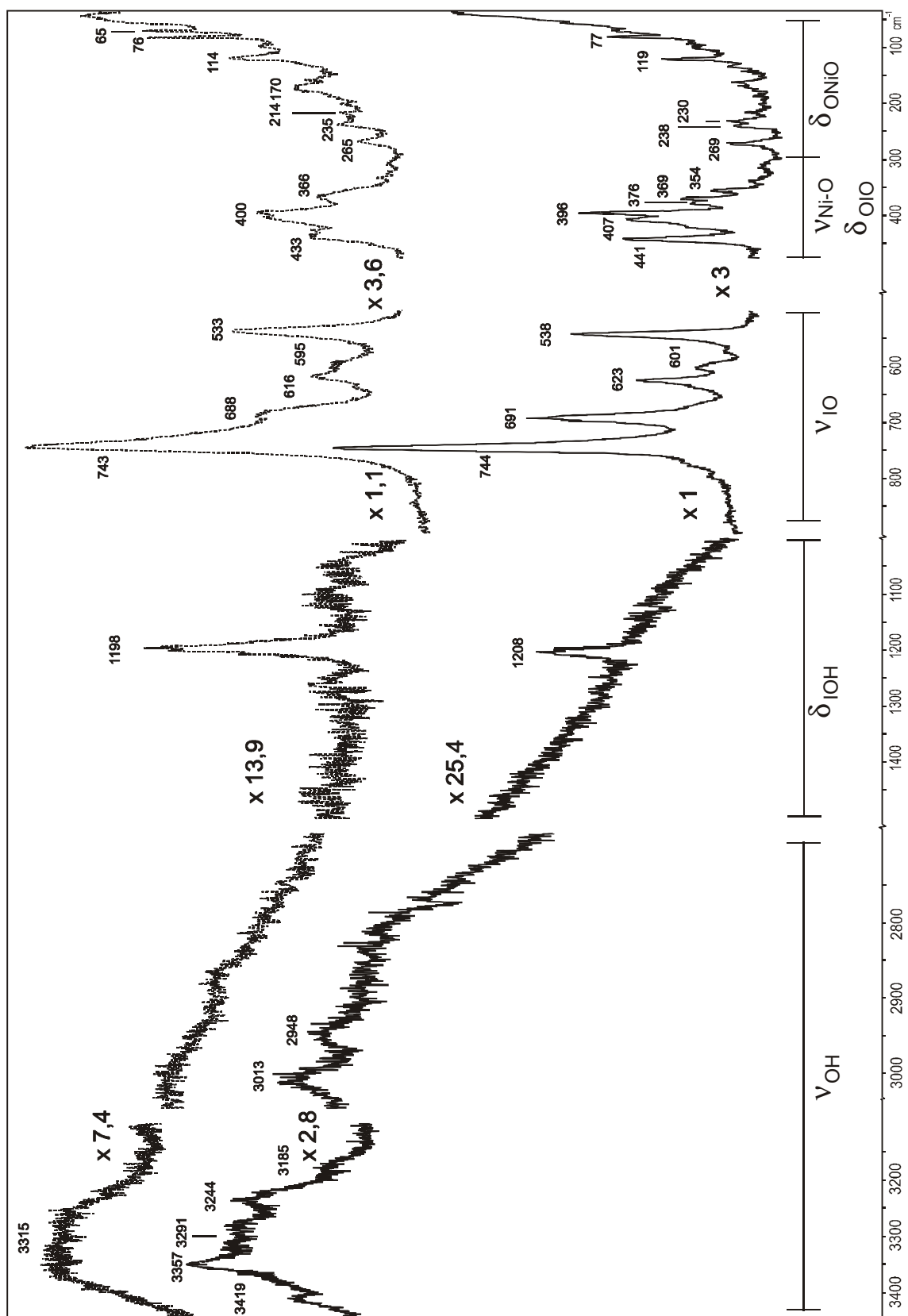


Abb. 5 Raman-Spektren von polykristallinem $\text{NiH}_3\text{IO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (···: 293 K, —: 95 K).

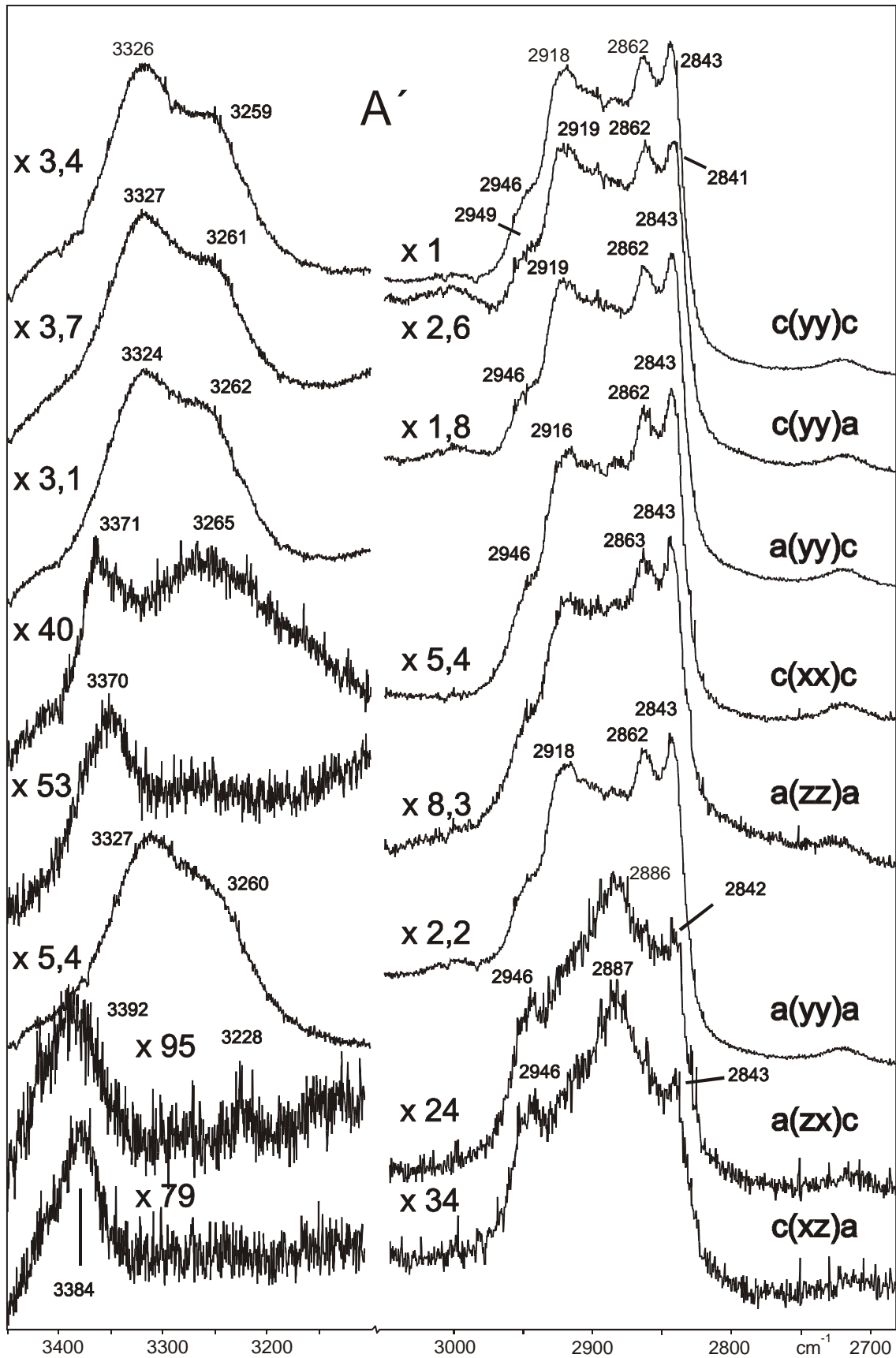


Abb. 6 Einkristall-Raman-Spektren von NiH₃IO₆·6H₂O im Bereich der OH-Streckschwingungen.

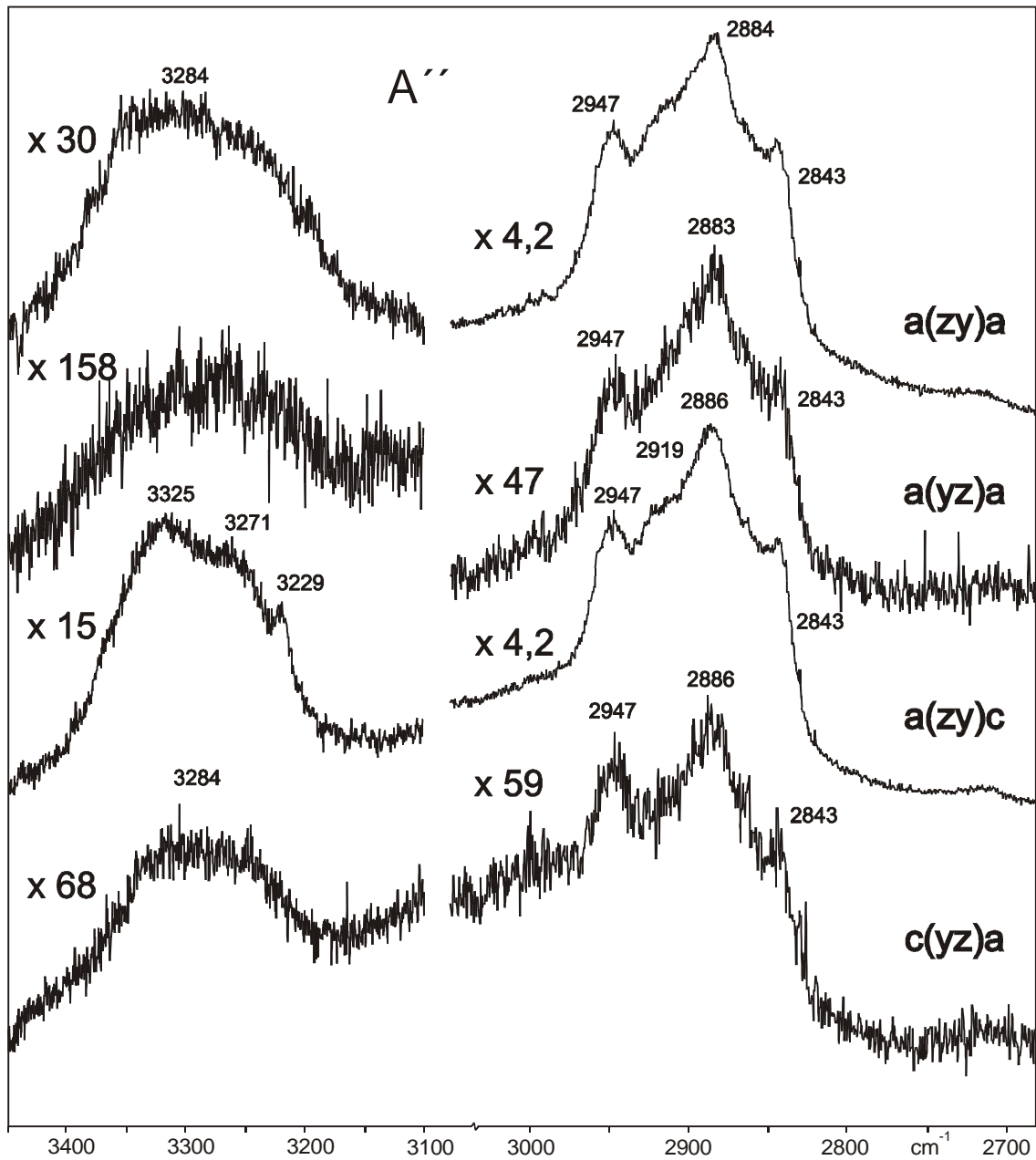


Abb. 7 Einkristall-Raman-Spektren von $\text{NiH}_3\text{IO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Bereich der OH-Streckschwingungen.

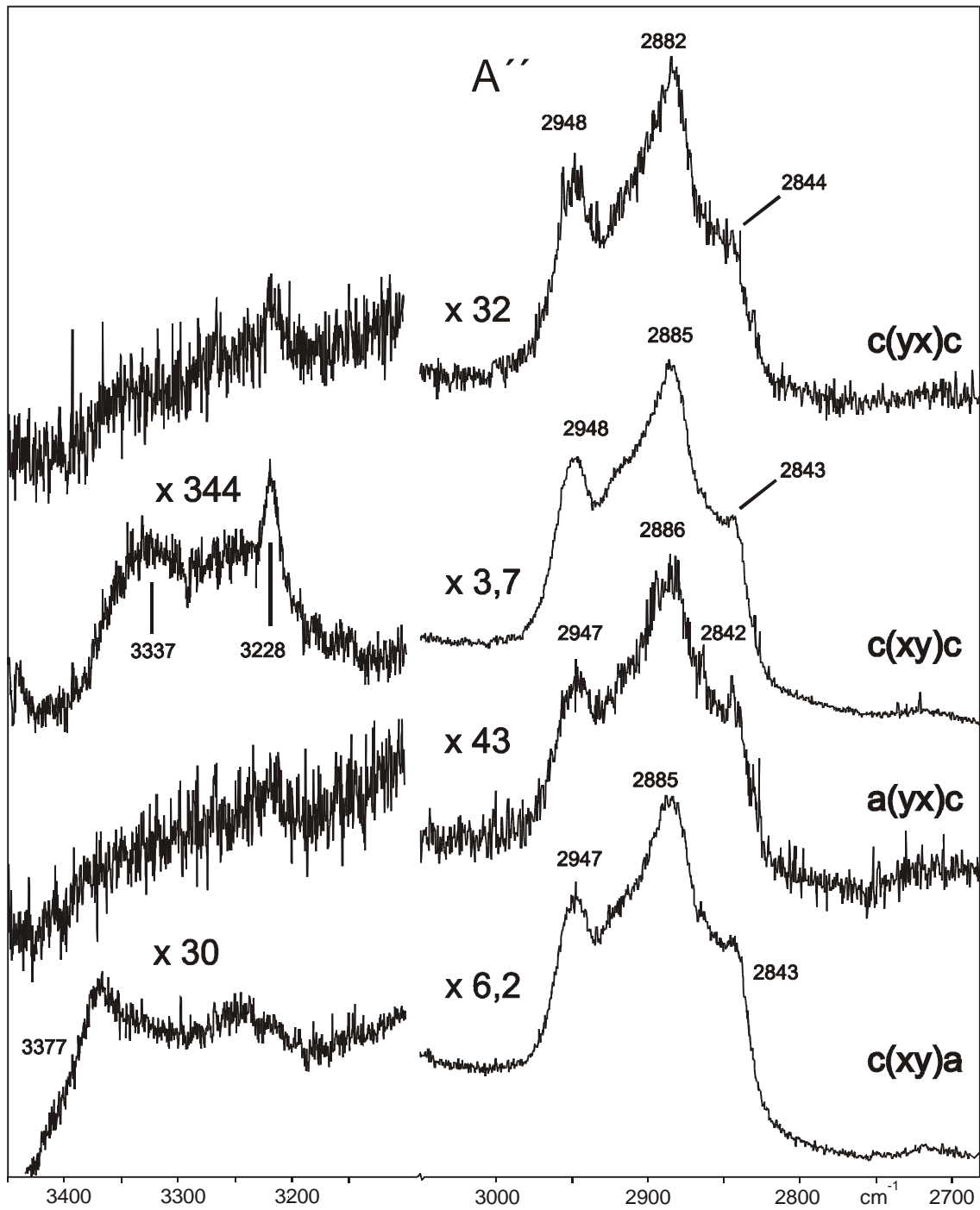


Abb. 8 Einkristall-Raman-Spektren von $\text{NiH}_3\text{IO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Bereich der OH-Streckschwingungen.

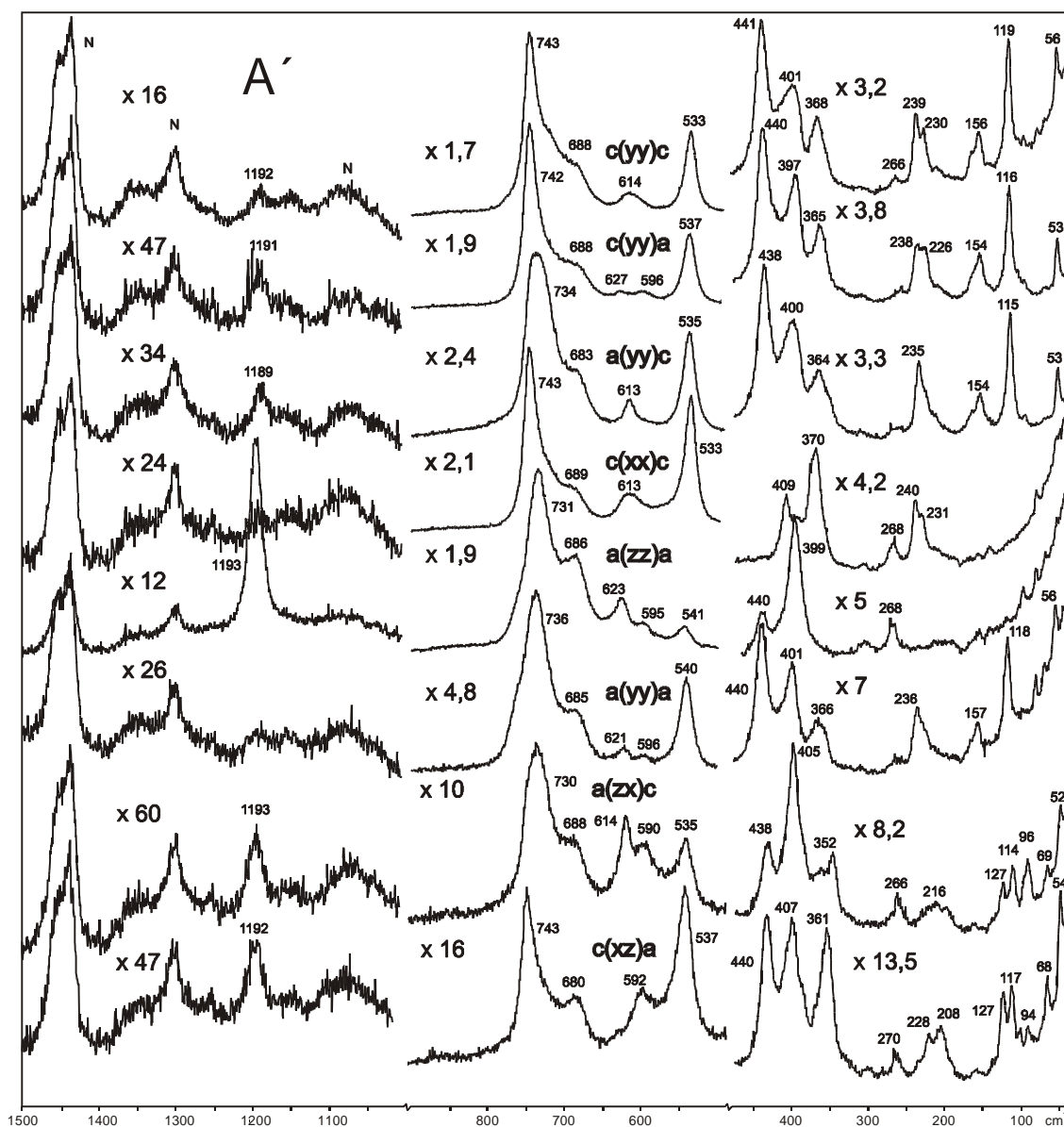


Abb. 9 Einkristall-Raman-Spektren von NiH₃IO₆·6H₂O im IO-Streck-Schwingungs-Bereich und der Region von Librationen und Translationen.

III. Bereich der Wasser-Librationen und der Translations- bzw. Gitterschwingungen

Im Bereich von 450 – 300 cm⁻¹ finden sich die Ni-O-Streckschwingungen und im Bereich von 300 – 200 cm⁻¹ die O-Ni-O-Deformationsschwingungen der [Ni(H₂O)₆]²⁺-Ionen. Die O-I-O-Deformationsschwingungen beobachtet man in der Region von 450 – 350 cm⁻¹. Aufgrund der relativ geringen Ramanstreuintensität werden in den Spektren keine Librationen von Kristallwassermolekülen beobachtet. Unterhalb von 200 cm⁻¹ liegen die Translations- bzw. Gitterschwingungen.

3.6 Diskussion

Wasserstoffbrücken

Bei den Wasserstoffbrücken sind solche Brücken zu unterscheiden, welche von den sechs Kristallwassermolekülen bzw. den zwölf unterschiedlichen OH-Gruppen ausgehen und solche, bei denen die Wasserstoffatome der drei IOH-Gruppen der H₃IO₆²⁻-Ionen beteiligt sind. Je nach Bindungspartner, d.h. ob Kristallwassermoleküle oder Periodat-Ionen als Wasserstoffbrücken-Donor bzw. -Akzeptor fungieren, variiert die Stärke der gebildeten Brücke und daher erstreckt sich der Spektralbereich der OH-Streckschwingungen der Periodat-Ionen und der Kristallwassermoleküle über einen sehr großen Bereich (3500 – 2800 cm⁻¹).

Zhang et al. [28] gingen davon aus, dass teils gestreckte und teils gewinkelte Wasserstoffbrücken, wie in Abb. 12 für die verzerrte oktaedrische Teilstruktur der [Ni(H₂O)₆]²⁺-Ionen dargestellt wird, vorliegen. Aufgrund der Tatsache, dass die genauen Wasserstoffpositionen nicht bekannt sind, konnten bisher nur Zuordnungsvorschläge vorgenommen werden. Mittels der polarisierten Raman-Einkristal-Spektren soll nun versucht werden, diese Vorschläge zu festigen oder zu widerlegen.

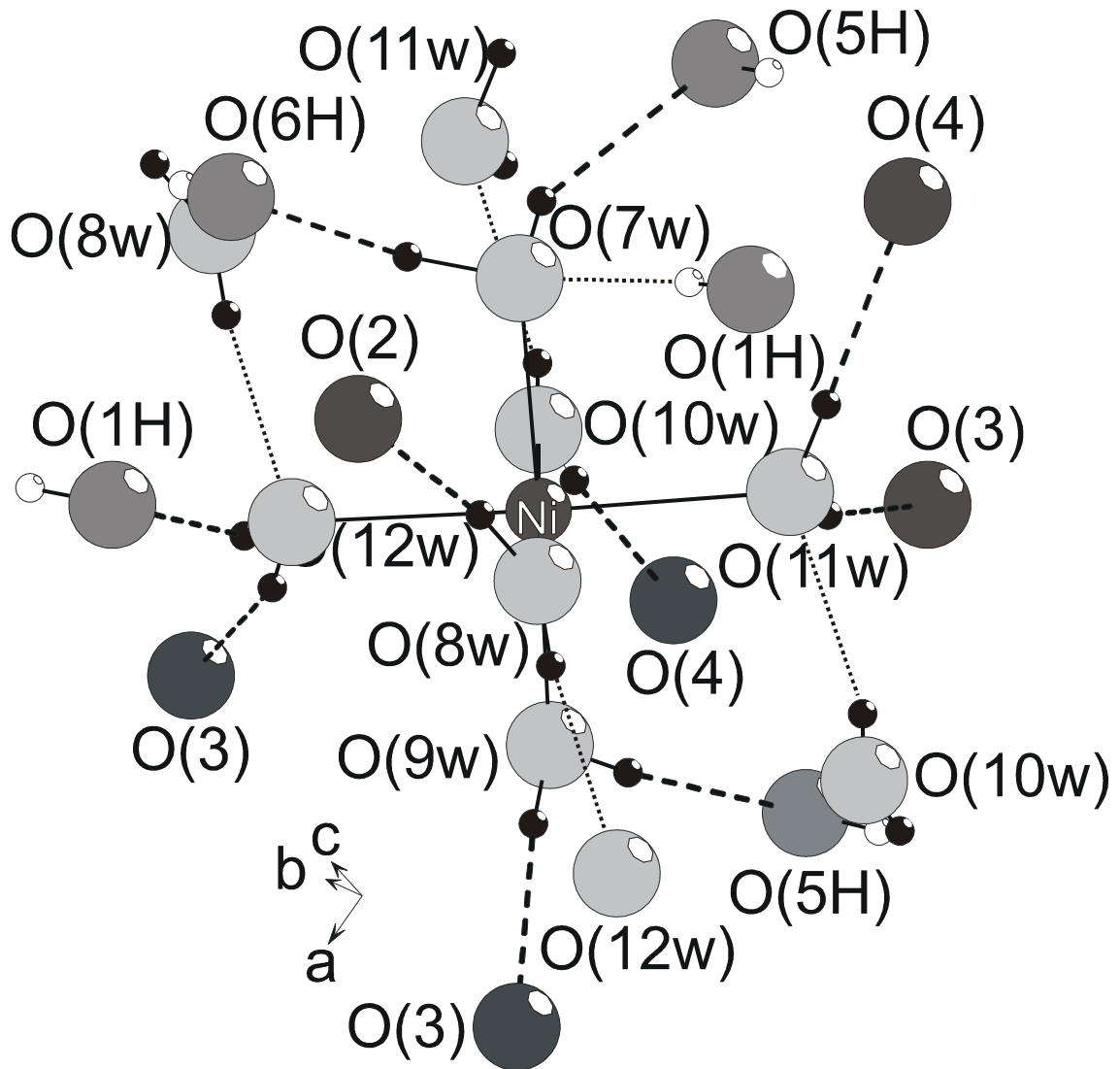


Abb. 12 Strukturausschnitt der $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ionen ; ---: Wasserstoffbrücken der Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle, ···: Wasserstoffbrücken mit Wasser-Sauerstoffatomen als Akzeptor.

In Tabelle 8 sind zum einen die Zuordnungsvorschläge von Zhang et al. [28] wiedergegeben und zum anderen die eigenen Messwerte der beobachteten Banden (EK; Einkristall-Messungen). Anhand dieser Tabelle sollen die polarisierten Raman-Einkristallspektren untersucht werden.

Tab. 8 Zuordnungsvorschlag der OH-Streckschwingungen von NiH₃IO₆·6H₂O (entsprechende Wasserstoffbrücken sind den Abb. 4 und 12 zu entnehmen, ν_{OD} (cm⁻¹), Verhältnis ν_{OH}/ν_{OD} bei Zhang et al. [28]; EK entspricht eigener Einkristallmessung).

ν_{OH} (cm ⁻¹ , 90K, 90 % D) [28]	ν_{OH} (cm ⁻¹ , 295K, 0 % D, EK)	$d_{O...O}$ (pm) [28]	Zuordnung
3486		302,6	IO(1H)-H(1)...7w
3445		286,6	O7w-H7w2...OH(5)
3405		282,4	O10w-H10w2...11w
3382	3390	281,8	O12w-H12w1...OH(1)
3362	3370	281,2	O9w-H9w2...O(3)
3331	3325	279,2	O8w-H8w2...12w
3299	3261	278,8	O7w-H7w1...OH(6)
3242	3228	278,4	O11w-H11w2...O(4)
3191		277,3	O9w-H9w1...OH(5)
3129		274,0	O11w-H11w1...O(3)
3056		273,8	O12w-H12w2...O(3)
2957	2946	270,5	O10w-H10w1...O(4)
2931	2919	263,3	O8w-H8w1...O(2)
2874	2885/2862	264,0	IO(6H)-H(6)...O(2)
2855	2843	262,7	IO(5H)-H(5)...O(4)

Die Bande bei 2843 cm⁻¹ wurde von Zhang et al. [28] der Wasserstoffbrücke von IO(5H)-H(5)...O(4) zugeordnet. Entsprechend der berechneten relativen Ramanstreuintensitäten (siehe Tab. 5) müsste diese Bande bei allen Messgeometrien sichtbar sein, und dies ist auch in den entsprechenden Spektren der Rasse A' und A'' (siehe Abb. 6-8) zu beobachten. Auch das Temperatur-Verhalten bestätigt dies: Nach Lutz [39] unterliegen lineare Brücken bei Erniedrigung der Temperatur einem Rotshift (Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen), wohingegen gewinkelte bzw. gebogene Brücken einen Blaushift (Verschiebung zu höheren Wellenzahlen) erfahren. Die oben erwähnte Brücke besitzt einen Winkel zwischen O(5H)-H5-O(4) von 152° und wird durch Senkung der Temperatur zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dem Zuordnungsvorschlag von

Zhang et al. [28] kann somit zugestimmt werden. Ähnliches gilt für die Banden bei 2919 und 2946 cm⁻¹. Sowohl die berechneten relativen Raman-Intensitäten in Tab 5a und 5b als auch die beobachteten Banden in der Messgeometrie (yy)- für die erste Bande bzw. in der (yy)- und der (xy)-Messgeometrie für die zweite Bande, bestätigen die Zuordnung der Wasserstoffbrücken O8w-H8w1...O(2) und O10w-H10w1...O(4).

Die relativen Ramanstreuintensitäten der Banden bei 3228 und 3261 cm⁻¹ sollten im ersten Fall in der (xx)- und (xy)- bzw. in der (xz)-Messgeometrie am größten sein und im zweiten Fall in der (xx)- und der (yy)-Messgeometrie. Im ersten Fall können die durchgeführten Raman-Experimente und die berechneten Intensitäten die Zuordnung zu den Brücke O11w-H11w2...O(4) bestätigen. Im zweiten Fall liegt keine Bande, sondern eher eine breite Schulter vor und daher kann ihr keine exakte Wellenzahl zugeordnet werden. Der Winkel zwischen O7w-H7w1-OH(6) beträgt 151° und die Bande erfährt bei Temperaturerniedrigung einen Blaushift. Die Schulter wird auch nur in den oben genannten Messgeometrien beobachtet, so dass der Zuordnung zur Brücke O7w-H7w1...OH(6) zugestimmt werden kann.

Ebenso kann mit der Bande bei 3370 cm⁻¹ verfahren werden, deren Zuordnung zur Brücke O9w-H9w2...O(3) bestätigt werden kann.

Trotz polarisierter Raman-Experimente mit allen möglichen Messgeometrien können nicht alle vorgeschlagenen Wasserstoffbrücken eindeutig identifiziert werden. Probleme gibt es bei den Banden bei 3390, 3325 und 2885/2862 cm⁻¹. Dort stimmen die relativen Ramanstreuintensitäten nicht mit den beobachteten Banden in den entsprechenden Spektren überein. Ob es sich bei den Banden bei 2885/2862 cm⁻¹ um zwei, oder um nur eine Bande handelt, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. In den (xy)-, (xz)- und (yz)-Messgeometrien besitzt die Bande bei 2885 cm⁻¹ die größte Intensität. Daher kann ihre Wellenzahl gut bestimmt werden, wohingegen sich die Bande bei 2862 cm⁻¹ bei den (xx)-, (yy)- und (zz)-Messgeometrien auf einem Wellenberg befindet. Geht man davon aus, dass es sich bei diesen beiden Banden um eine einzige Bande handelt und man sie der Wasserstoffbrücke IO(6H)-H(6)...O(2) zuordnen würde, dann müsste sie in allen Messgeometrien zu beobachten sein. Dies ist auch der Fall und daher kann der Zuordnung zur Wasserstoffbrücke IO(6H)-H(6)...O(2) bedingt zugestimmt werden, allerdings ohne Angabe einer genauen Wellenzahl.

Innere Schwingungen der Periodat-Ionen

Die verzerrt oktaedrischen Periodat-Ionen besitzen C₁-Lagesymmetrie mit je drei IO- und drei IOH-Baueinheiten. Demzufolge müssten IO- bzw. IOH-Streckschwingungen und IOH-Deformationsschwingungen zu beobachten sein. Eine Zuordnung der beobachteten Schwingungen ist in Tabelle 9 wiedergegeben.

Tab. 9 Zuordnungsvorschlag der IO- bzw. IOH-Streckschwingungen und IOH-Deformationsschwingungen von NiH₃IO₆·6H₂O (entsprechende Baueinheiten siehe Abb. 4).

Raman (cm ⁻¹ , 295 K)	Zuordnung
1192	δ _{IOH(6)}
743	ν _{IO(3)}
688	ν _{O(4)IO(2) sym}
623	ν _{IOH(1)}
614	ν _{IOH(5)}
595	ν _{IOH(6)}
536	ν _{I(OH)2 sym ?}

Aufgrund der Tatsache, dass die Abstände der drei kristallographisch unterschiedlichen IO(2 – 4)-Baueinheiten sehr dicht beieinander liegen (I-O(2) 181,5 pm, I-O(3) 182,4 pm und I-O(4) 183,2 pm), sind sie kein Unterscheidungskriterium zur Bandenzuordnung. Auffallend in der Struktur ist allerdings, dass eine T-förmige Anordnung der IO(2-4)-Baueinheit vorliegt. Der Winkel O(4)-I-O(2) ist annähernd linear (172°). Zhang et al. [28] haben in den polykristallinen Spektren insgesamt drei Banden beobachtet: Eine Bande bei 762 cm⁻¹ (IR, 295 K) und eine bei 714 cm⁻¹ (Raman, 295 K), welche der antisymmetrischen bzw. symmetrischen ν_{IO2}-Streckschwingung zugeordnet wurde, und eine Bande bei 742 cm⁻¹ (Raman, 295 K), die der reinen ν_{IO(3)}-Streckschwingung entspricht. Beide ramanaktiven Schwingungen, die symmetrische und die reine IO(3)-Streckschwingung konnten sowohl in den vorliegenden Pulverspektren (Abb. 5) als auch in den Spektren der polarisierten Einkristallspektren (Abb. 9-11) reproduziert werden. Allerdings liegt keine saubere Trennung der beiden Schwingungen vor, da keine Bindung, weder die I-O(3)- noch die O(4)-I-O(2)-Bindung, genau auf einer kristallographischen Achse liegt (siehe Abb. 2). Wie aus Tabelle 7 erkennbar ist, müssten in der (yy)-

Messgeometrie alle drei Bindungen I-(O(2-4)) eine große Intensität haben, allerdings hilft dies nicht bei der Zuordnung. In den weiteren Messanordnungen kann man allerdings feststellen, dass die Bindung I-O(3) ihre größten Intensitäten in der (xx)- und in der (xy)-Messgeometrie haben sollte. In der (xx)-Messgeometrie besitzt die Bande bei 743 cm⁻¹ ihre kleinste Halbwertsbreite und in der (xy)-Messgeometrie findet man sie, zwar mit geringer Intensität, aber alleine ohne Schulter wieder. Die Bindungen I-O(2) und I-O(4) haben nach den berechneten relativen Ramanstreuintensitäten ihre größte Intensität neben der (yy)-Messgeometrie noch in der (zz)- und in der (yz)-Anordnung. Ihre relative Intensität zur Bande bei 743 cm⁻¹ ist zwar kleiner, aber in den entsprechenden Messanordnungen ist ihr Einfluss auf die Lage der Bande bei 743 cm⁻¹ am größten. Sie verschiebt das Bandenmaximum um 12 cm⁻¹ zu kleineren Wellenzahlen. Aus diesen Gründen kann der Zuordnung zu den Streckschwingungen $\nu_{\text{IO}(3)}$ und $\nu_{\text{O}(4)\text{IO}(2)}$ sym zugestimmt werden.

Analog dazu könnte man die ν_{IOH} -Streckschwingungen interpretieren, allerdings sind die I-O(H)-Abstände nicht mehr gleich, sondern signifikant unterschiedlich (I-O(1H) 197,2 pm, I-O(1H) 195,1 pm und I-O(6H) 192,4 pm). In den polarisierten Ramaneinkristall-Spektren sind auch drei Banden bei 623, 614 und 595 cm⁻¹ zu beobachten. Daher könnten diese Banden den drei unterschiedlichen ν_{IOH} -Streckschwingungen zugeordnet werden (siehe Tab. 9).

Allerdings beobachtet man noch eine weitere Bande bei 536 cm⁻¹ (Raman, 537 cm⁻¹, 90 K, [1]) welche von Zhang et al. als symmetrische $\nu_{\text{I}(\text{OH})_2}$ -Schwingung interpretiert wurde. Diese Zuordnung kann aber nach der obigen Argumentation nicht richtig sein.

Die entsprechenden Banden, welche mit N gekennzeichnet sind, stammen vom verwendeten Nujol-Öl.

Translations- bzw. Gitterschwingungen

Im Bereich von 450 – 300 cm⁻¹ finden sich die Ni-O-Streckschwingungen und die O-I-O-Deformationsschwingungen. In den polarisierten Einkristallspektren finden sich in dieser Region genau fünf Banden. In Tabelle 10 sind die beobachteten Banden mit den jeweiligen Messgeometrie aufgeführt.

Tab. 10 Ramanbanden (cm⁻¹, 293 K) von NiH₃IO₆·6H₂O Einkristallen bei unterschiedlichen Messgeometrien in der Region < 440 cm⁻¹ (siehe Abb. 9-11).

Messgeometrie	368 cm ⁻¹	400 cm ⁻¹	409 cm ⁻¹	416 cm ⁻¹	440 cm ⁻¹
xx	✓		✓		
yy	✓	✓			✓
zz		✓			✓
xy	(✓)			✓	(✓)
xz	✓		✓		✓
yz	(✓)	✓			✓
Zuordnung				v Ni-O	

Dabei fällt auf, dass die Bande bei 416 cm⁻¹ nur bei einer einzigen Messgeometrie gemessen werden konnte. Abbildung 3 zeigt die Orientierungen des [Ni(H₂O)₆]²⁺-Oktaeder bezogen auf die Kristallachsen, wobei die Beschriftung der Atome stark vereinfacht dargestellt ist. Die einzige Bindung, welche in der Ebene bc liegt und daher besonders gut in der (xy)-Messgeometrie angeregt werden kann, ist die O(8w)-Ni-O(10w)-Bindung. Damit kann die Bande bei 416 cm⁻¹ eigentlich nur eine Ni-O-Streckschwingung sein. Allerdings kann nicht festgestellt werden, ob es sich dabei um eine Ni-O(8w)- oder um eine Ni-O(10w)-Streckschwingung handelt. Eine weitere Zuordnung der restlichen Ni-O-Streckschwingungen und der IO₆-Deformationsschwingungen ist nicht möglich.

Im Bereich von 300 – 200 cm⁻¹ sind die O-Ni-O-Deformationsschwingungen der [Ni(H₂O)₆]²⁺-Ionen zu finden.

Trotz der Ergebnisse aus den polarisierten Einkristallmessungen ist eine eindeutige Interpretation der beobachteten Banden in der Region der Translationen nicht möglich.

4 Raman-Einkristall-Untersuchungen an Nickeliodat-dihydrat, Ni(IO₃)₂·2H₂O

4.1 Einleitung

Im System der Iodhydrate existiert eine Vielzahl von Verbindungen, welche schon oft sowohl röntgenographisch als auch schwingungsspektroskopisch im Mittelpunkt der Forschung standen. Die Einkristallstruktur von Nickeliodat-dihydrat konnte schon 1972 [40–41] bestimmt werden. Erste schwingungsspektroskopische Untersuchungen wurden von Lange [42] an polykristallinen Präparaten durchgeführt und dann später durch Pracht [43] vervollständigt. Allerdings blieben einige Fragen gerade bezüglich der Stärke der Wasserstoffbrücken und der intramolekularen Kopplungen sowohl der Kristallwassermoleküle als auch der Iodatmoleküle offen. Daher wurden zur Klärung dieser Fragen Raman-Einkristallmessungen mit polarisiertem Licht an undeuterten und teildeuterten Präparaten durchgeführt und die von Mikenda [44] und Lutz et al. [45] entwickelten empirischen Korrelationen zur Berechnung der O-H(D)···O-Abstände herangezogen (siehe Anhang 2). Mithilfe des „oriented-gas“-Modells konnten aus den Neutronen-Einkristalldaten [46] die theoretischen Ramanintensitäten der entkoppelten OD-Streckschwingungen matrixisolierter HDO-Moleküle sowie der intramolekular gekoppelten Streckschwingungen der H₂O-Moleküle und Iodat-Ionen berechnet werden. Die Resultate wurden den experimentellen Intensitäten aus den Raman-Einkristallmessungen gegenübergestellt und diskutiert.

Da die nachfolgend aufgeführte Publikation [47] wegen Wahrung der Priorität vorab veröffentlicht worden ist und im wesentlichen aus eigenen Ergebnissen besteht, wird diese hier vollständig wiedergegeben. Wie in der Publikation erwähnt, werden anschließend die nicht veröffentlichten restlichen Spektren wiedergegeben und unter den oben angegebenen Gesichtspunkten diskutiert.

4.2 Single-Crystal Raman Studies on Nickel Iodate Dihydrate, Ni(IO₃)₂·2H₂O

Single-crystal Raman spectra in the range of 4000 – 35 cm⁻¹ as well as the results of group theoretical treatment including Cartesian symmetry coordinates of nickel iodate dihydrate Ni(IO₃)₂·2H₂O (space group *Pbca*, *Z* = 4) are presented and discussed with respect to the strength of the HO–H···OIO₃ hydrogen bonds and the extent of intramolecular (intraionic) coupling of the stretching vibrations of both the hydrate H₂O molecules and the iodate IO₃⁻ ions. The energies and relative intensities of the IO stretching modes in the various species of the unit-cell group *D*_{2h} reveal that the iodate ions of the title compound behave like possessing pseudo *C*_{2v} site symmetry with a at least partly uncoupled IO stretch due to the significantly shortest (175.5 pm) IO arm and a symmetric (**n_s**) and an antisymmetric stretching vibration (**n_{as}**) due to the remaining IO₂ group (*r*_{I-O}: 184.2 and 186.0 pm). The respective site-group modes range as **n_{3a}** ↔ **n_{IO(1)}** (mean value of the respective unit-cell group modes: 804 cm⁻¹) > **n₁** ↔ **n_s** (772 cm⁻¹) > **n_{3b}** ↔ **n_{as}** (744 cm⁻¹) (**n₁** and **n₃** as for distorted *C*_{3v} IO₃⁻ ions). For the IO₃⁻ bending modes (430 - 300 cm⁻¹) and the lattice modes below 300 cm⁻¹ the true vibrational modes are not known. The normally used assignment to a symmetric (**n₂**) and an asymmetric bending vibration (**n₄**) as for *C*_{3v} IO₃⁻ ions is at least questionable. The hydrogen-bond distances calculated from the wavenumbers of the OD stretching modes of matrix isolated HDO molecules do not fully agree with the data of a neutron diffraction study performed in 1972.

Introduction

The site symmetry of IO₃⁻ ions in crystalline solids is mostly < C_{3v}, i. e. C_{2v}, C_s or C₁. Hence, iodates with undistorted iodate ions (C_{3v}) are very scarce [48]. In the case of C_{3v} IO₃⁻ ions, the sequence of the two coupled IO stretching vibrations is like **n**₁ (symmetric stretching mode) > **n**₃ (asymmetric one) in contrast to the related chlorates and bromates with the opposite order **n**₁ < **n**₃ [49-52]. In the case of distorted IO₃⁻ ions, however, degeneracy of **n**₃ is lifted and, hence, three IO site group modes, viz. **n**₁, **n**_{3a}, and **n**_{3b}, are observed [50, 53-55]. In the case of very largely distorted iodate ions, the intraionic coupling of the three IO stretching modes is reduced to the point of existing uncoupled IO stretches [54] as established by single-crystal Raman experiments on matrix isolated IO₃⁻ ions [56].

Single-crystal measurements are the only experimental technique of classifying the bands observed in infrared and Raman spectra of crystalline solid material in more detail [57-60]. Thus, the observed bands can be classified with respect to their symmetry [57, 59, 60], for instance, to the species of the respective modes. In addition, the orientation of the groups of interest in the crystal structure as well as the assignment of the observed bands to crystallographic different but chemical equal entities can be elucidated. Both is established by using the oriented gas model [56, 61-63]. Thus, the site-group XO stretching vibrations of various halates have been assigned to the three XO groups of the respective XO₃⁻ ions. In the case of solid hydrates, this technique enables the OH and OD stretches to be assigned to the various hydrate (H,D)₂O hydrogen atoms of the structure [62, 64-66], even if the generally used **n**_{O(H,D)} vs. *r*_{(H,D)...O} correlation curves [44] fail.

Whereas for single-crystal infrared studies, however, relative large crystals with at least 5 x 5 mm in diameter are essential, for the respective Raman experiments crystals with < 0.1 mm in diameter are sufficient in favourable cases [58]. However, there are some conditions which facilitate or complicate Raman single-crystal studies. Thus, in the case of orthogonal crystal metrics (cub., hex., tetr., and o-rh.) and crystals with {100} faces, such experiments can easily be performed without arduous identification of the optic axes and special preparation, i. e. cutting, of the crystals [56-58].

In order to elucidate the nature of the IO stretching modes of solid iodates in more detail we performed single-crystal Raman experiments on Ni(IO₃)₂·2H₂O because after the conditions given above this compound is highly suitable for single-crystal studies [67]. Thus, Ni(IO₃)₂·2H₂O crystallizes in the orthorhombic space group *Pbca*-*D*_{2h}¹⁵ (*Z* = 4) [41]. Single crystals with {100} faces can be easily grown [68]. Structure data (see Fig. 1) are available from both X-ray and neutron diffraction structure determinations [40, 41, 46]. Infrared and Raman spectra of polycrystalline samples of the title compound [43, 69] resemble those of other solid iodates with IO₃⁻ site symmetries < *C*_{3v}, viz. displaying an apparently very strong symmetric IO stretching mode *n*₁ and two asymmetric ones *n*_{3a} and *n*_{3b} with the order *n*_{3a} > *n*₁ > *n*_{3b} [50, 53, 54].

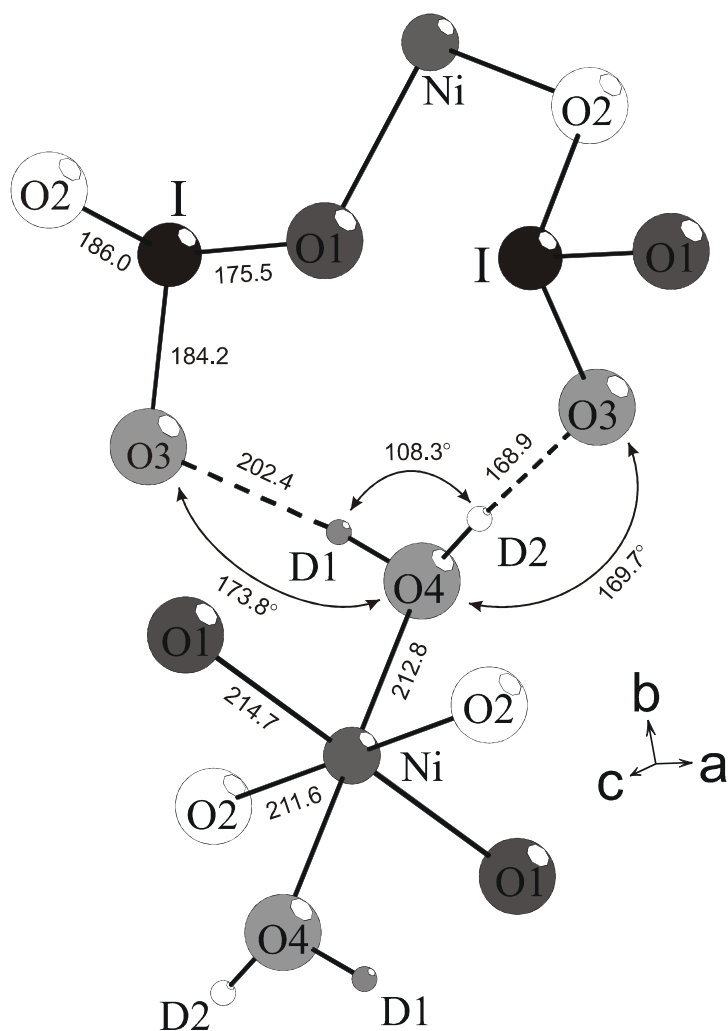


Fig. 1 Part of the crystal structure of Ni(IO₃)₂·2H₂O [40,41] (.....: hydrogen bonds, figures: distances (pm) and angles (°) [46]).

Experimental

Single crystals of both protonated and partially deuterated nickel iodate dihydrate were crystallized from hot acid aqueous solutions after a modified procedure reported by Nassau [68]. Typical solutions consisted of 8.5 mmol Ni(NO₃)₂·6H₂O, 8.5 mmol iodic acid in 300 ml H₂O (or H₂O/D₂O mixtures). They were heated in a round flask connected with a cooler and a water separator to 413 K. After removing of 20 ml H₂O within some days the solution was slowly cooled down in steps of 5°. The crystallization normally started at 393 K. Without any further alteration of the crystallization conditions clear green single crystals up to 1mm in diameter were obtained within three weeks.

The Raman spectra, with the samples in sealed glass capillaries, were recorded on a Dilor Omars 89 multichannel Raman spectrograph (spectral slit width 2.5 cm⁻¹) in both right-angle and back-scattering geometry. For excitation, 514.5 nm radiation from an argon ion laser was used. The wavenumbers of the observed Raman signals were calibrated by the use of plasma lines of the laser. Normally 30 scans with integration times of 30 s and a laser power of 100 mW were employed. The crystals were mounted in a glass capillary filled with paraffin oil in order to avoid refraction effects [58]. The crystallographic *a* axis was oriented parallel to the capillary axis.

Results

Group theoretical treatment, intensity calculations

The site symmetry of both the hydrate H₂O molecules and the iodate ions of orthorhombic Ni(IO₃)₂·2H₂O is *C*₁. Therefore all internal vibrations (H₂O: *v*_s, *v*_{as}, *δ*; IO₃⁻: *v*_s, 2*v*_{as}, *δ*_s, 2*δ*_{as}) and the librations (*R*_x, *R*_y, *R*_z) of these entities contribute a unit-cell group mode to each species of the unit-cell group *D*_{2h}. Details are reported for the isostructural compound β-Co(IO₃)₂·2H₂O [43, 70]. The translational modes *T*' range as $G_{T'} = 6A_g + 9A_u + 6B_{1g} + 8B_{1u} + 6B_{2g} + 8B_{2u} + 6B_{3g} + 8B_{3u}$. The symmetry coordinates of these modes are given in Table 1 (see also Fig. 2).

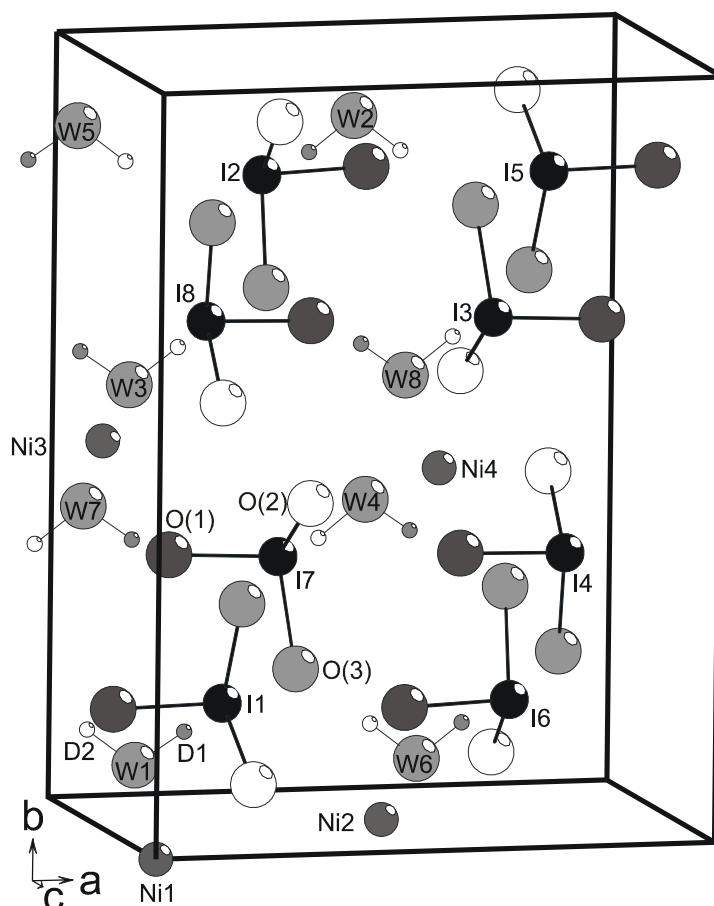


Fig. 2 Labeling of the nickel atoms (Ni), hydrate H₂O molecules (W), and iodate ions (I) of Ni(IO₃)₂·2H₂O with respect to the symmetry coordinates given in Table 1.

The intensities expected for the OD and IO stretching vibrations are visualized and calculated by using the oriented gas model [56, 61-63] under the assumption of both intramolecular coupled (ν_1 , ν_3 ; ν_s , ν_{as}) and uncoupled (ν_{OD1} , ν_{OD2} , etc.; ν_{IO1} , ν_{IO2} , etc.) modes (see Fig. 3 and Tables 2 and 3). The latter is true for matrix isolated HDO molecules present in isotopically dilute samples [71, 39] as well as for strongly distorted IO₃⁻ ions [54, 56].

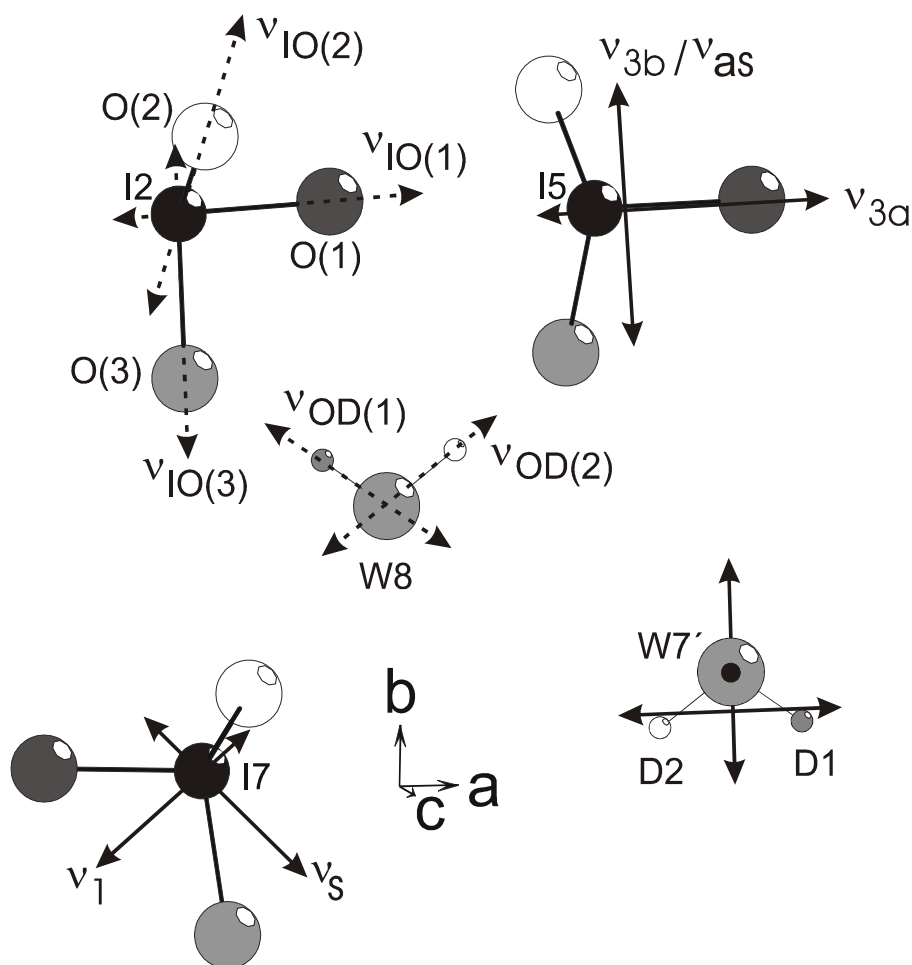


Fig. 3 Internal coordinates OH₂ (\leftrightarrow), OH₂ (\updownarrow), and OH₂ (\bullet) of the hydrate H₂O molecules (full arrows) and mean directions of nuclear displacements associated to the vibrational motions of uncoupled O(H,D) stretching vibrations of matrix isolated HDO molecules (\mathbf{n}_{OD1} , \mathbf{n}_{OD2} , dashed arrows), and of coupled (\mathbf{n}_1 , \mathbf{n}_3 , full arrows) and uncoupled (\mathbf{n}_{IO1} , \mathbf{n}_{IO2} etc., dashed arrows) IO stretching vibrations of iodate ions, respectively, of Ni(IO₃)₂·2H₂O (see Fig. 2, and Tables 2 and 3).

Tab. 1 Symmetry coordinates of the external vibrations of Ni(IO₃)₂·2H₂O; labeling of the atoms see Fig. 2.

Species	Symmetry coordinates	
A _g	$q_1 / q_4 = x_1 - x_2 - x_3 + x_4 - x_5 + x_6 + x_7 - x_8$	$q_2 / q_5 = y_1 - y_2 + y_3 - y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8$
	$q_3 / q_6 = z_1 + z_2 - z_3 - z_4 - z_5 - z_6 + z_7 + z_8$	
A _u	$q_7 = x_9 - x_{10} - x_{11} + x_{12}$	$q_8 = y_9 - y_{10} + y_{11} - y_{12}$
	$q_9 = z_9 + z_{10} - z_{11} - z_{12}$	
	$q_{10} / q_{13} = x_1 - x_2 - x_3 + x_4 + x_5 - x_6 - x_7 + x_8$	$q_{11} / q_{14} = y_1 - y_2 + y_3 - y_4 + y_5 - y_6 + y_7 - y_8$
	$q_{12} / q_{15} = z_1 + z_2 - z_3 - z_4 + z_5 + z_6 - z_7 - z_8$	
B _{1g}	$q_{16} / q_{19} = x_1 - x_2 + x_3 - x_4 - x_5 + x_6 - x_7 + x_8$	$q_{17} / q_{20} = y_1 - y_2 - y_3 + y_4 - y_5 + y_6 + y_7 - y_8$
	$q_{18} / q_{21} = z_1 + z_2 + z_3 + z_4 - z_5 - z_6 - z_7 - z_8$	
B _{1u}	$q_{22} = x_9 - x_{10} + x_{11} - x_{12}$	$q_{23} = y_9 - y_{10} - y_{11} + y_{12}$
	$q_{24} = z_9 + z_{10} + z_{11} + z_{12}$	
	$q_{25} / q_{28} = x_1 - x_2 + x_3 - x_4 + x_5 - x_6 + x_7 - x_8$	$q_{26} / q_{29} = y_1 - y_2 - y_3 + y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8$
	$q_{27} / q_{30} = z_1 + z_2 + z_3 + z_4 + z_5 + z_6 + z_7 + z_8$	
B _{2g}	$q_{31} / q_{34} = x_1 + x_2 - x_3 - x_4 - x_5 - x_6 + x_7 + x_8$	
	$q_{33} / q_{36} = z_1 - z_2 - z_3 + z_4 - z_5 + z_6 + z_7 - z_8$	$q_{32} / q_{35} = y_1 + y_2 + y_3 + y_4 - y_5 - y_6 - y_7 - y_8$
B _{2u}	$q_{37} = x_9 + x_{10} - x_{11} - x_{12}$	$q_{38} = y_9 + y_{10} + y_{11} + y_{12}$
	$q_{39} = z_9 - z_{10} - z_{11} + z_{12}$	
	$q_{40} / q_{43} = x_1 + x_2 - x_3 - x_4 + x_5 + x_6 - x_7 - x_8$	$q_{41} / q_{44} = y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8$
	$q_{42} / q_{45} = z_1 - z_2 - z_3 + z_4 + z_5 - z_6 - z_7 + z_8$	
B _{3g}	$q_{46} / q_{49} = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 - x_5 - x_6 - x_7 - x_8$	$q_{47} / q_{50} = y_1 + y_2 - y_3 - y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8$
	$q_{48} / q_{51} = z_1 - z_2 + z_3 - z_4 - z_5 + z_6 - z_7 + z_8$	
B _{3u}	$q_{52} = x_9 + x_{10} + x_{11} + x_{12}$	$q_{53} = y_9 + y_{10} - y_{11} - y_{12}$
	$q_{54} = z_9 - z_{10} + z_{11} - z_{12}$	
	$q_{55} / q_{58} = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8$	$q_{56} / q_{59} = y_1 + y_2 - y_3 - y_4 + y_5 + y_6 - y_7 - y_8$
	$q_{57} / q_{60} = z_1 - z_2 + z_3 - z_4 + z_5 - z_6 + z_7 - z_8$	

$q_1 - q_3, q_{10} - q_{12}, q_{16} - q_{18}, q_{25} - q_{27}, q_{31} - q_{33}, q_{40} - q_{42}, q_{46} - q_{48},$ and $q_{55} - q_{57}$: W1 – W8 (H₂O),
 $q_4 - q_6, q_{13} - q_{15}, q_{19} - q_{21}, q_{28} - q_{30}, q_{34} - q_{36}, q_{43} - q_{45}, q_{49} - q_{51},$ and $q_{58} - q_{60}$: I1 – I8 (IO₃⁻),
 $q_7 - q_9, q_{22} - q_{24}, q_{37} - q_{39},$ and $q_{52} - q_{54}$: Ni1 – Ni4

Tab. 2 Vector elements of the O–(H,D) arms and of the internal coordinates OH₂ (↔), OH₂ (↕), and OH₂ (●) (see Fig. 3) of the hydrate H₂O molecules with respect to the crystal axes of Ni(IO₃)₂·2H₂O and the relative Raman intensities of both the uncoupled OD stretches (recorded from isotopically dilute samples) and the coupled H₂O stretching modes \mathbf{n}_1 (symmetric) and \mathbf{n}_3 (antisymmetric) calculated by the oriented gas model [61-63] (see Fig. 3).

Parameter	O–D(1)	O–D(2)	OH ₂ (↔)	OH ₂ (↕)	OH ₂ (●)
x_f^a	-0.084	0.085	0.0005	0.169	
x [pm] ^b	-76.93	77.84	0.46	154.77	
x_n^c	-0.81	0.80	0.01	0.99	-0.11
y_f^a	-0.044	-0.048	-0.046	-0.004	
y [pm] ^b	-53.71	-58.59	-56.15	-4.88	
y_n^c	-0.57	-0.60	-0.9966	-0.03	0.08
z_f^a	-0.020	0.006	-0.007	0.026	
z [pm] ^b	-13.17	3.95	-4.61	17.12	
z_n^c	-0.14	0.04	-0.08	0.11	0.99
x_n^{2c}	0.66	0.64	<0.001	0.987	0.013
y_n^{2c}	0.33	0.36	0.993	0.001	0.007
z_n^{2c}	0.02	0.002	0.007	0.012	0.981
xy_n^c	0.46	0.48	0.008	0.031	0.009
xz_n^c	0.11	0.03	<0.001	0.109	0.111
yz_n^c	0.08	0.02	0.082	0.003	0.081
	$v_{OD(1)}^d$	$v_{OD(2)}^d$	$v_1^{e,f}$	$v_3^{e,g}$	
x_n^{2c}	0.66	0.64	0.77	0.07	
y_n^{2c}	0.33	0.36	0.54	0.97	
z_n^{2c}	0.02	0.002	0.33	0.08	
xy_n^c	0.46	0.48	0.03	0.25	
xz_n^c	0.11	0.03	0.12	0.07	
yz_n^c	0.08	0.02	0.07	0.28	

^a Related to the fractional coordinates of the structure

^b After multiplying with the respective lattice constants: $a = 915.8(1)$, $b = 1220.6(2)$, and $c = 658.4(1)$ pm [46]

^c Normalized via dividing by $(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$. The ij_n values are assumed to be proportional to the relative Raman scattering intensities

^d In the case of the uncoupled modes, the ij_n values are calculated under the

Continuation of Table 2

assumption that both the off-diagonal elements and the elements perpendicular to the O–(H,D) bond axes of the derived molecular polarizability tensors are negligible compared to the parallel ones

^e In the case of the coupled modes, the normalized elements of the derived molecular polarizability tensor of H₂O molecules reported by Avila et al. [72] are used

$$^f ij_n = 0.54 ij_n (\text{OH}_2 (\leftrightarrow)) + 0.78 ij_n (\text{OH}_2 (\updownarrow)) + 0.32 ij_n (\text{OH}_2 (\bullet))$$

$$^g ij_n [x10^{-3}] = ij_n (\text{OH}_2 (\leftrightarrow)) \times ij_n (\text{OH}_2 (\updownarrow))$$

Tab. 3 Vector elements of the I–O arms and of the mean directions of the nuclear displacements associated to vibrational motions of intraionic coupled IO stretching modes \mathbf{n}_1 , \mathbf{n}_{3a} , and \mathbf{n}_{3b} , and \mathbf{n}_s and \mathbf{n}_{as} (see text) of the iodate ions with respect to the crystal axes of Ni(IO₃)₂·2H₂O and relative Raman intensities of both the uncoupled and coupled IO stretching modes calculated by the oriented gas model [56,61] (see Fig. 3).

Parameter	I–O(1)	I–O(2)	I–O(3)	IO ₃ (↔)	OIO ₂ (↔)	OIO ₂ (↑↓)	IO ₂ (↔)
x_f ^a	0.191	-0.013	-0.012	0.055	-0.204	0.001	-0.0125
x [pm] ^b	174.92	-11.91	-10.99	50.37	-186.8	0.92	-11.45
x_n ^c	0.99	-0.06	-0.06	0.57	-0.82	0.003	-0.10
y_f ^a	0.005	0.088	-0.138	-0.015	-0.03	-0.226	-0.025
y [pm] ^b	6.10	107.41	-168.44	-18.31	-36.62	-275.86	-30.52
y_n ^c	0.035	0.58	-0.91	-0.21	-0.16	-0.96	-0.26
z_f ^a	0.019	-0.23	-0.112	-0.108	-0.19	0.118	-0.171
z [pm] ^b	12.51	-151.43	-73.74	-71.11	-125.10	77.69	-112.59
z_n ^c	0.07	-0.81	-0.40	-0.80	-0.55	0.27	-0.96
	$v_{\text{IO}(1)}$	$v_{\text{IO}(2)}$	$v_{\text{IO}(3)}$	v_1	v_{3a}	v_{3b}, v_{as}	v_s
x_n^2 ^{c, d}	0.98	0.004	0.004	0.32	0.67	<0.001	0.01
y_n^2 ^{c, d}	0.001	0.34	0.83	0.04	0.03	0.92	0.07
z_n^2 ^{c, d}	0.005	0.66	0.16	0.64	0.30	0.07	0.92
xy_n ^{c, d}	0.03	0.03	0.05	0.12	0.13	0.003	0.001
xz_n ^{c, d}	0.07	0.05	0.02	0.46	0.45	0.001	0.01
yz_n ^{c, d}	0.002	0.47	0.36	0.17	0.09	0.26	0.06

^{a, b, c} See Table 2

^d These ij values are proportional to the relative Raman scattering intensities calculated under the assumption that the off-diagonal elements of the derived molecular polarizability tensors as well as the elements perpendicular to both the I–O bond axes and the mean directions of the nuclear displacements associated to the vibrational motions in the case of uncoupled and coupled modes (see Fig. 3), respectively, are negligible compared to the parallel ones

Raman spectra

Raman spectra of protonated and partially deuterated polycrystalline samples of nickel iodate dihydrate recorded at ambient and liquid nitrogen temperature are shown in Fig. 4. Single-crystal Raman spectra of the OH and OD stretching mode region are given in Figs. 5 and 6, those due to the IO stretching mode region in Fig. 7, and those recorded in the region 600 – 35 cm⁻¹ (IO₃⁻ bending, H₂O and IO₃⁻ librational, and translational modes) in Fig. 8. For marking of the measuring geometry of the Raman experiments the notation of Porto $\mu(ij)v$ (Damen et al. [23]) was used. In Figs. 5 - 8, only the spectra of one of the measuring geometries suitable for recognizing the respective species are shown. For the spectra of the other measuring geometries see Schellenschläger [67].

Despite Raman experiments with all measuring geometries possible only a part of the expected unit-cell group modes could be unequivocally identified, for example, no more than 13 bands in the low-wavenumber region due to the expected 36 translational vibrations and 12 IO₃⁻ librations (see Table 4), only very few, if at all, of the expected librations of the hydrate H₂O molecules, 6 bands each of the expected 12 IO stretching and 12 IO₃ bending modes (see Figs. 7 and 8), etc..

Tab. 4 Raman bands (cm⁻¹, 293 K) of Ni(IO₃)₂·2H₂O single crystals at various measuring geometries and of polycrystalline samples in the lattice mode region < 300 cm⁻¹ (IO₃⁻ librational, and IO₃⁻ and H₂O translational vibrations, see Figs. 4 and 8).

Measuring geometry	(cm ⁻¹)									
xx (A _g)	236		183	162		125	114	96	83	52
yy (A _g)			185	161		125	114		82	52
zz (A _g)		220	184	161		124		97	83	
xy (B _{1g})	242		182		150	124	113	96	82	52
xz (B _{2g})	266	238	193	182		133	124	113	96	83
yz (B _{3g})		241	193	182	159	132	125		96	83
Polycrystalline sample	267	243	195	184	157	132	126	114	97	81

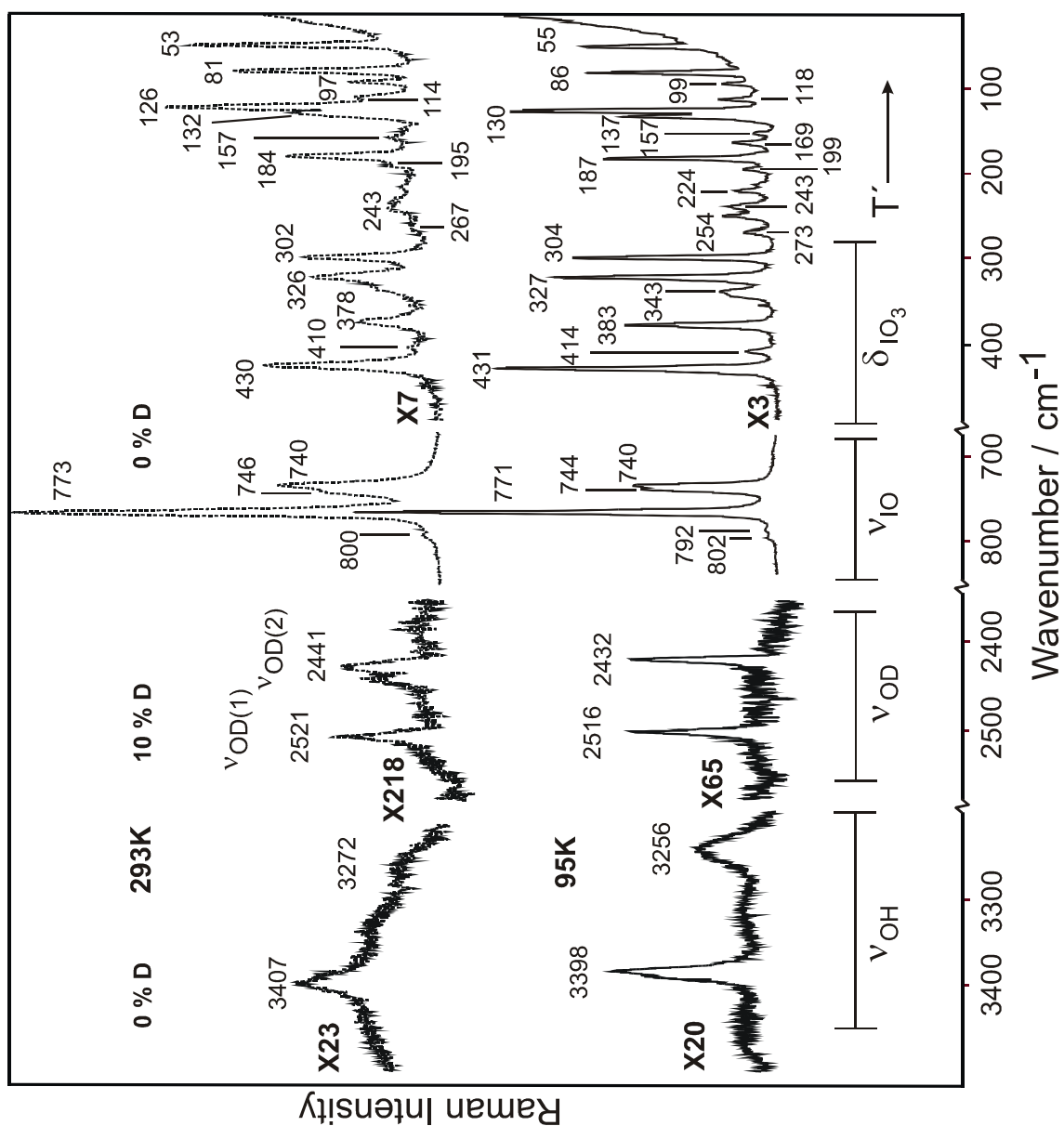


Fig. 4 Raman spectra of polycrystalline Ni(IO₃)₂·2(H,D)₂O (.....: 293 K, —: 95 K; ν_{OH} , ν_{OD} , ν_{IO} , and δ_{IO_3} : OH, OD, and IO stretching and IO₃⁻ bending vibrations; T' : external (translational and IO₃ librational) vibrations); xn : ordinate scaling factor).

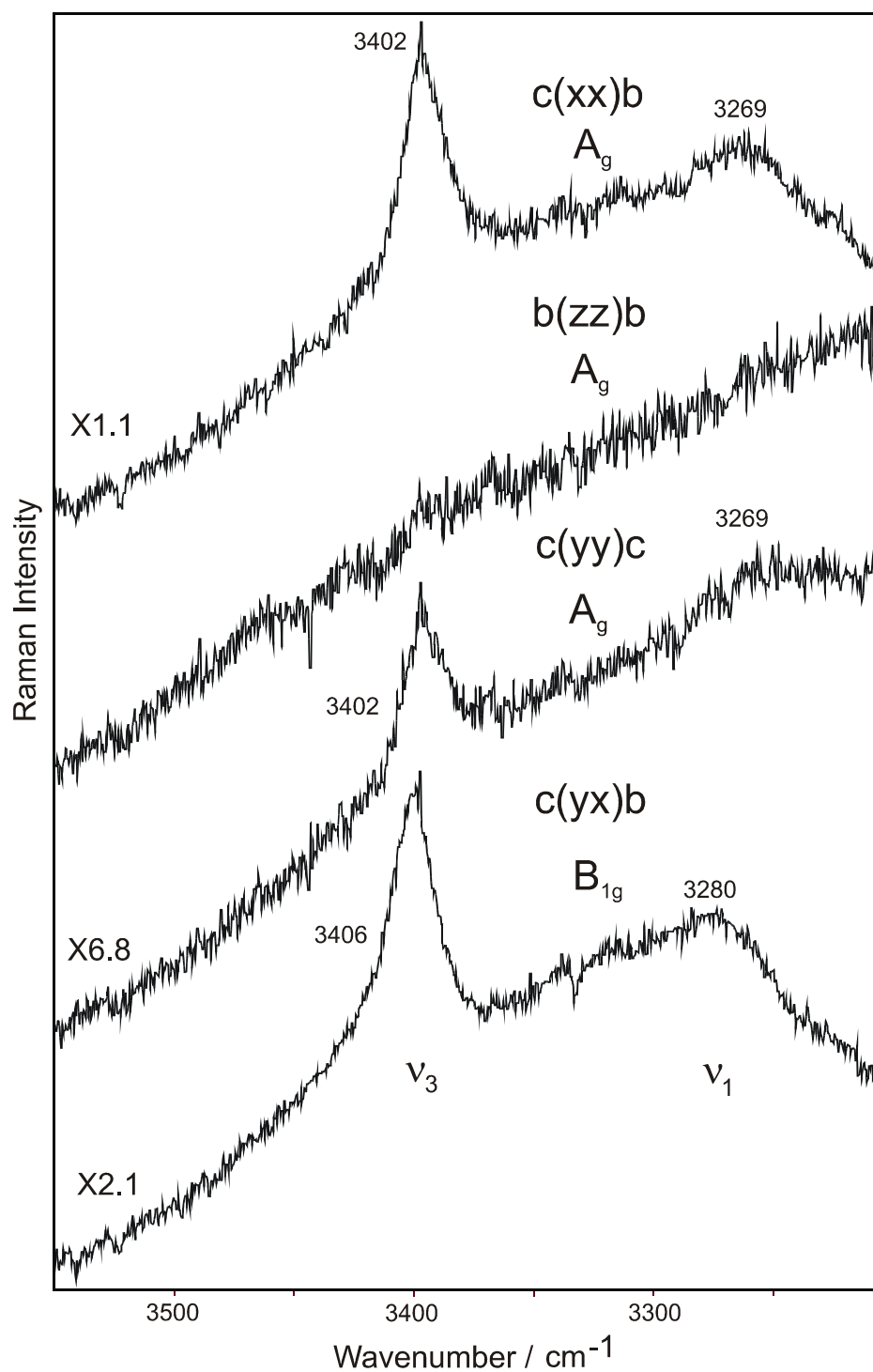
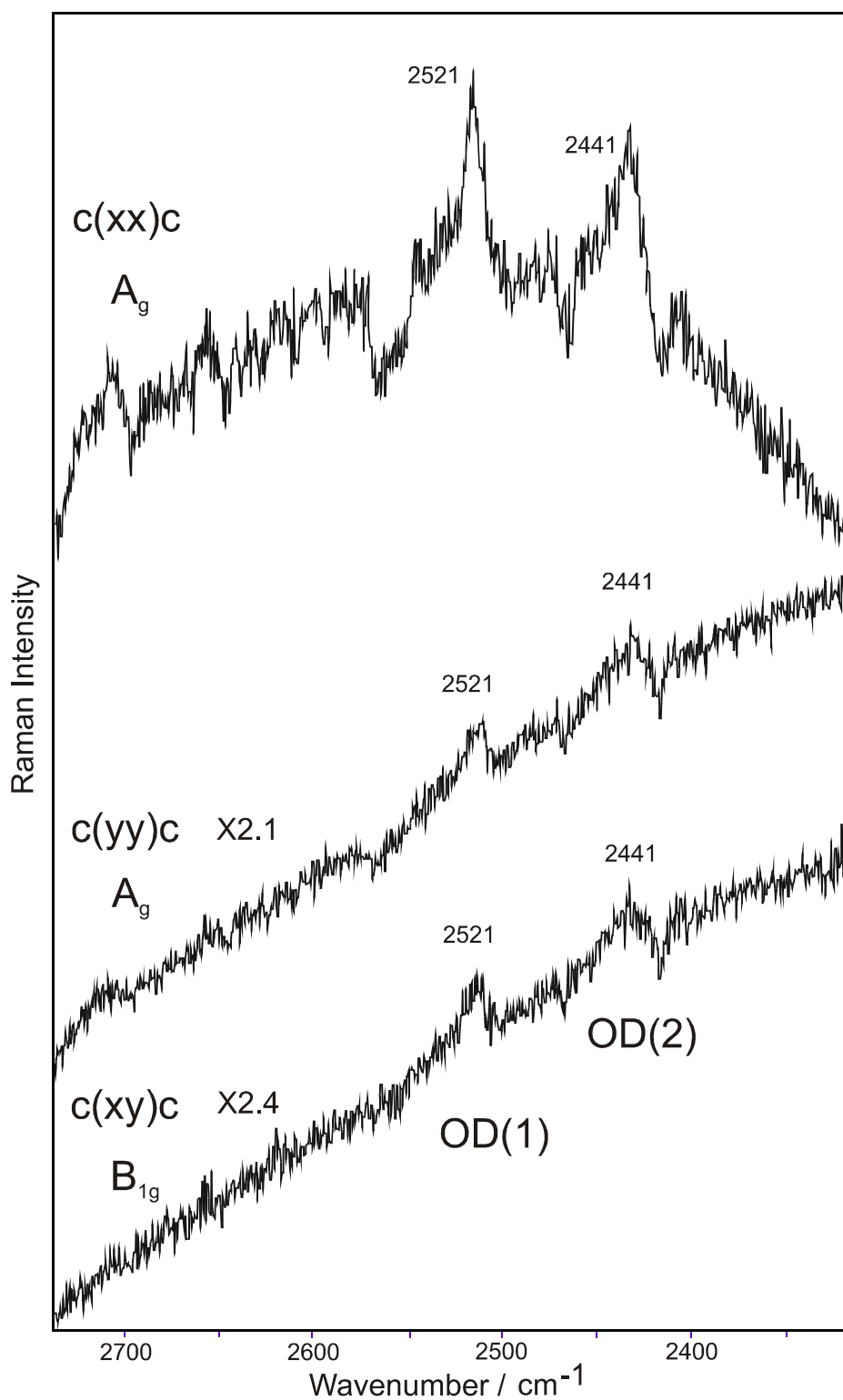


Fig. 5 Single-crystal Raman spectra of Ni(IO₃)₂·2H₂O in the OH stretching mode region of the hydrate H₂O molecules at various measuring geometries $\mu(ij)\nu$ and species due to the unit-cell group D_{2h} (n_1 and n_3 : symmetric and antisymmetric OH stretching vibrations; for further explanations see Fig. 4).

**Fig. 6**

Single-crystal Raman spectra of Ni(IO₃)₂·2(H,D)₂O (10 % D) in the uncoupled OD stretching mode region of matrix isolated HDO molecules (for further explanations see Figs. 4 and 5).

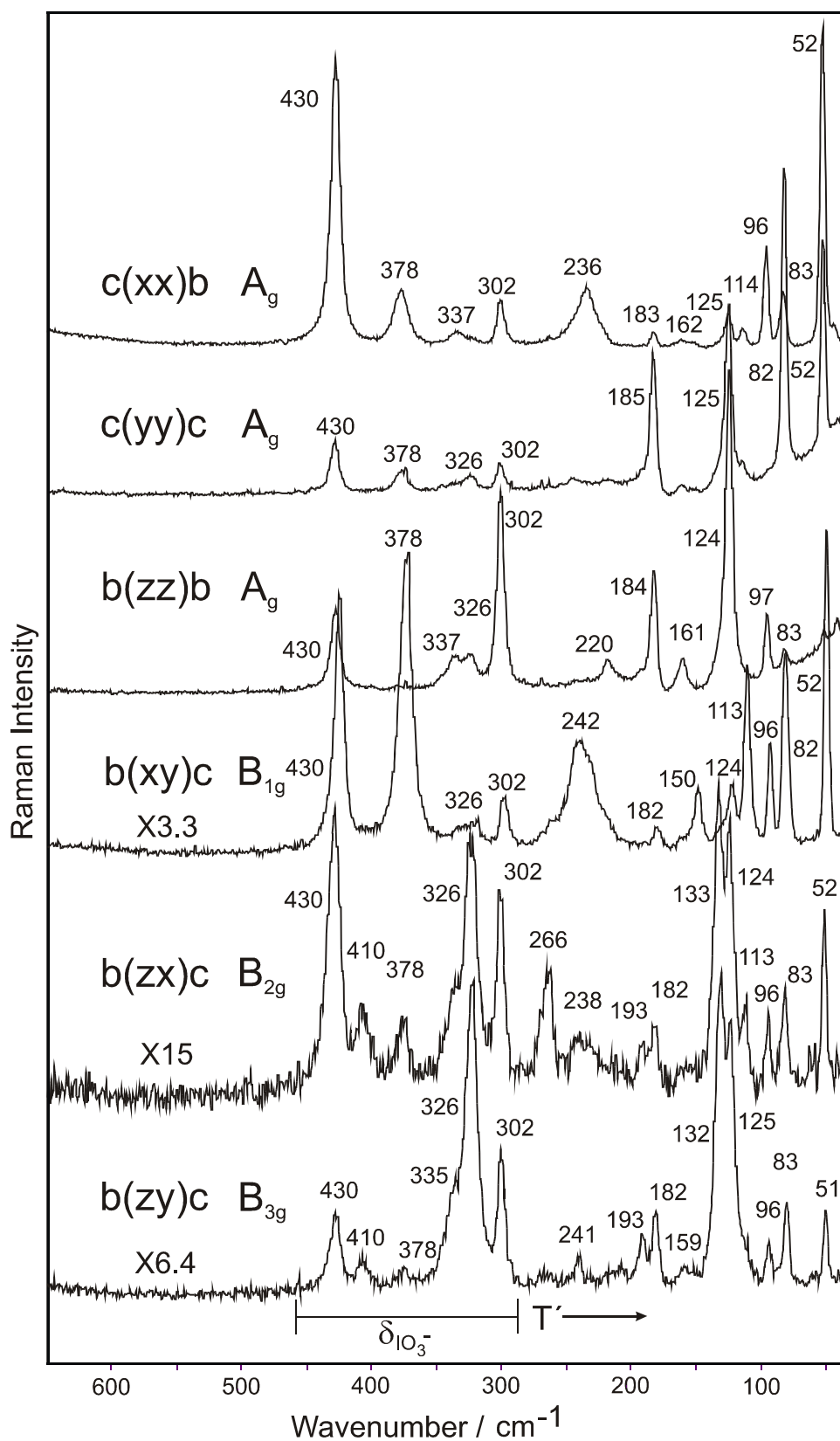


Fig. 8 Single-crystal Raman spectra of Ni(IO₃)₂·2H₂O in the spectral region < 700 cm⁻¹ (for further explanations see Figs. 4 and 5).

Discussion

Hydrate H₂O molecules, hydrogen bonds

The hydrate H₂O molecules of Ni(IO₃)₂·2H₂O are involved in hydrogen bonds of medium but slightly different strength to adjacent iodate ions. This means that the respective OH stretching vibrations are largely intramolecular coupled to a symmetric stretching vibration ν_1 and an antisymmetric one ν_3 [39]. In the infrared experiment [43, 69] the former is observed as a relatively broad band at 3260 cm⁻¹, the latter as relatively sharp band at 3406 cm⁻¹. In the Raman experiment of polycrystalline samples, ν_1 can definitely only be recorded at low temperatures (see Fig. 4).

The single-crystal Raman experiments display significant unit-cell group splitting of both vibrations (see Fig. 5). Thus, the respective modes of ν_1 and ν_3 are observed at 3269 and 3280 cm⁻¹, and at 3402 and 3406 cm⁻¹ for species A_g and B_{1g} , respectively. A band corresponding to the infrared band at 3333 cm⁻¹ [43, 69], however, could not be detected with the Raman experiment. We therefore assume the band at 3333 cm⁻¹ is caused by Fermi resonance (see the discussion given in ref. [69]).

Both the stretches ν_1 and ν_3 are not observed in measuring geometries due to species B_{2g} (xz) and B_{3g} (yz) and the zz measuring geometry of species A_g . The reason of this behavior is the orientation of the hydrate H₂O molecules. As shown in Figs. 1 - 3 both arms of the H₂O molecules lie almost parallel to the ab plane of the structure. This means that the OH groups vibrate perpendicular to the electrical vector of light polarized in z direction. In this case, the elements of the respective polarizability tensors and, hence, the Raman scattering intensity are much smaller than for vibrations, in the case of which the electric vector of the incident and the scattered light are parallel to the direction of the respective OH oscillations [63, 72-74]. As shown in Fig. 3, the mean direction of the nuclear displacements associated to vibrational motions of the hydrate H₂O molecules is mainly parallel to the b axis of the crystal structure in the case of the symmetric stretching mode ν_1 , but mainly parallel to the a axis for the asymmetric stretch ν_3 . Thus, the intensity of ν_1 should be greatest for (yy) measuring geometry, that of ν_3 in (xx) geometry. As shown in Fig. 5, this is definitely observed in the single-crystal Raman spectra and supported by oriented gas model [56, 61] intensity calculations (see Table 2). Hence, the intramolecular coupling of the OH stretches discussed above is confirmed. The calculated intensities of the water bands given in

Table 2 are based on the elements of the derived molecular polarizability tensor reported by Avila et al. [72].

In the case of isotopically dilute samples (10 % D), two uncoupled OD stretches of matrix isolated HDO molecules are recorded in the infrared experiment [43, 69]. This is confirmed by the Raman experiments (see Figs. 4 and 6, and Table 5). Two bands of almost equal intensity are observed in (*xx*), (*yy*), and (*xy*) measuring geometries (see Fig. 6). These findings are in agreement with the prediction of the oriented gas model (see Table 2), namely that the intensity ratios of the two bands are about 0.9:1 in the case of the measuring geometries mentioned above and that the intensities due to the measuring geometries (*zz*), (*xz*), and (*yz*) are small. The calculated intensities of the uncoupled OD stretches (see Table 2) are based on the assumption both the off-diagonal elements and the elements perpendicular to the O–(H,D) bond axes of the derived molecular polarizability tensor are negligible, at least smaller (by a factor > 5) [63, 73, 74] compared to the parallel one.

Tab. 5 O–D···O hydrogen bonds of Ni(IO₃)₂·2H₂O; intramolecular O–D distances (pm) ($r_{\text{O–D}(\text{exp})}$ [46], $r_{\text{O–D}(\text{calc})}$ (from the ν_{OD} vs. $r_{\text{O–(H,D)}}$ correlation curve reported in ref. [45])), shortest intermolecular O···O and D···O distances ($r_{\text{O}\dots\text{O}(\text{exp})}$ [46], $r_{\text{D}\dots\text{O}(\text{exp})}$ [46], $r_{\text{D}\dots\text{O}(\text{calc})}$ (from the ν_{OD} vs. $r_{\text{(H,D)}\dots\text{O}}$ correlation curve reported by Mikenda [44])), and OD stretching modes of matrix isolated HDO molecules (isotopically dilute samples, 10 % D) ($\nu_{\text{OD}(\text{exp})}$ (Raman, cm^{−1}, 293 K).

	ν_{OD} (293 K)	$r_{\text{O}\dots\text{O}(\text{calc})}$	$r_{\text{O}\dots\text{O}(\text{exp})}$	$r_{\text{D}\dots\text{O}(\text{calc})}$	$r_{\text{D}\dots\text{O}(\text{exp})}$	$r_{\text{O–D}(\text{calc})}$	$r_{\text{O–D}(\text{exp})}$
OD(1)	2521	285.9	296.8	191.2	202.4	96.2	94.7
OD(2)	2441	275.7	265.4	180.3	168.9	97.1	97.5

The structural and spectroscopic data of the hydrate H₂O molecules of Ni(IO₃)₂·2H₂O are compared in Table 5. The agreement between the experimental and the calculated hydrogen bond distances is not fully satisfactory. It seems that the distances established by neutron diffraction studies in 1972 [40, 46] are not very precise. The data calculated from the wavenumbers of the uncoupled OD stretches by using the common ν_{OD} vs. $r_{\text{D}\dots\text{O}}$ [44], and the recently established ν_{OD} vs. $r_{\text{O–D}}$ correlation curves [45], however, are at least comparable with the results of high-level neutron diffraction studies, especially those due to the ν_{OD} vs. $r_{\text{O–D}}$ correlation curve [45].

Iodate ions, IO stretching and bending vibrations

The infrared spectra of Ni(IO₃)₂·2H₂O display only one broad absorption band in the region from 900 – 650 cm⁻¹ due to IO stretching vibrations [43, 69]. With the Raman experiment of polycrystalline samples three bands are observed in this region, viz. a very strong one at 773 cm⁻¹, a medium one at 740 with a shoulder at 746 cm⁻¹, and a very weak one at 800 cm⁻¹ (see Fig. 4). These bands may be assigned to the three IO arms of the iodate ions in the case of lacking intraionic coupling of the IO vibrations [53, 55] or to a symmetric IO stretching mode ν_1 and two asymmetric ones ν_3 (lifting of the degeneration of the respective mode of IO₃⁻ ions with C_{3v} symmetry) in the case of sufficient extent of intraionic coupling of the diatomic group vibrations. The latter interpretation seems to be more plausible in the light of the very different intensities of the observed bands. Hence, the strong band at 773 cm⁻¹ may be assigned to the symmetric stretch ν_1 , the weaker ones at 746 - 740 cm⁻¹, and at 800 cm⁻¹ to the two components of ν_3 .

Single-crystal Raman spectra of Ni(IO₃)₂·2H₂O (see Fig. 7) display unit-cell group splitting for the ν_3 modes but it can be almost neglected for the ν_1 ones. The unit-cell group modes of ν_{3a} are at 823 cm⁻¹ (B_{1g}), 800 cm⁻¹ (B_{2g}), and 788 cm⁻¹ (B_{3g}), respectively, those of ν_{3b} at 740 cm⁻¹ (A_g and B_{1g}) and 748 cm⁻¹ (B_{2g} and B_{3g}) (see Fig. 7). The relative intensities (compared to those of the two other site-group modes) of the unit-cell group modes at 823 - 788 cm⁻¹ range as $B_{2g} \gg B_{3g} > B_{1g} > A_g$, those at 748 - 740 cm⁻¹ as $B_{3g} > B_{2g} > B_{1g} \approx A_g$ and that at 773 and 771 cm⁻¹ as $A_g \approx B_{1g} > B_{2g} > B_{3g}$ (see Fig. 7).

These intensity relations can be verified on the basis of intraionic coupled IO vibrations of a distorted C_{3v} AB₃ system with ν_1 , ν_{3a} , and ν_{3b} site group modes as developed above. The calculated (oriented gas model [56, 61]) intensities of the IO₃⁻ ions (see Table 3) are based on the assumption that the Raman scattering intensities of IO motions are greatest if the electric vectors of both incident and scattered light are oriented parallel to the respective I–O bonds in the case of uncoupled IO vibrations or parallel to the mean directions of the nuclear displacements associated to vibrational motions of the respective internal vibrations of the IO₃⁻ ions (see Fig. 3) in the case of coupled modes [56]. This means that the off-diagonal elements of the derived molecular polarizability tensor as well as the diagonal elements oriented perpendicular to both the I–O bond axes and the mean directions of the nuclear displacements associated to

vibrational motions in the case of coupled modes (see Fig. 3), respectively, are much smaller than the tensor elements oriented parallel to these directions [75]. For assignment of the IO stretching modes additionally the respective I–O distances [40,41,46] have to be taken into account. An alternative interpretation of the observed IO stretches of Ni(IO₃)₂·2H₂O is given below.

The highest-energy bands at 823 – 788 cm⁻¹ display the greatest intensity in Raman experiments with *xz* measuring geometry (see Fig. 7). This is expected for both a mainly uncoupled vibration of the IO(1) arm and a ν_{3a} site-group mode of the IO₃⁻ ions (see Table 3 and Fig. 3). The I–O distance of this IO group is with 175 pm about 10 pm shorter than those of the two other IO arms of the IO₃⁻ ions with 184 and 186 pm (see Fig. 1). This means that the I–O(1) bond should be much stronger than the two other I–O bonds of the IO₃⁻ ions and, hence, the stretching vibrations mainly due to this IO group should be the highest-energy one. We therefore assign the unit-cell group modes at 823 - 788 cm⁻¹ as at least partly uncoupled vibrations of the IO(1) arm of the IO₃⁻ ions: $\nu_{\text{IO}(1)}$.

In contrast to IO(1) the bond strength of IO(2) and IO(3) should be nearly equal and, hence, the respective group vibrations should be coupled to a symmetric mode ν_s and an antisymmetric one ν_{as} of the remaining C_{2v} AB₂ system. The question arose which of the two remaining site group modes correspond to ν_s and to ν_{as} . There are three criteria, which can be used for decision of this question: (i) the overall intensities (spectra of polycrystalline samples), (ii) the probable order of ν_s and ν_{as} , and (iii) the intensities of the respective unit-cell group modes (single-crystal Raman spectra). (i) A symmetric IO stretching vibration should display higher intensity than an antisymmetric vibration. Thus, as shown in Fig. 7 the bands at 773 and 771 cm⁻¹ should correspond to ν_s and those at 748 - 740 cm⁻¹ to ν_{as} . (ii) In the case of C_{3v} IO₃⁻ ions the coupled IO stretches range as $\nu_1 > \nu_3$ in contrast to the ClO stretches of ClO₃⁻ ions. This is owing to the larger mass of iodine and the smaller angle of IO₃⁻ ions compared to those of chlorine and ClO₃⁻ ions, respectively [52]. It is therefore reasonable to assume the two stretches of the IO₂ unit range as $\nu_s > \nu_{as}$. (iii) Hence, the assignment ($\nu_{\text{IO}(1)} >$) $\nu_s > \nu_{as}$ is at least not inconsistent with the observed intensities of the single-crystal Raman spectra (see Table 3 and Fig. 7). Thus, the relative intensity of the bands at 748 – 740 cm⁻¹ should be greatest in the (*yz*) measuring geometry as observed with the Raman experiment. On comparing the figures given in Table 3 and the spectra shown in Fig. 7 it is not

unequivocally possible to decide if the Raman bands at 773 and 771 cm⁻¹ are more like ν_1 (C_{3v}) or ν_s (C_{2v}).

A convincing interpretation of the observed unit-cell group splittings of the three IO stretches is not possible because the extent of the heterotype intermolecular vibrational coupling [57, 76] of these vibration with H₂O librational modes is not known. The latter partly appear in the same spectral region as the IO stretches [55] but mostly exhibit only low intensity in the Raman experiment [39].

The internal bending vibrations of the iodate ions of the title compound, recorded from the spectra of polycrystalline samples, viz. at 430, 410, 378, (337), 326, and 302 cm⁻¹ [43, 69], have been confirmed with the single-crystal experiments (as far as possible in spite of the partly incomplete extinctions) (see Fig. 8). From the three internal bending vibrations, i. e. the symmetric (\mathbf{n}_2) and the two degeneracy lifted asymmetric (\mathbf{n}_4) ones, obviously two (instead of four) unit-cell group modes each are observed in the spectra, viz. in species A_g and B_{1g} the bands at 430, 378, and 302 cm⁻¹ and in species B_{2g} and B_{3g} those at 410, 337, and 326 cm⁻¹. This means that the correlation splitting of the unit-cell group modes is relatively large if the vibrations of nearest IO₃⁻ ions with an interionic O··O distance of 299.7 pm [46], e. g. I1O₃⁻ and I2O₃⁻ (see Fig. 2), differ in phase (in phase, out-of-phase) but is negligible if they do not.

The true vibrational modes (eigen vectors) of the three IO₃⁻ bending vibrations as well as the extent of coupling with other low-wavenumber vibrations is not known so far. It can only be established by numerical force-constant (lattice dynamical) calculations. Unequivocal discrimination between symmetric and asymmetric bending modes as mentioned above, however, seems not to be reasonable in the case of strongly distorted IO₃⁻ ions in a similar manner as discussed for the IO stretches.

External (lattice) modes

Despite the results of single-crystal Raman experiments an unequivocal interpretation of the Raman bands observed in the spectral region below 300 cm⁻¹ with the external translational and IO₃⁻ librational vibrations is not possible (see Fig. 8 and Table 4) especially because the true vibrational modes of the external vibrations are not known so far. Thus, coupling and mixing of the IO₃⁻ librational and translational vibrations as well as between vibrations of the hydrate H₂O molecules and the IO₃⁻ ions are very likely. The derived symmetry coordinates (see Table 1) are not sufficient because there are at least six lattice modes present in each species.

The single-crystal spectra confirm the data recorded from liquid-nitrogen temperature spectra of polycrystalline samples (see Fig. 4). Some bands are only revealed for one measuring geometry, for example, those at 266 cm⁻¹ (species *B*_{2g}) and at 220 and 161 cm⁻¹ (both species *A*_g). The bands at 184, 96, 83, and 52 cm⁻¹ appear in the spectra of almost all measuring geometries but with significantly differing intensities (see Fig. 8). The other bands are observed in two species but with different combinations, e. g. *A*_g and *B*_{2g} or *A*_g and *B*_{3g}, etc., (see Table 8).

As discussed above we assigned the external vibrations of Ni(IO₃)₂·2H₂O to Raman bands < 300 cm⁻¹. It is, however, worthwhile to mention that in the case of other nickel salt hydrates Raman bands in the range 400 – 300 cm⁻¹ were interpreted by some authors [77,78] as Ni↔OH₂ stretching vibrations. These modes with very low intensity in the Raman experiment may be hidden by the IO₃⁻ bending modes of Ni(IO₃)₂·2H₂O.

Conclusion

Single-crystal Raman studies are a valuable tool in elucidating the nature of the various internal and external modes of inorganic compounds. Thus, an unequivocal assignment of the OH stretching modes of hydrate H₂O molecules to the various hydrogen positions of the structure as well as the real nature of the IO stretching modes of iodates with distorted IO₃⁻ ions (site symmetry *C*₁, *C*_s and *C*_{2v}) can be established. In the case of many iodates, internal coupling of the IO stretches is diminished or fully removed. Hence, instead of coupled symmetric and asymmetric stretching vibrations due to pseudo *C*_{3v} symmetry uncoupled IO stretches or a combination of an uncoupled IO stretch and two coupled vibrations (*n*_s and *n*_{as}) with respect to an IO₂ unit with pseudo

C_{2v} symmetry are observed. The sequence of these symmetric and antisymmetric vibrations is $n_s > n_{as}$.

4.3 Weitere Ergebnisse der Raman-Einkristallmessungen von Ni(IO₃)₂·2H₂O

Wie bereits erwähnt, sollen in diesem Abschnitt die nicht veröffentlichten Raman-Einkristall-Spektren wiedergegeben und unter den oben angegebenen Gesichtspunkten diskutiert werden.

Die Raman-Einkristallmessungen wurden mit insgesamt vier verschiedenen Kristallen (jeweils zwei undeuterte und zwei teildeuterte Einkristalle) durchgeführt. Zur Beschreibung der unterschiedlichen Messgeometrien $v(ij)w$ für, d.h. der Kristall- und Polarisationsfilter-Orientierung, wurde die Notation von Porto (Damen et al.) [23] verwendet. Die für verschiedene Polarisationsrichtungen erhaltenen Raman-Einkristall-Spektren der unterschiedlichen raman-aktiven Rassen (A_g , B_{1g} , B_{2g} und B_{3g}) des OH-Streckschwingungs-Bereiches sind in den Abbildungen 9-11 dargestellt, die Spektren des entsprechenden OD-Bereiches in den Abbildungen 13-15, solche des IO-Streckschwingungs-Bereiches in den Abbildungen 16-19 und die Region der IO₃⁻-Deformationsbereiches und der Translationen in den Abbildungen 20-23. In Abb. 12 sind die für die Wasserstoffbrücken relevanten IR-Spektren des OH/OD-Bereiches sowohl bei Raum- als auch bei Tieftemperatur wiedergegeben. Die Spektren, welche in der Publikation [47] vorab veröffentlicht wurden, werden in den nachfolgenden Abbildungen gestrichelt wiedergegeben, um sie direkt mit den nicht veröffentlichten vergleichen zu können.

4.4 Diskussion der Wasserstoffbrücken und der inneren Schwingungen der Iodat-Ionen

Wasserstoffbrücken

Eine detaillierte röntgenographische Einkristalluntersuchung von Ni(IO₃)₂·2H₂O findet sich in [40,41]. Die Struktur besteht aus isolierten oktaedrischen [Ni(IO₃)₄(H₂O)₂]-Baueinheiten, wobei die Wassersauerstoffatome O(4) trans-Konfiguration besitzen und die Oktaeder nur über O(1)-I-O(2)-Bindungen verknüpft sind (siehe Fig. 1). Es liegt ein

Kristallwassermolekül vor, wobei das Wasser-Sauerstoffatom O(4) ebenso wie das Iodat und die Iod-Sauerstoffe O(1-3) die allgemeine Lage 8c (C₁-Lagesymmetrie) besetzt. Das Nickelatom liegt auf der speziellen Lage 4a (C_i-Lagesymmetrie). Bei H₂O(4) handelt es sich um ein Wassermolekül mit zwei asymmetrisch gebundenen Wasserstoffatomen, wobei die beiden Wasserstoffatome H(1) und H(2) bzw. die beiden Deuteriumatome jeweils mit einem O(3) eines Iodat-Ions eine Wasserstoffbrücke eingehen. Das Wassersauerstoffatom ist verzerrt trigonal mit einem weiteren Nickelatom koordiniert (Typ J nach Chidambaram [79]), wobei der Winkel auf 108,3° aufgeweitet ist (siehe Fig. 1).

Die zu den zwei Wasserstoffbrücken gehörigen OH-Streckschwingungen sind intramolekular zu einer symmetrischen (ν_1) und einer antisymmetrischen Streckschwingung (ν_3) gekoppelt (siehe Abb. 9). Beide Schwingungen unterliegen einer Faktorgruppenaufspaltung, welche gut in den Abb. 9 und 10 zu beobachten sind. Die antisymmetrische Streckschwingung ν_3 liegt in der Rasse A_g in allen Messgeometrien bei 3402 cm⁻¹ und in der Rasse B_{1g} bei 3406 cm⁻¹. Die ν_1 findet man wiederum bei 3269 cm⁻¹ (A_g) bzw. 3280 cm⁻¹ (B_{1g}). In der Messanordnung b(xx)c konnte die Schwingung der ν_1 nicht gut aufgelöst werden und daher dürfte die angegebene Wellenzahl von 3276 cm⁻¹ zu hoch liegen.

Wie oben bereits erwähnt, beobachtet man in den Rassen B_{2g} und B_{3g} keine Banden. Dies liegt an der Orientierung des Wassermoleküls, welches sich in der ab-Ebene befindet, weshalb eine Anregung in der (xz)- und der (yz)-Messgeometrie nicht möglich ist (siehe Abb. 11).

In Abb. 12 sind die IR-Spektren von Ni(IO₃)₂·2H₂O wiedergegeben. Wie schon bei Pracht [43,69] diskutiert, könnte die Bande bei 3333 cm⁻¹ als Fermiresonanz des Obertons der H₂O-Deformationsschwingung gedeutet werden.

Für die beiden Wasserstoffpositionen der kristallographisch äquivalenten Wassermoleküle können im OD-Bereich der Spektren teildeuterierter Präparate (Matrix-isolierter HDO-Moleküle) ähnlich wie in den IR-Spektren (siehe Abb. 12 und Tab. 5) in den Messgeometrien (xx) und (xy) zwei Banden bei 2521 und 2441 cm⁻¹ beobachtet werden, die der OD(1)- bzw. der OD(2)-Bindung zugeordnet werden können (siehe Fig. 2 und Abb. 13). Dagegen werden in den (xz)- und (yz)-Messgeometrien keine Banden beobachtet (siehe Abb. 15). Wie man aus den berechneten relativen Ramanstreuintensitäten voraussagen kann (siehe Tab. 2), sollten die beobachteten Banden in den Messgeometrien (xx), (yy) und (xy), annähernd die gleichen Intensitäten haben,

wohingegen die Banden in den (xz)- bzw. (yz)-Messgeometrien nur sehr schwach zu beobachten sein sollten.

Innere Schwingungen der Iodat-Ionen

Eine eindeutige Zuordnung der IO-Streckschwingungen im Bereich von 850 – 700 cm⁻¹ kann auch mit den restlichen unveröffentlichten Spektren nicht getroffen werden (siehe Fig. 3). Wie oben bereits diskutiert, spricht u.a. einiges dafür, dass es sich bei den Iodat-Ionen um ein verzerrtes AB₃-System mit C_{3v}-Symmetrie handelt, so dass man die Bande bei 773 cm⁻¹ als die symmetrische IO-Streckschwingung ν_1 und die beiden Banden ober- und unterhalb von 773 cm⁻¹ als zwei asymmetrische Streckschwingungen ν_3 bzw. ν_{3a} und ν_{3b} bezeichnen kann (siehe Abb. 16 und 17). Allerdings gibt es viele Argumente, dass es sich bei der Bande um 800 cm⁻¹ um eine Bande der Bindung I-O(1) handelt und dass die verbleibenden Banden einem AB₂-System mit C_{2v}-Symmetrie zuzuordnen sind (siehe Abb. 18 und 19), nämlich einer ν_s und einer ν_{as} . Dafür sprechen vor allem die sehr unterschiedlichen I-O-Bindungslängen (siehe Fig. 1).

Die berechneten relativen Ramanstreuintensitäten für beide Systeme (AB₃ (C_{3v}) oder AB₂ (C_{2v})) sind nicht aussagekräftig genug, um eine der beiden Thesen zu erklären (siehe Tab. 3).

Im Bereich von 450 – 280 cm⁻¹ finden sich die IO₃⁻-Deformationsschwingungen. Laut Schwingungsabzählung [43,70] werden drei Deformationsschwingungen erwartet, eine symmetrische (ν_2) und da die Entartung der ν_4 aufgehoben ist, zwei asymmetrische $\delta_{\text{IO}_3^-}$ (ν_4). In den polarisierten Raman-Einkristall-Spektren finden sich in der oben angegebenen Region sechs Banden (siehe Abb. 20-23). Aufgrund der Faktorgruppenaufspaltung müsste man vier asymmetrische Deformationsschwingungen beobachten, aber offensichtlich können nur zwei beobachtet werden. Aufgrund der unvollständigen Auslöschung mancher Banden in den polarisierten Raman-Einkristall-Spektren ist eine genaue Zuordnung der Banden nicht möglich.

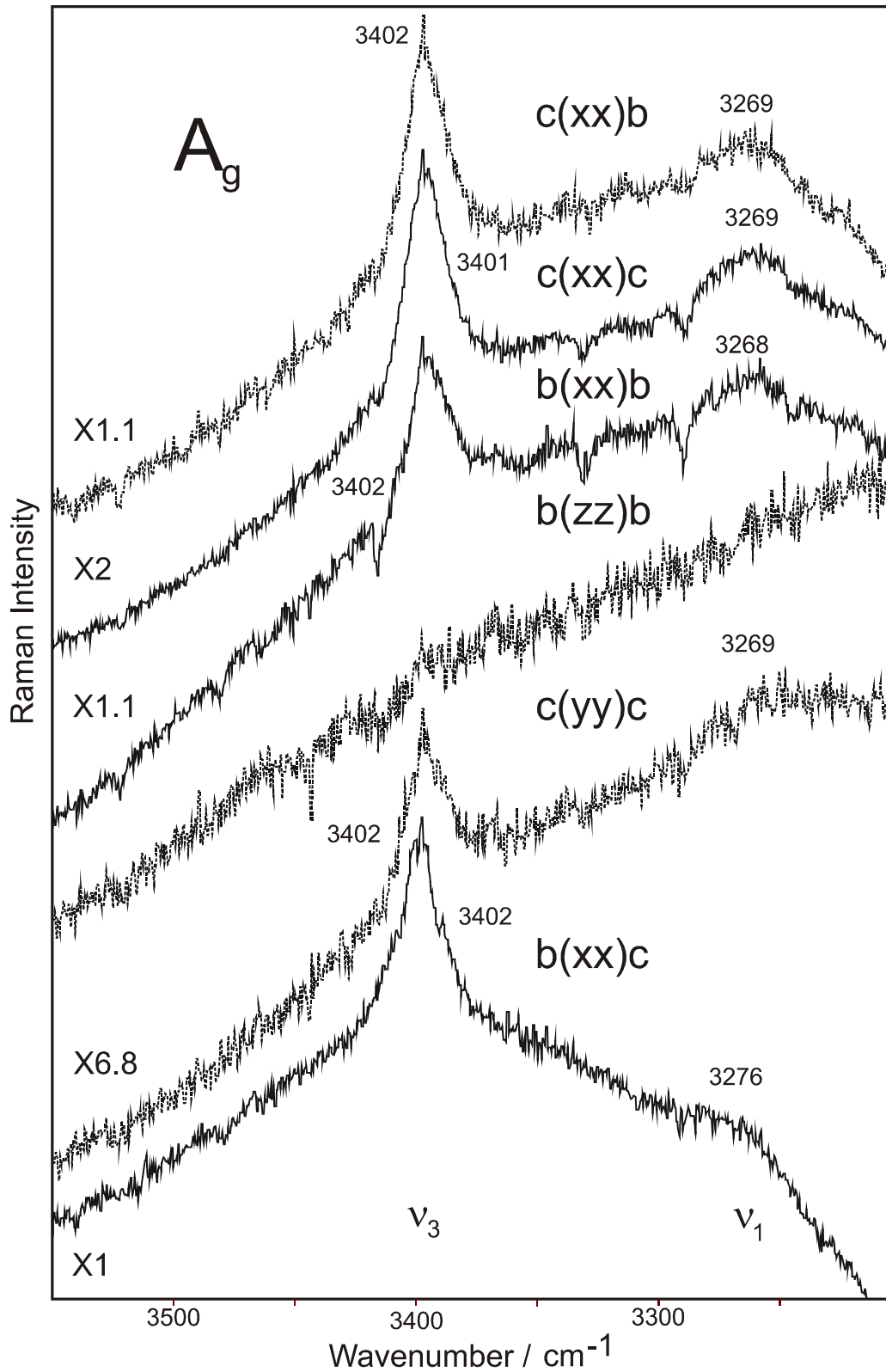


Abb. 9 Einkristall-Raman-Spektren der Rasse A_g von $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Bereich der OH-Streckschwingungen bei unterschiedlichen Messgeometrien $\mu(ij)\nu$ (n_1 und n_3 : symmetrische und antisymmetrische OH-Streckschwingung; für weitere Erklärungen siehe Fig. 4).

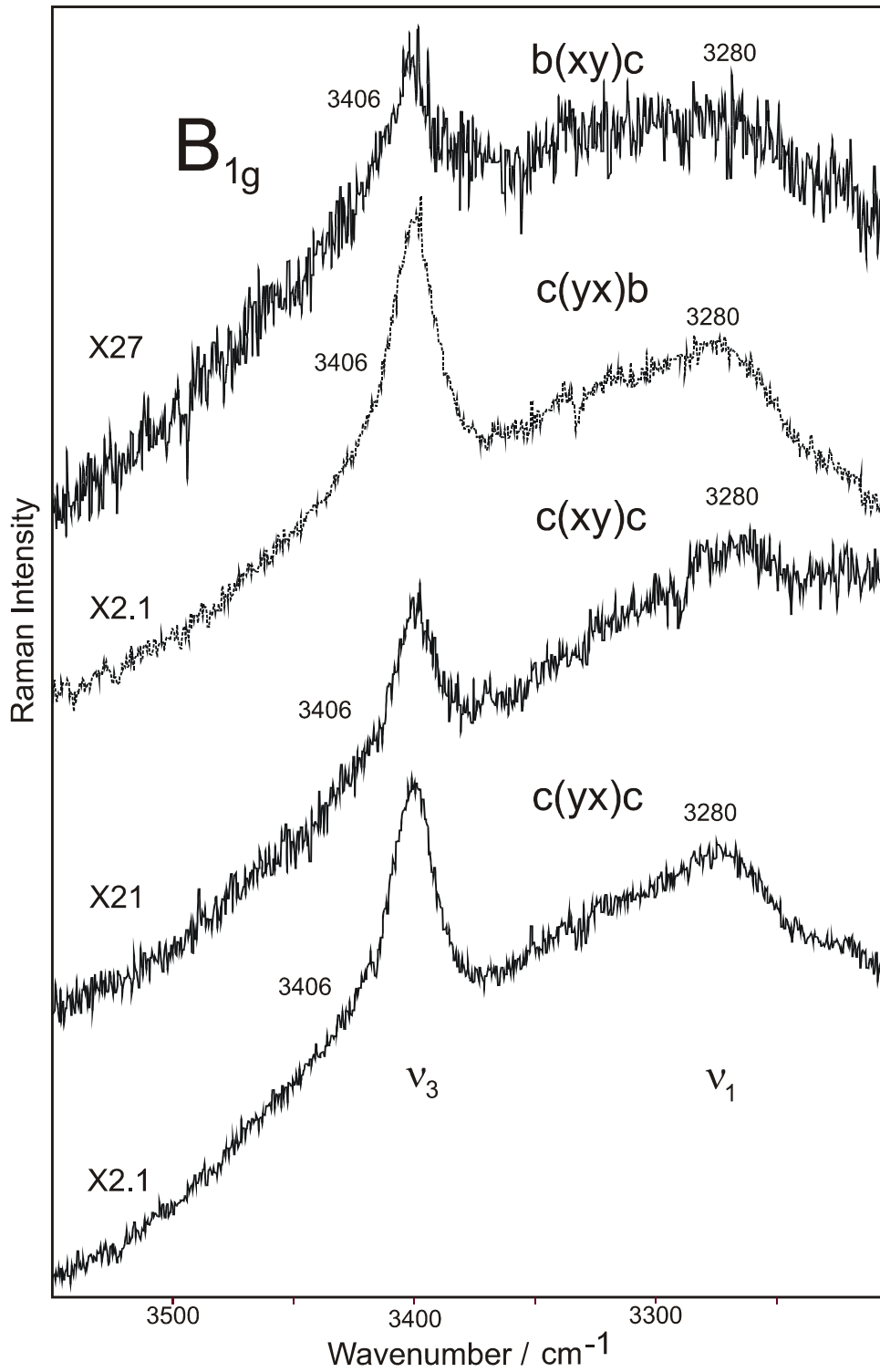


Abb. 10 Einkristall-Raman-Spektren der Rasse B_{1g} von $Ni(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$ im Bereich der OH-Streckschwingungen bei unterschiedlichen Messgeometrien $\mu(ij)\nu$ (\mathbf{n}_1 und \mathbf{n}_3 : symmetrische und antisymmetrische OH-Streckschwingung; für weitere Erklärungen siehe Fig. 4).

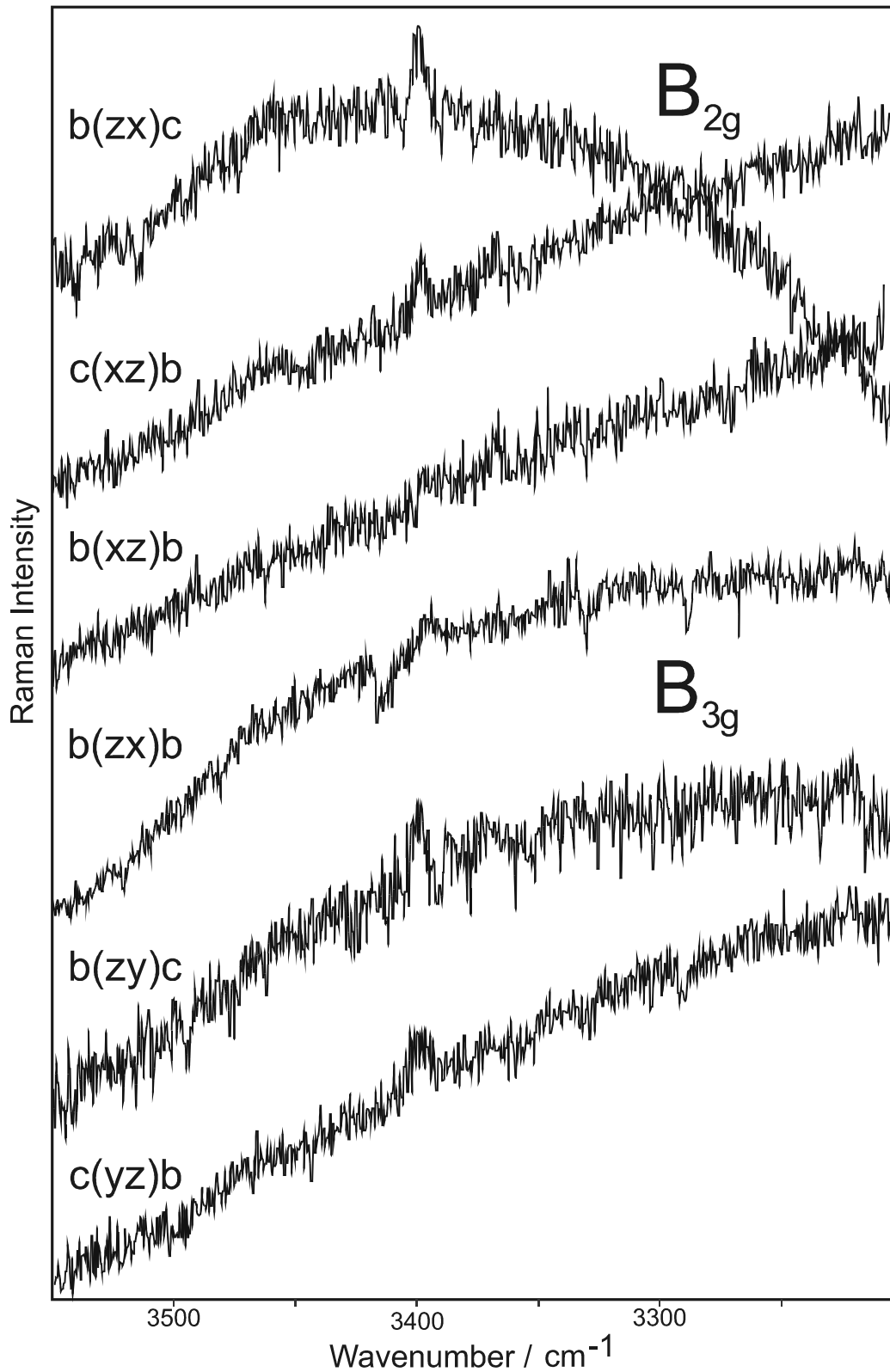


Abb. 11 Einkristall-Raman-Spektren der Rassen B_{2g} und B_{3g} von Ni(IO₃)₂·2H₂O im Bereich der OH-Streckschwingungen bei unterschiedlichen Messgeometrien $\mu(ij)v$ (für weitere Erklärungen siehe Fig. 4).

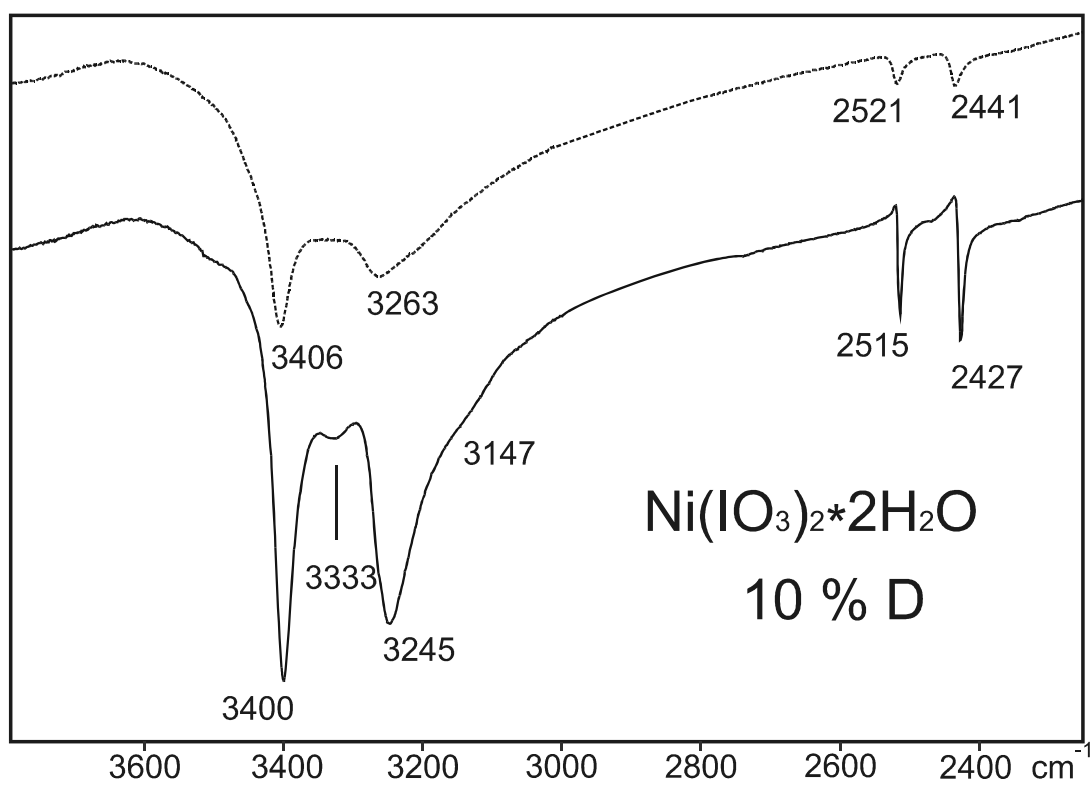


Abb. 12 IR-Spektren von Ni(IO₃)₂·2H₂O (10%D) im Bereich der OH/OD-Streckschwingungen (RT: --- und T = 95 K: —).

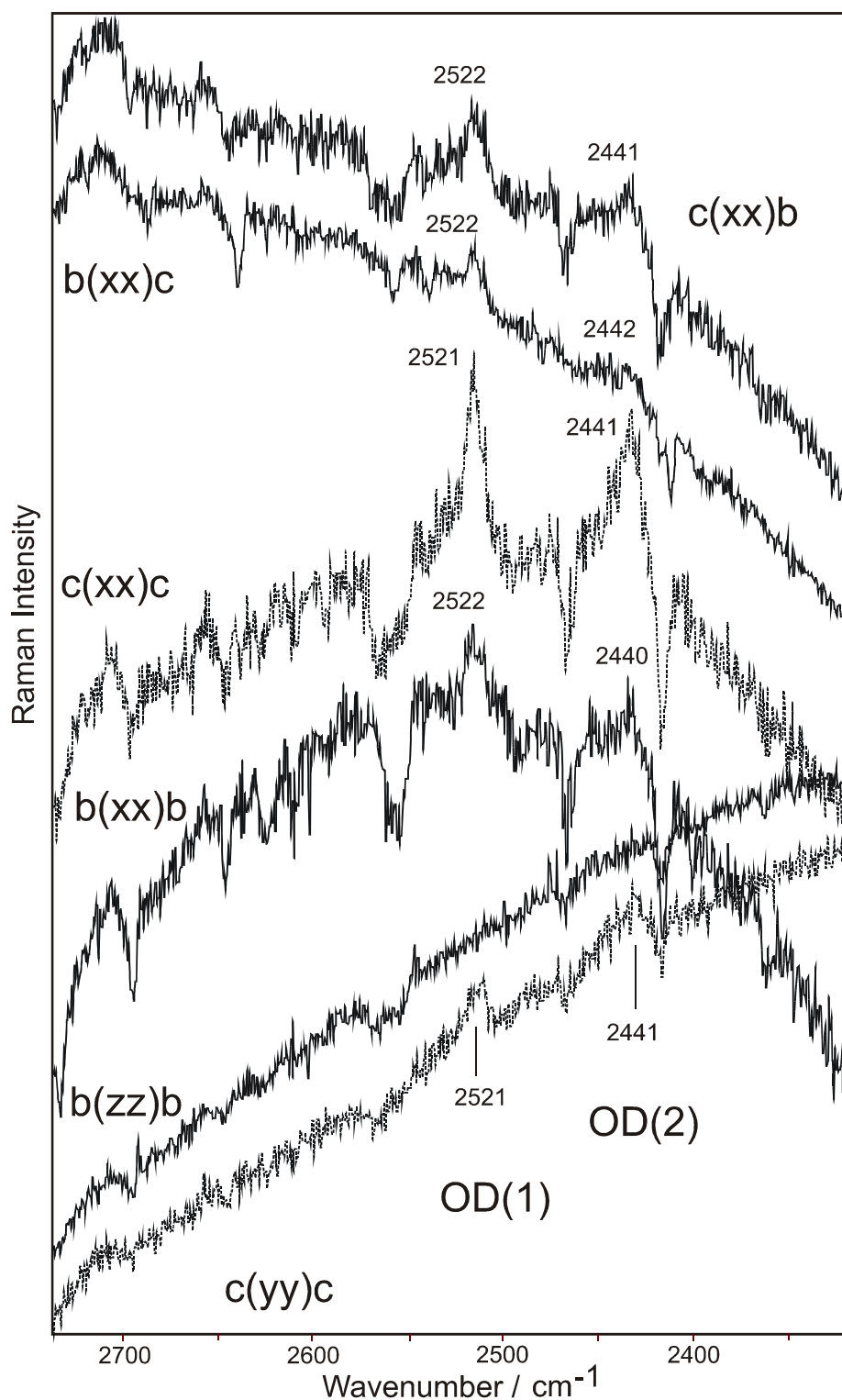


Abb. 13 Einkristall-Raman-Spektren von Ni(IO₃)₂·2(H,D)₂O (10%D) im Bereich der ungekoppelten OD-Streckschwingungen von matrix-isolierten HDO Molekülen bei unterschiedlichen Messgeometrien $\mu(ij)v$ (für weitere Erklärungen siehe Fig. 4 und 5).

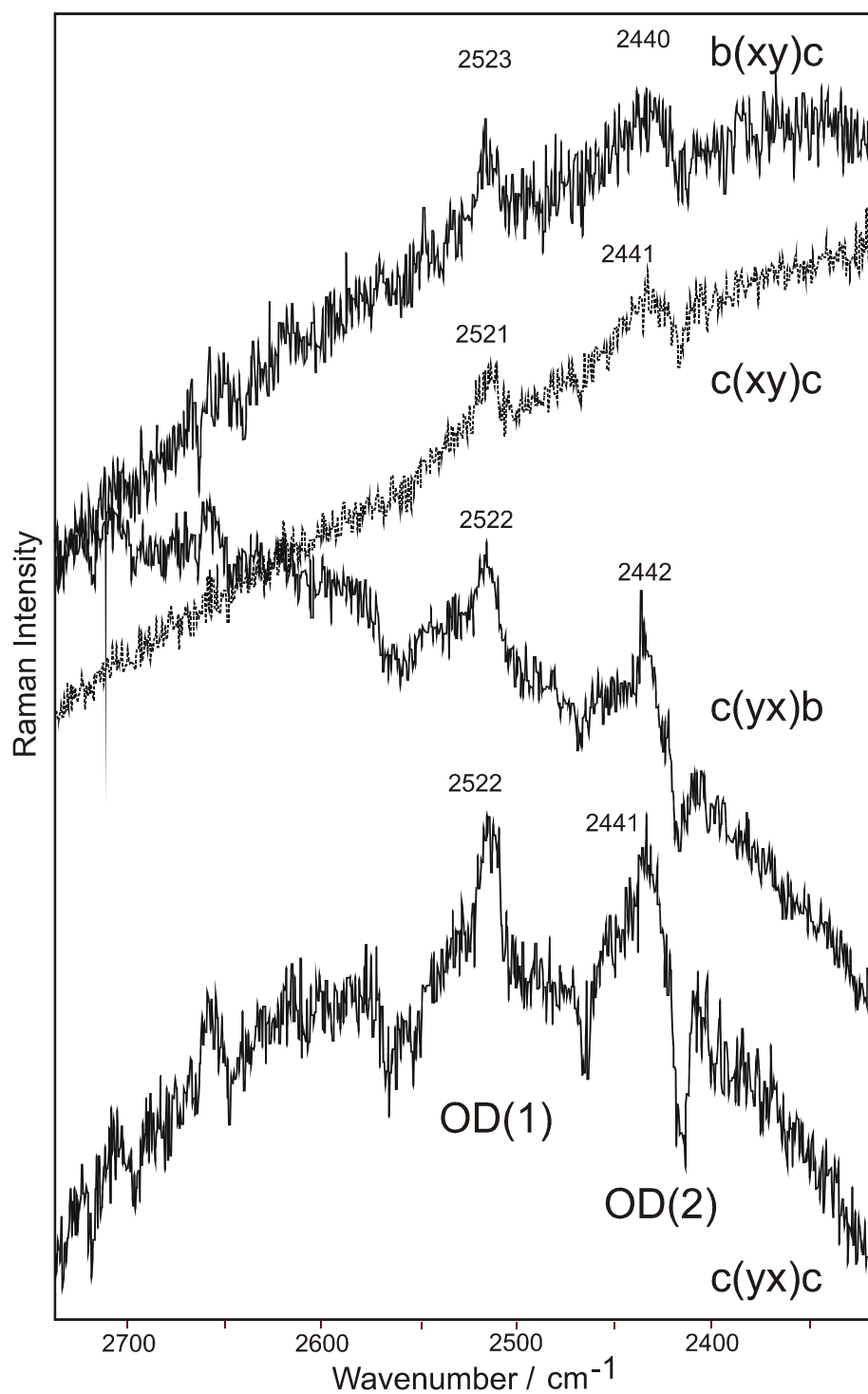


Abb. 14 Einkristall-Raman-Spektren von Ni(IO₃)₂·2(H,D)₂O (10%D) im Bereich der ungekoppelten OD-Streckschwingungen von matrix-isolierten HDO Molekülen bei unterschiedlichen Messgeometrien $\mu(ij)v$ (für weitere Erklärungen siehe Fig. 4 und 5).

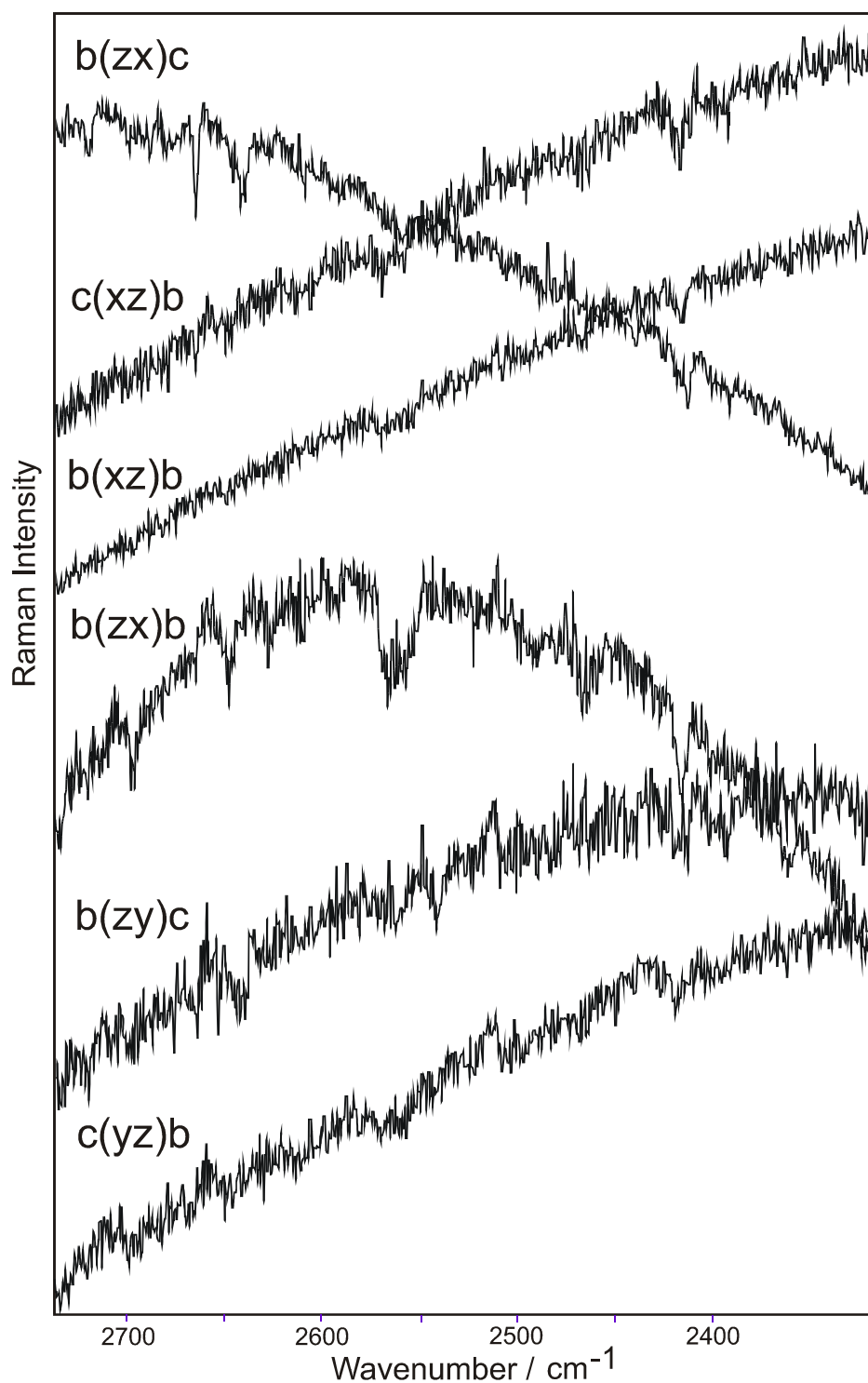


Abb. 15 Einkristall-Raman-Spektren von Ni(IO₃)₂·2(H,D)₂O (10%D) im Bereich der ungekoppelten OD-Streckschwingungen von matrix-isolierten HDO Molekülen bei unterschiedlichen Messgeometrien $\mu(ij)\nu$ (für weitere Erklärungen siehe Fig. 4 und 5).

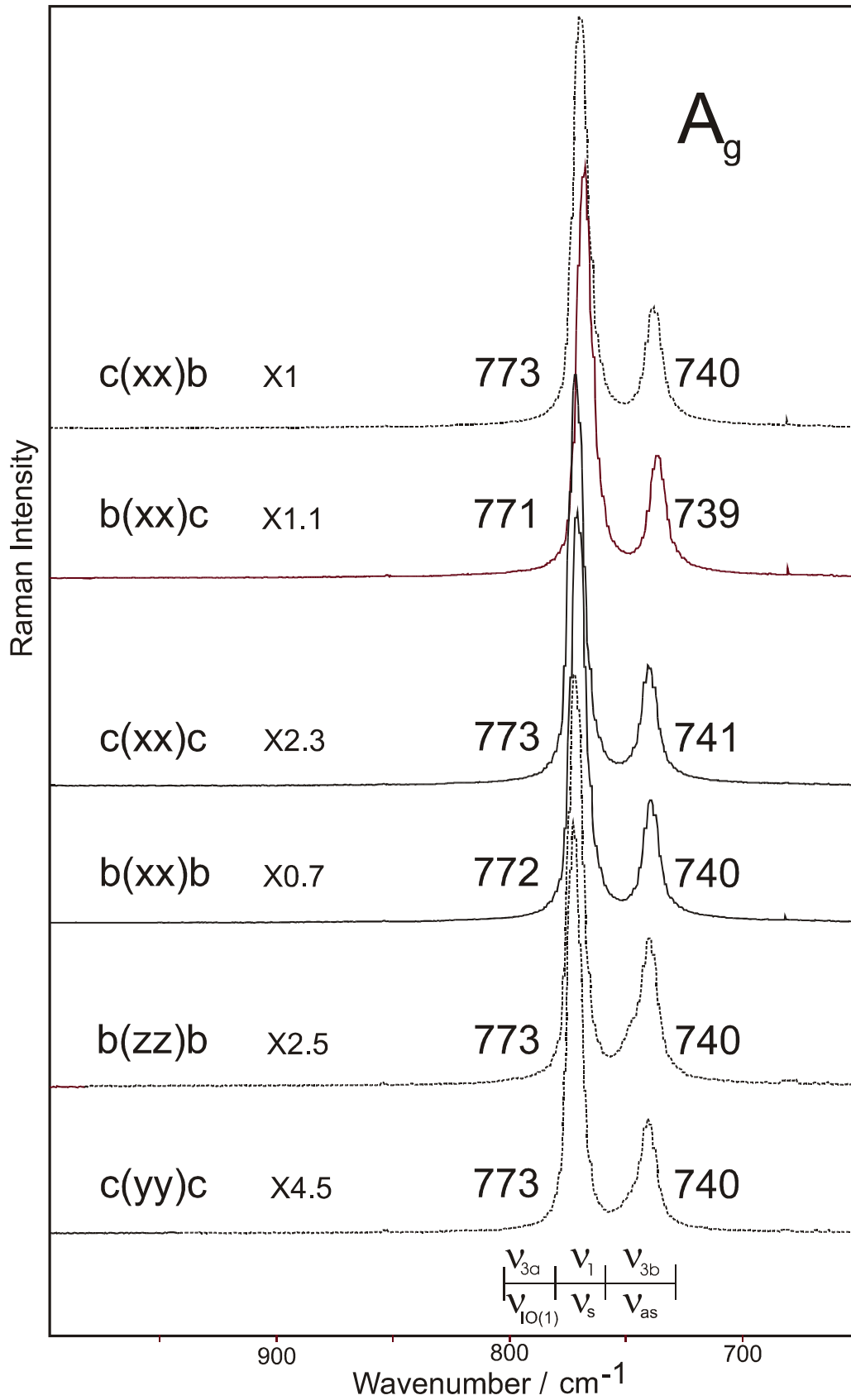


Abb. 16 Einkristall-Raman-Spektren der Rasse A_g von Ni(IO₃)₂·2H₂O im Bereich der IO-Streckschwingungen (für weitere Erklärungen siehe Fig. 3 und 4).

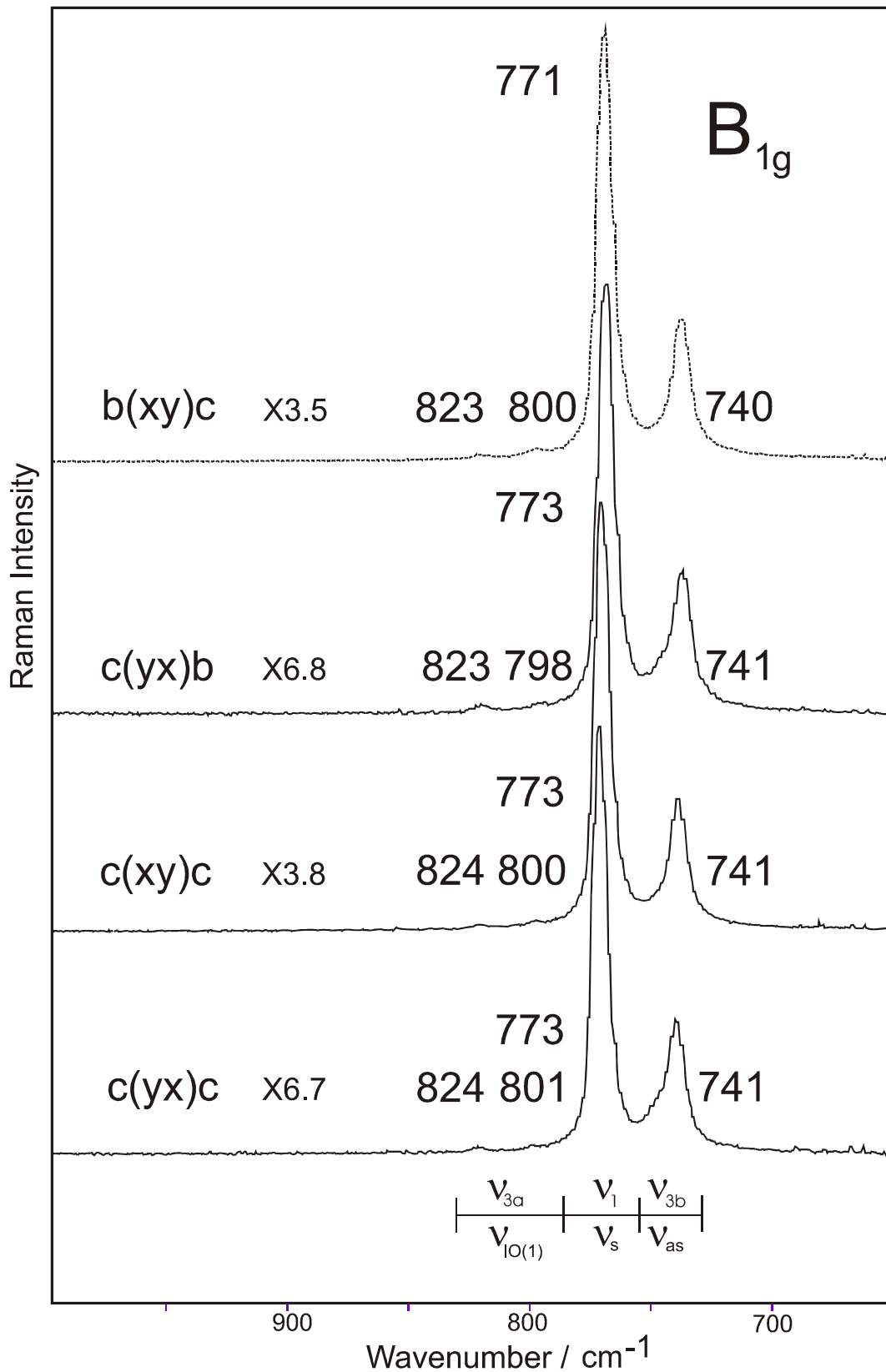


Abb. 17 Einkristall-Raman-Spektren der Rasse B_{1g} von $Ni(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$ im Bereich der IO-Streckschwingungen (für weitere Erklärungen siehe Fig. 3 und 4).

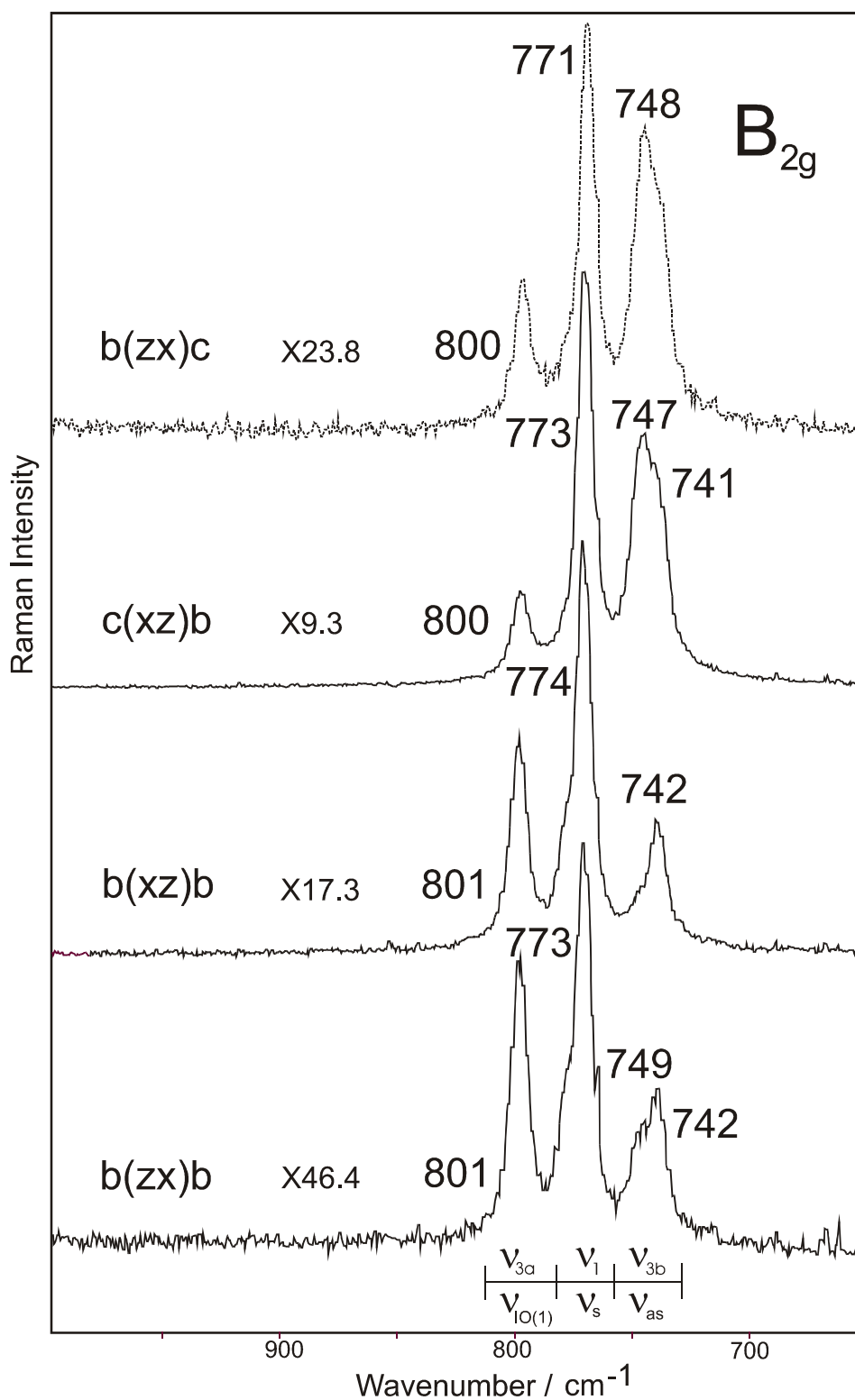


Abb. 18 Einkristall-Raman-Spektren der Rasse B_{2g} von $Ni(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$ im Bereich der IO-Streckschwingungen (für weitere Erklärungen siehe Fig. 3 und 4).

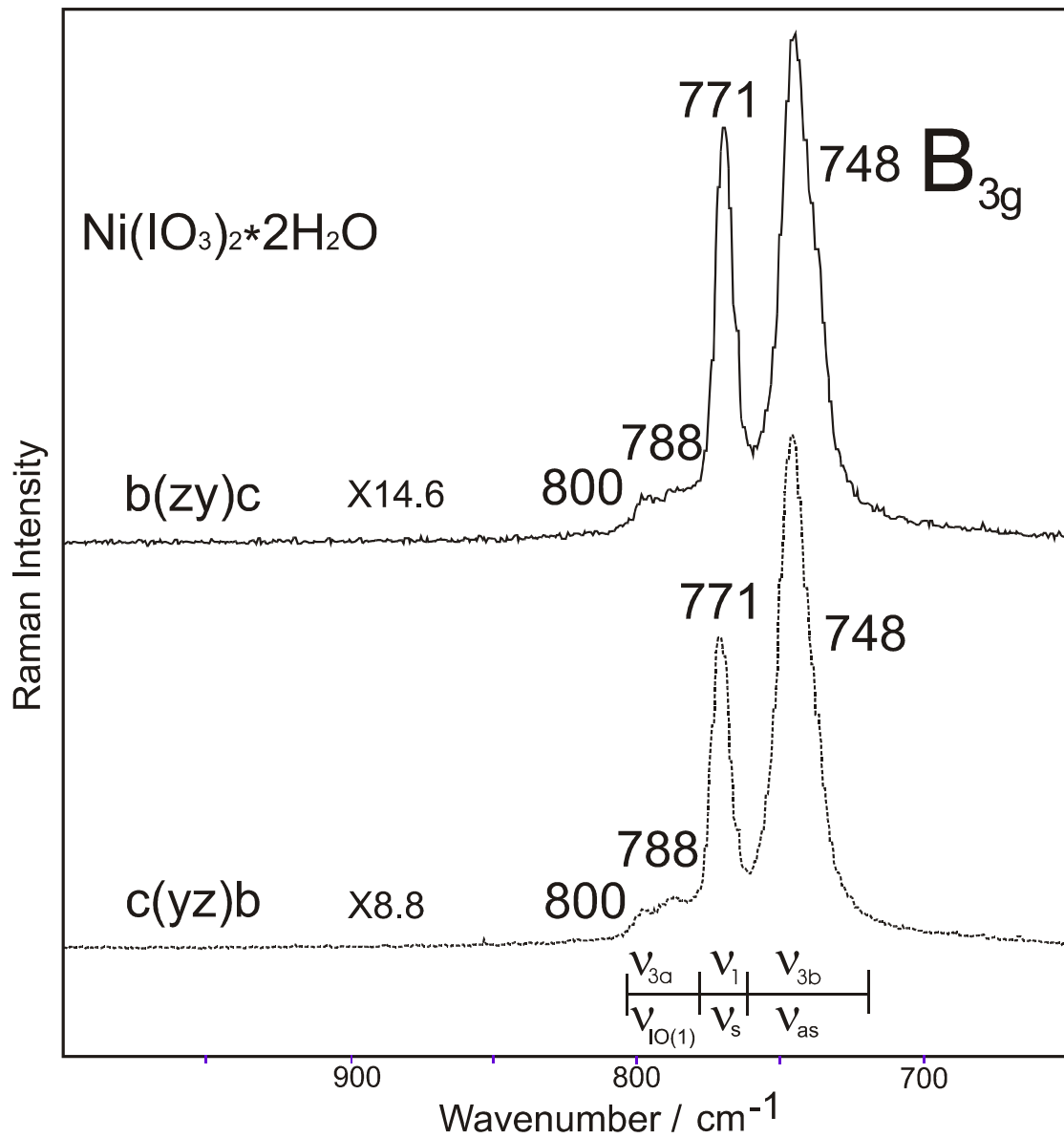


Abb. 19 Einkristall-Raman-Spektren der Rasse B_{3g} von $Ni(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$ im Bereich der IO-Streckschwingungen (für weitere Erklärungen siehe Fig. 3 und 4).

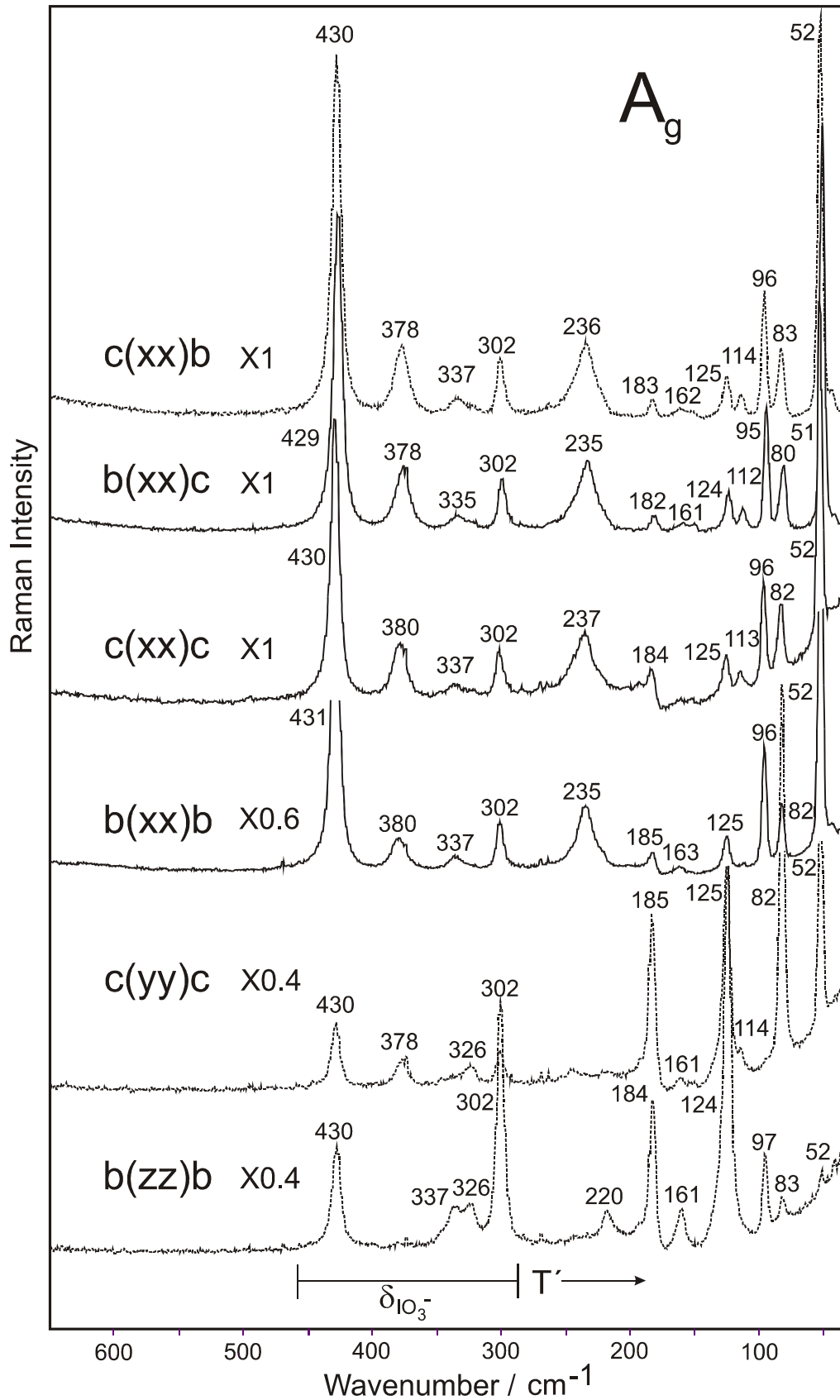


Abb. 20 Einkristall-Raman-Spektren der Rasse A_g von $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in der Region $< 700 \text{ cm}^{-1}$ bei unterschiedlichen Messgeometrien $\mu(ij)v$.

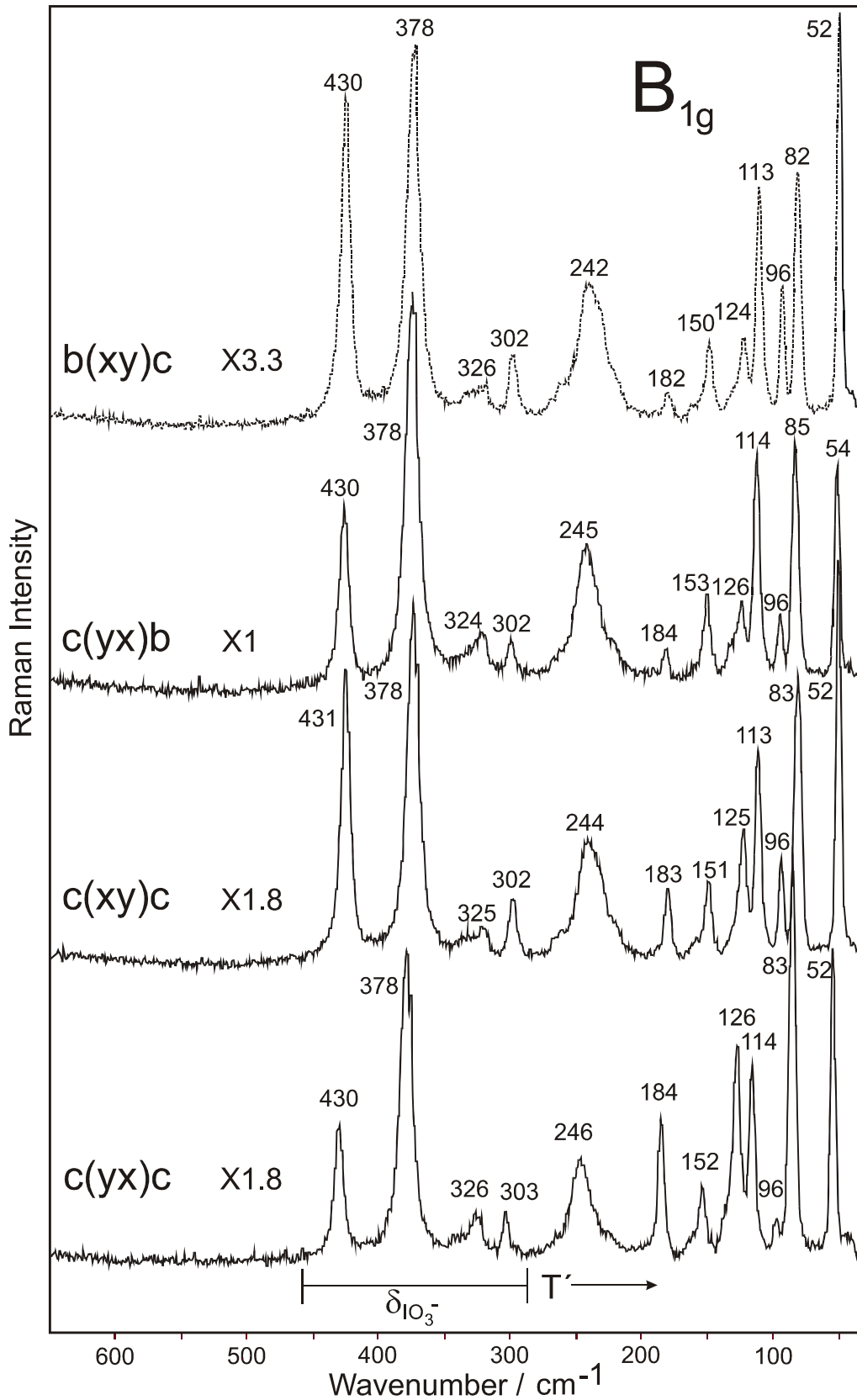


Abb. 21 Einkristall-Raman-Spektren der Rasse B_{1g} von $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in der Region $< 700 \text{ cm}^{-1}$ bei unterschiedlichen Messgeometrien $\mu(ij)v$.

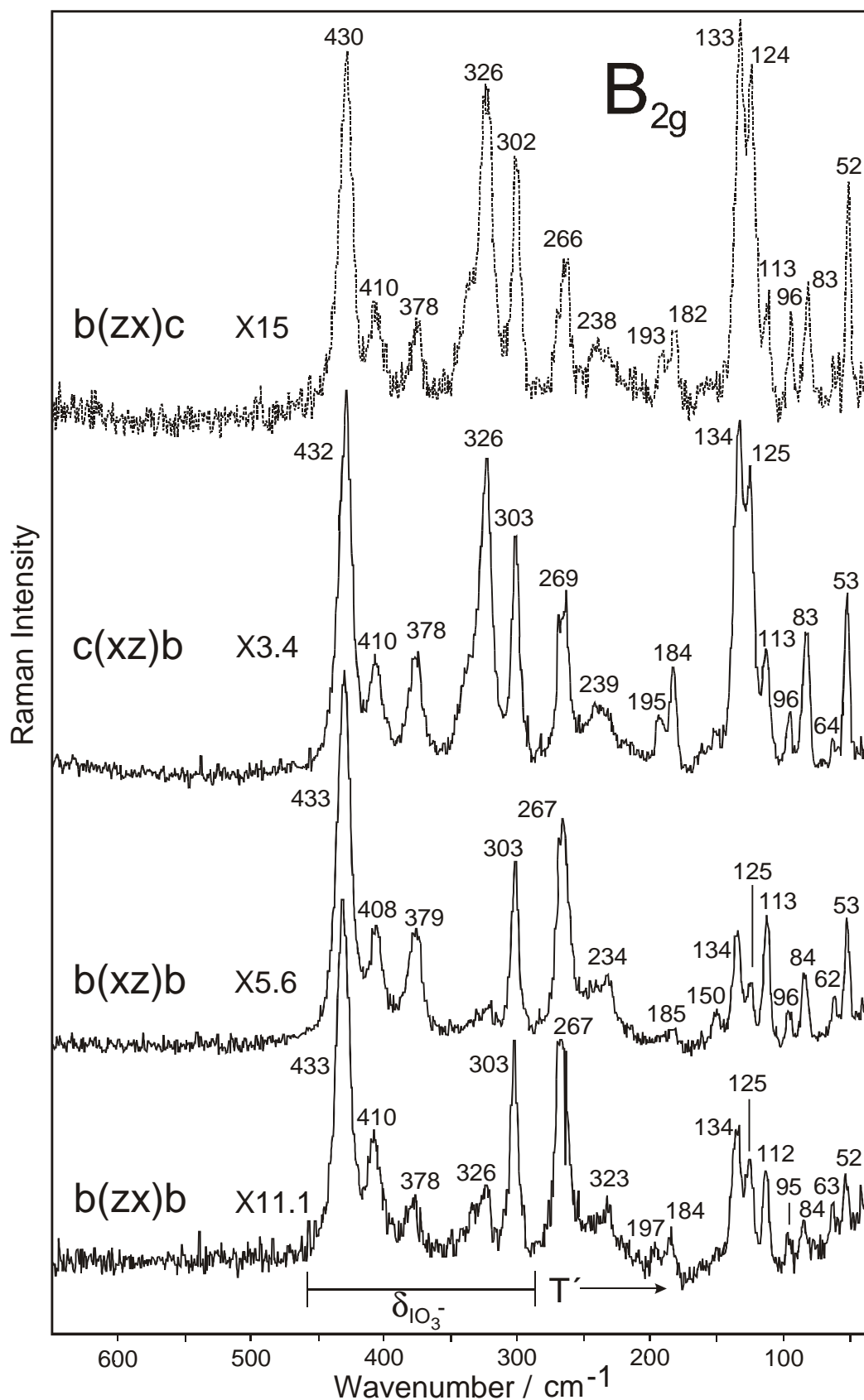


Abb. 22 Einkristall-Raman-Spektren der Rasse B_{2g} von $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in der Region $< 700 \text{ cm}^{-1}$ bei unterschiedlichen Messgeometrien $\mu(ij)v$.

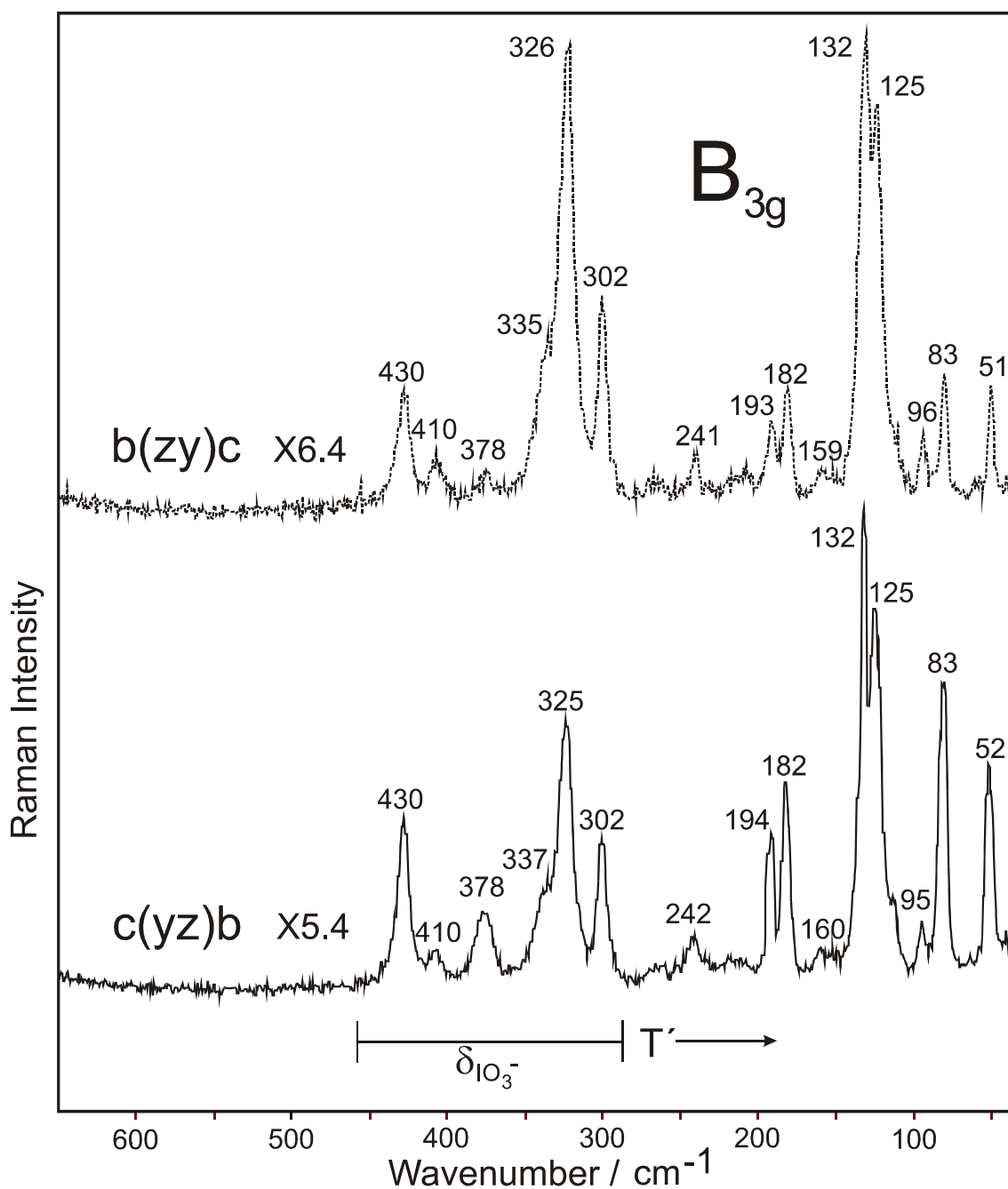


Abb. 23 Einkristall-Raman-Spektren der Rasse B_{3g} von Ni(IO₃)₂·2H₂O in der Region < 700 cm⁻¹ bei unterschiedlichen Messgeometrien μ(ij)v.

5 α -Hopeit ($\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und Phosphophyllit ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

5.1 Einleitung

α -Hopeit ($\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und Phosphophyllit ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) entstehen beide während der industriellen Phosphatierung. Darunter versteht man die Herstellung einer schwerlöslichen Metallphosphatschicht auf einem Substrat aus Eisen, Zink bzw. einer Legierung beider Elemente. Das Verfahren führt z.B. zu einer Erhöhung der Haftfestigkeit von organischen Lackschichten und zur Verbesserung des Korrosionsschutzes. Weiterhin resultiert daraus eine verbesserte Bearbeitbarkeit für spanlose Kaltverarbeitung (Draht- und Rohrzug, Tiefziehen) sowie eine elektrische Isolation mit Durchschlagsfestigkeiten von bis zu 700 Volt. Typische Anwendungen findet man daher im Automobilbau, in der Weißwarenindustrie (Küchengeräte, Waschmaschinen) und bei der Behandlung von Transformatorenblechen.

Bei der Zinkphosphatierung bildet sich auf Eisen oder Stahl ein Gemisch aus orthorhombischem α -Hopeit und Phosphophyllit während auf Zink als Grundmetall nur α -Hopeit abgeschieden wird.

Obwohl es sich bei den beiden Verbindungen um technisch wichtige Metallphosphathydrate handelt, und in industriellen Laboratorien die Qualitätskontrolle von Phosphatschichten mittels schwingungsspektroskopischer Methoden erfolgt, ist eine detaillierte schwingungsspektroskopische Untersuchung beider Verbindungen bisher nicht vorgenommen worden. Mittels Matrixisolationsspektroskopie an partiell deuterierten Präparaten wurde ferner das Wasserstoffbrückenbindungsschema beider Verbindungen untersucht.

5.2 Gegenüberstellung α -Hopeit und Phosphophyllit

α -Hopeit kristallisiert in der orthorhombischen zentrosymmetrischen Raumgruppe $\text{Pnma} = \text{D}_{2h}^{16}$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle ($a = 10.597(3)$, $b = 18.318(8)$, $c = 5.031(1)$ Å) [80,81]. Phosphophyllit kristallisiert in der ebenfalls zentrosymmetrischen aber monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/c = \text{C}_{2h}^5$ mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle ($a = 10.2797(8)$, $b = 5.0702(0)$, $c = 10.5222(0)$ Å; $\beta = 120.93(0)^\circ$) [82,83]. Beide Strukturen haben große Ähnlichkeit (siehe Abb.1).

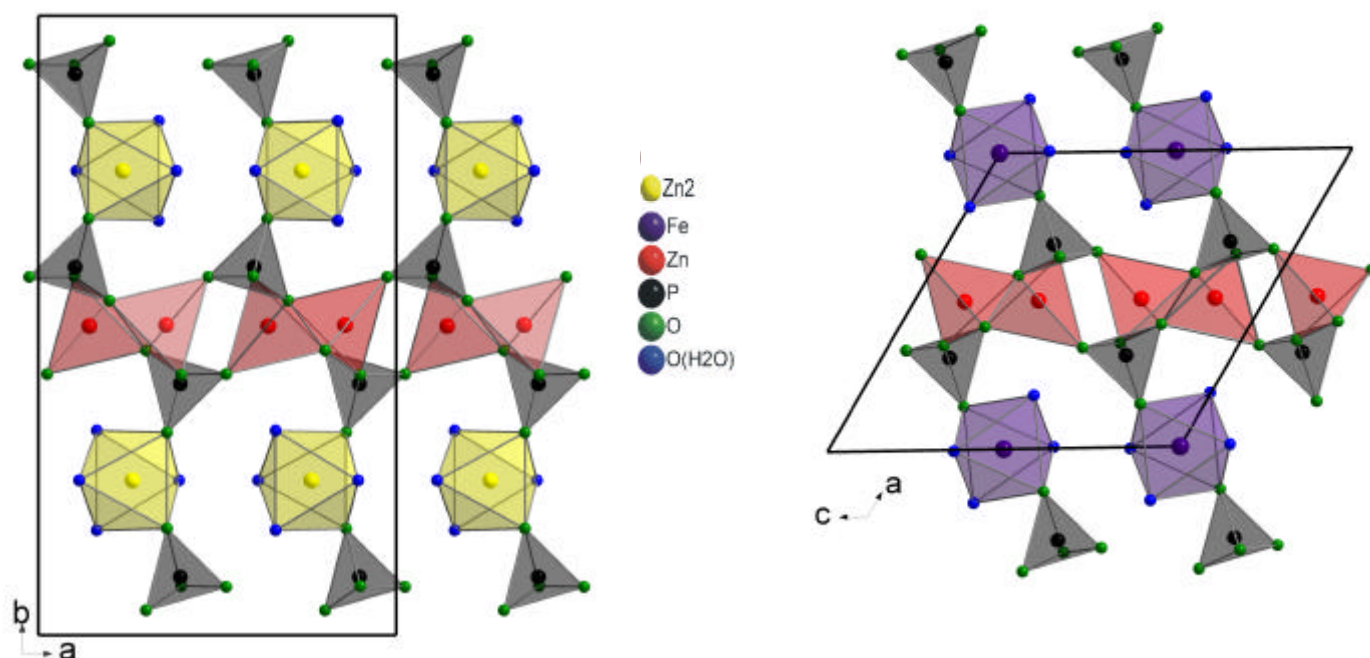


Abb. 1 Kristallstrukturen von α -Hopeit (rechts) und Phosphophyllit (links).

Es dominieren alternierende Schichten von tetraedrischen ZnO_4 und oktaedrischen $\text{ZnO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ -Baueinheiten in der (010) Ebene, bzw. oktaedrischen $\text{FeO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ in der (100) Ebene. Das PO_4^{3-} -Ion besetzt die allgemeine 8d bzw. die 4e-Lage mit C_1 Lagesymmetrie und verbindet die Tetraeder- mit den Oktaeder-Schichten.

Die gravierendsten Unterschiede zwischen beiden Verbindungen bestehen in der Anzahl der Kristallwassermoleküle und der Position der nicht-wassergebundenen-Sauerstoff-Atome. Hopeit besitzt 3 Kristallwassermoleküle, wobei 2 Wassermoleküle die 4c Position mit C_s -Lagesymmetrie und eines die 8d Position mit C_1 -Lagesymmetrie besitzt. Die beiden Sauerstoffe des $\text{ZnO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ -Oktaeders, welcher nicht an ein Wassermolekül gebunden sind (in Abb. 1 grün gezeichnet), befinden sich in einer cis-Position zueinander, wohingegen die eisenhaltige Verbindung nur 2 Kristallwassermoleküle besitzt, und beide die 4e-Position mit C_1 -Lagesymmetrie besetzen. Die nicht-wassergebundenen Sauerstoff-Atome (in Abb. 1 ebenfalls grün gezeichnet) des Fe-Oktaeders sind in trans-Konfiguration angeordnet. Nach kürzlich durchgeführten Mössbauer-Experimenten durch Pawlig [84], besitzt der Fe-Oktaeder unverzerrte O_h -Symmetrie.

Da die nachfolgend aufgeführte Publikation [85] wegen Wahrung der Priorität vorab veröffentlicht worden ist, wird diese hier vollständig wiedergegeben. Anschließend werden unveröffentlichte Ergebnisse von in-vivo kristallisierten Zinkphosphatzementen dargelegt.

5.3 Vibrational Analysis of Iron and Zinc Phosphate Conversion Coating Constituents

Abstract

The FT-MIR / FT-FIR and NIR-FT-Raman spectra of orthorhombic α -Zn₃(PO₄)₂·4H₂O (α -hopeite) and monoclinic Zn₂Fe(PO₄)₂·4H₂O (phosphophyllite), including deuterated samples, have been measured in the polycrystalline state at room temperature and below. The distribution of vibrational levels was related to the results of complete unit-cell group analyses. The number of uncoupled OD stretching modes of α -hopeite (isotopically dilute samples) strongly exceeds that expected from the number of hydrogen positions of the structure reported. In contrast, unequivocal assignment of the four hydrogen bonds of phosphophyllite has been performed. The distortion of the phosphate tetrahedra, as revealed from both site group and unit-cell group splitting of the PO stretching modes, is found to be almost equal in both compounds, in accordance with the identical tetrahedral linkage scheme.

Introduction

In the automotive industries the phosphating conversion process, applied to iron and steel alloys, serves as an excellent bonding agent for the retention of polymeric rust preventative topcoatings. When applied, paint adhesion and corrosion protection are greatly enhanced [86,87]. An industrial phosphating process covers steps of cleaning, rinsing, activating, phosphating, sealing and drying. The phosphating and sealing steps are generally done by a phosphating line/bath which is referred to as the conventional iron and zinc phosphate conversion coatings [88].

Typically, phosphate coatings on iron and steel are formed of polycrystalline orthorhombic α -Zn₃(PO₄)₂·4H₂O (α -hopeite), and monoclinic Zn₂Fe(PO₄)₂·4H₂O (phosphophyllite), respectively. Nowadays simple solutions of zinc phosphate and phosphoric acid are seldom used. Rising quality standards demand more sophisticated phosphating systems, e.g. the so-called tri-cation bath, which contains, apart from zinc, nickel and manganese in various concentrations [89-91]. Iron is incorporated into the phosphate coating following dissolution from the steel substrate.

Besides analytical techniques such as XPS, XRD, SIMS, and EELS, which have been frequently used to study structural and morphological properties of phosphate coatings [92-96], especially infrared [97-100] and Raman spectroscopy [101,102] have revealed to be adequate methods for qualitative and quantitative characterization of the surface layers. Vibrational spectroscopic techniques can give valuable information about the structural changes that take place when nickel and manganese cations enter the α -hopeite and phosphophyllite host lattices provided that their vibrational properties are well known. Moreover, it has been reported that electrochemical disintegration of phosphate coatings can be successfully studied using vibrational spectroscopic methods [103]. In addition to its industrial application, α -hopeite constitutes the matrix phase of in vivo matured zinc phosphate dental cement, which is primarily used to attach prefabricated crowns and inlays to teeth [104,105]. It has been reported that infrared spectroscopy is a powerful tool for the investigation of in vivo matured cements [106]. Despite their widespread industrial and biomedical use, no detailed vibrational analyses of the IR and Raman spectra of the compounds under discussion have been presented in the literature so far. Therefore, in the present work, the IR and Raman spectra of α -hopeite and phosphophyllite, including isotopically diluted and enriched samples, are recorded and analyzed.

Experimental

Polycrystalline samples of α -hopeite and phosphophyllite were prepared by precipitation from an aqueous solution of zinc acetate and orthophosphoric acid, and from an aqueous solution of diammonium hydrogen phosphate, zinc sulfate, and iron(II) sulfate, respectively. Deuterated samples were obtained using D₂O instead of the protiated compounds. The phase purity and crystallinity of all samples was checked by powder X-ray diffraction measurements. The water content of the samples was checked by thermogravimetric analysis.

The infrared spectra in the region 4000-100 cm⁻¹ were recorded on a Bruker IFS 113v Fourier transform interferometer (spectral resolution < 2 cm⁻¹) equipped with a DTGS detector. For the mid-IR a KBr beamsplitter was used while for the FIR region a multilayer (Ge coated mylar) has been employed. Samples were measured using KBr discs, and Nujol and poly(chlorotrifluorethen) mulls (fluorolube) as matrices. Low-temperature infrared spectra were obtained using a variable temperature cell (P/N 21.500, Graseby Specac, St. Mary Gray, UK), driven by an Eurotherm controller 808.

Raman spectra in the region 3500-100 cm⁻¹ were obtained on a Bruker RFS 100/s Fourier transform spectrometer (resolution 2 cm⁻¹) equipped with a Nd³⁺:YAG laser (excitation wavelength: 1064 nm) and a liquid nitrogen cooled Ge detector. Samples were measured in glass capillaries employing the backscattering geometry. The employed laser output power, for spectra taken at RT, was in the range 40-250 mW since the green-yellowish phosphophyllite powder exhibited pronounced photodecomposition. Low temperature Raman spectra were measured using a R 495 temperature cell and a I 0454 temperature controller (both Bruker, Karlsruhe, Germany). The laser output power for the low-temperature spectra was in the range of 800 mW.

Group theoretical treatment

Complete unit-cell group analyses were calculated using the method reported by Mitra [107]. To gain further insight into the internal vibrations of the phosphate ions and the water molecules, the correlation method [108,109] was used.

Unit-cell group analysis for orthorhombic $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (α -hopeite)

Orthorhombic $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the centrosymmetric space group $\text{Pnma} = \text{D}_{2h}^{16}$ with four formula units per unit-cell [80,81]. The hydrogen positions are not yet determined. The structure of α -hopeite is dominated by alternating sheets of tetrahedral ZnO_4 and octahedral $\text{ZnO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ units, spreading in the (010) plane. The non-water oxygens of the $\text{ZnO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ octahedra are arranged in a cis-position. The PO_4^{3-} ions, occupying the general position 8d with C_1 site symmetry, connect the sheets of the ZnO_4 tetrahedra and the $\text{ZnO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ octahedra. The hydrate H_2O molecules divide in the ratio 1:1 between the 4c position with site symmetry C_s , and the 8d position. The zinc cations divide in the ratio 2:1 between the tetrahedral 8d and the octahedral 4c position.

The 300 vibrational modes of the unit-cell decompose according to the following representation : $\Gamma = 39\text{A}_g + 36\text{B}_{1g} + 39\text{B}_{2g} + 36\text{B}_{3g} + 36\text{A}_u + 39\text{B}_{1u} + 36\text{B}_{2u} + 39\text{B}_{3u}$ where $1\text{B}_{1u} + 1\text{B}_{2u} + 1\text{B}_{3u}$ are translations (acoustic modes). There are 297 optical zone-center modes, 150 of which are Raman active only and 111 IR active only (36 A_u modes are inactive both in IR and Raman spectra). Table 1 lists these modes and their symmetries. There are 120 internal vibrations of the PO_4^{3-} ions and the hydrate H_2O molecules, 14 of which are inactive. The PO_4^{3-} ions contribute 27 IR and 36 Raman modes to the 106 active internal vibrations (Table 2). The two kinds of hydrate H_2O molecules give rise to 19 IR and 24 Raman modes (Table 2). Since the crystal structure of α -hopeite is centrosymmetric, the Raman modes display g-symmetry and their IR counterparts u-symmetry (mutual exclusion principle).

Tab.1 Unit-cell group analysis of the zone-center modes of orthorhombic (space group Pnma) α -Zn₃(PO₄)₂·4H₂O [sites: Zn(1), C₁ (8d); Zn(2), C_s (4c); P, C₁ (8d); O(1) and O(2), C_s (4c); O(3) - O(8), C₁ (8d)]^a.

Species	n	n _i (H ₂ O)	n _i (PO ₄) ³⁻	n _R	n _T	n _T	Activity
A _g	39	7	9	8	15	0	Raman
B _{1g}	36	5	9	10	12	0	Raman
B _{2g}	39	7	9	8	15	0	Raman
B _{3g}	36	5	9	10	12	0	Raman
A _u	36	5	9	10	12	0	Silent
B _{1u}	39	7	9	8	14	1	IR
B _{2u}	36	5	9	10	11	1	IR
B _{3u}	39	7	9	8	14	1	IR
Σ	300	48	72	72	105	3	

^a n, total amount of irreducible representations; n_i, internal modes; n_R, librations; n_T, translational vibrations; n_T, translations

Tab. 2 Correlation chart of the internal modes of the PO₄³⁻ ions and hydrate H₂O molecules of α -hopeite (Zn₃(PO₄)₂·4H₂O).

PO ₄ ³⁻ : 8d lattice site		
Free molecule T _d	Site group C ₁	Space group Pnma/D _{2h} ¹⁶
A ₁ : ν ₁ (R)	A	A _g (R)
E: ν ₂ (R)		A _u -
F ₂ : ν ₃ (R,IR)		B _{1g} (R)
		B _{1u} (IR)
F ₂ : ν ₄ (R,IR)		B _{2g} (R)
		B _{2u} (IR)
		B _{3g} (R)
		B _{3u} (IR)
H ₂ O: 4e lattice site		
Free molecule C _{2v}	Site group C _s	Space group Pnma/D _{2h} ¹⁶
A ₁ : ν _s , δ (R, IR)	A'	A _g (R)
		A _u -
		B _{1g} (R)
		B _{1u} (IR)
		B _{2g} (R)
B ₂ : ν _{as} (R,IR)	A''	B _{2u} (IR)
		B _{3g} (R)
		B _{3u} (IR)
H ₂ O: 8d lattice site		
Free molecule C _{2v}	Site group C _s	Space group Pnma/D _{2h} ¹⁶
A ₁ : ν _s , δ (R; IR)	A	A _g (R)
		A _u -
		B _{1g} (R)
		B _{1u} (IR)
		B _{2g} (R)
B ₂ : ν _{as} (R,IR)		B _{2u} (IR)
		B _{3g} (R)
		B _{3u} (IR)

Unit-cell group analysis for Zn₂Fe(PO₄)₂·4H₂O (phosphophyllite)

Phosphophyllite crystallizes in the centrosymmetric space group $P2_1/c = C_{2h}^5$ with two formula units per unit-cell [82]. The hydrogen positions have been determined by neutron diffraction [83]. The structure of phosphophyllite is similar to α -hopeite. Sheets of octahedral FeO₂(H₂O)₄ and tetrahedral ZnO₄ units spread in the (100) plane. The non-water oxygen atoms of the FeO₂(H₂O)₄ unit are arranged in trans-configuration. After Mössbauer experiments [84], the FeO₂(H₂O)₄ octahedra possess undistorted O_h symmetry. This is shown from the observation of only one doublet in the spectrum. The respective quadrupole splitting and isomeric shifts are 3.444(3) and 1.267(2) mm s⁻¹, respectively.

Irreducible representations and activities calculated for the zone centre modes are listed in Table 3. The unit-cell group analysis predicts that 150 modes are distributed among 15A_g + 15B_g + 15A_u + 15B_u internal modes, 9A_g + 9B_g + 9A_u + 9B_u librational modes, and 12A_g + 14B_g + 12A_u + 13B_u translational ones. These data take into account the fact that the structure consists of isolated PO₄³⁻ tetrahedra, occupying the general position 4e with C₁ site symmetry. The PO₄³⁻ ions give rise to 18 IR and 18 Raman modes of the total 60 active internal vibrations (Table 4). The hydrate H₂O molecules, which occupy the general position 4e, contribute 12 IR and 12 Raman modes (Table 4). Due to the centrosymmetric structure, the mutual exclusion principle is obeyed as in the case of α -hopeite.

Tab. 3 Unit-cell group analysis of the zone-center modes of monoclin (space group P2₁/c) Zn₂Fe(PO₄)₂·4H₂O [sites: Fe, C_i (2a); Zn, C₁ (4e); P, C₁ (4e); O(1) - O(6), C₁ (4e); H(1) - H(4), C₁ (4e)]^a.

Species	N	n _i (H ₂ O)	n _i (PO ₄) ³⁻	n _R	n _T	n _T	Activity
A _g	36	6	9	9	12	0	Raman
B _g	39	6	9	9	14	1	Raman
A _u	36	6	9	9	12	0	IR
B _u	39	6	9	9	13	2	IR
Σ	150	24	36	36	51	3	

^a See Table 1

Tab. 4 Correlation chart of the internal modes of the PO₄³⁻ ions and hydrate H₂O molecules of phosphophyllite (Zn₂Fe(PO₄)₂·4H₂O).

PO ₄ ³⁻ : 4e lattice site			
Free molecule T _d	Site group C ₁	Space group P2 ₁ /c / C _{2h} ⁵	
A ₁ : ν ₁ (R)	A	A _g (R)	
E: ν ₂ (R)		A _u (IR)	
F ₂ : ν ₃ (R,IR)		B _g (R)	
F ₂ : ν ₄ (R,IR)		B _u (IR)	
H ₂ O: 4e lattice site			
Free molecule C _{2v}	Site group C ₁	Space group P2 ₁ /c / C _{2h} ⁵	
A ₁ : ν _s , δ(R, IR)	A	A _g (R)	
		A _u (IR)	
B ₂ : ν _{ac} (R,IR)		B _g (R)	
		B _u (IR)	

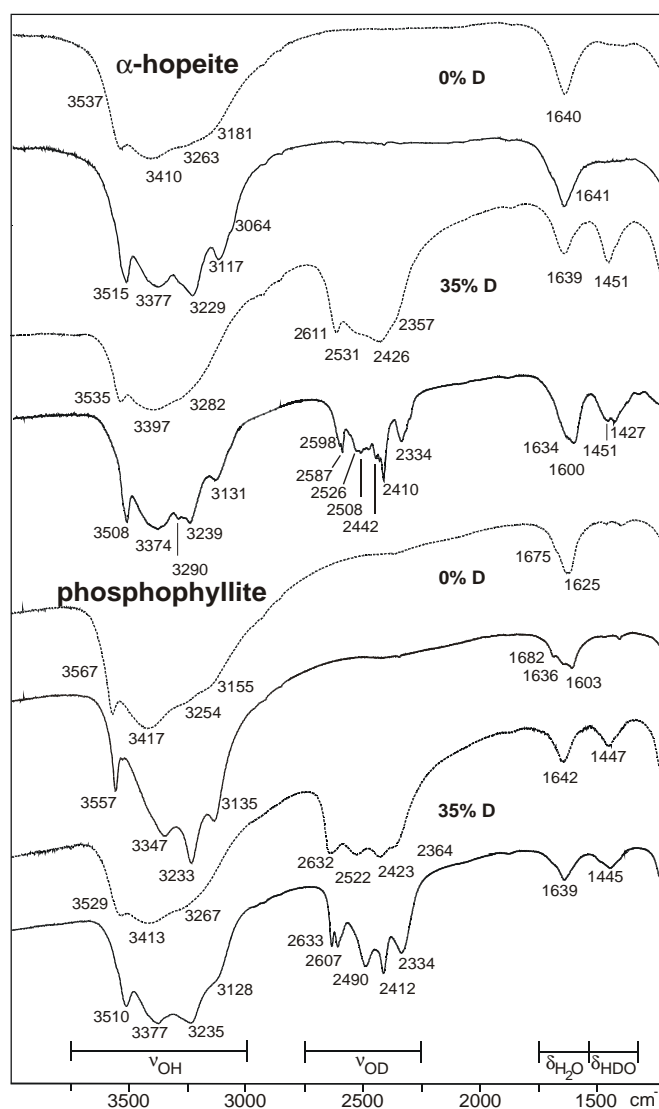
Results and discussion

The infrared and Raman spectra of α -hopeite and phosphophyllite are shown in Figs. 1 - 4. They resemble the room-temperature spectra reported in [81,83]. The infrared and Raman spectra of both compounds display a large amount of bands. This is owing to the great number of atoms in the primitive unit cell and the low space group symmetry. The mutual exclusion principle of the IR and Raman bands of the two phosphates is obviously obeyed.

In addition, the spectra of the title compounds resemble each other very strongly. Hence, distinction of respective phases in phosphate coatings is not easy. As proof for α -hopeite the Raman bands at 1150, 1055, and 310 cm^{-1} are recommended, for phosphophyllite those at 1135, 1070, and 118 cm^{-1} (see Fig. 3).

Fig. 1

Infrared transmission spectra of $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (α -hopeite) and $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (phosphophyllite) in the region of 4000 – 1400 cm^{-1} (internal modes of the hydrate H_2O molecules) (full lines: liquid nitrogen temperature, dotted lines: ambient temperature).



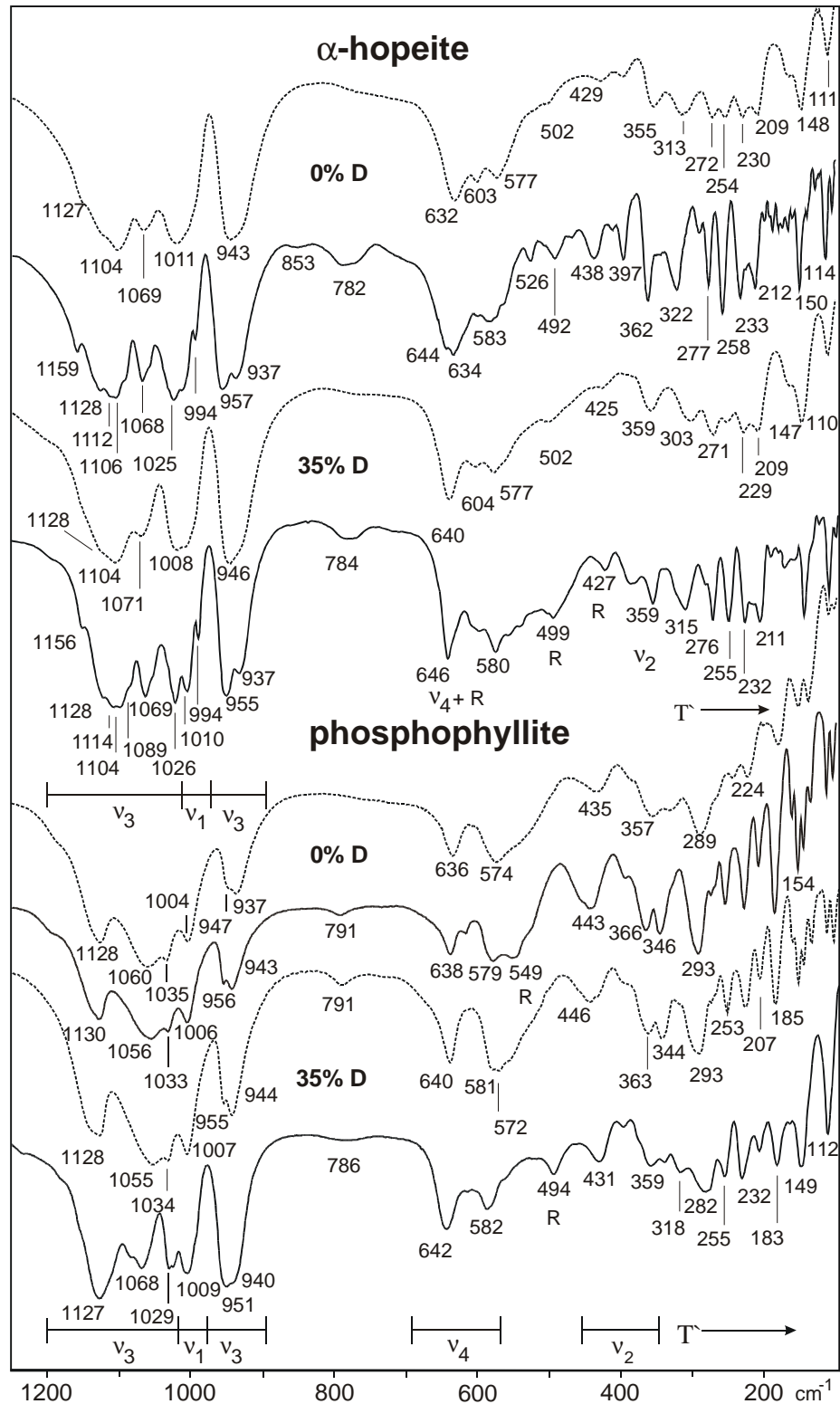


Fig. 2 Infrared transmission spectra of $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\alpha\text{-hopeite}$) and $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (phosphophyllite) in the region of 1200 – 100 cm^{-1} (v_1 – v_4 ; internal modes of the PO_4^{3-} -ions, R: librations of the hydrate H_2O molecules, T', translational modes, for further explanations see Fig.1).

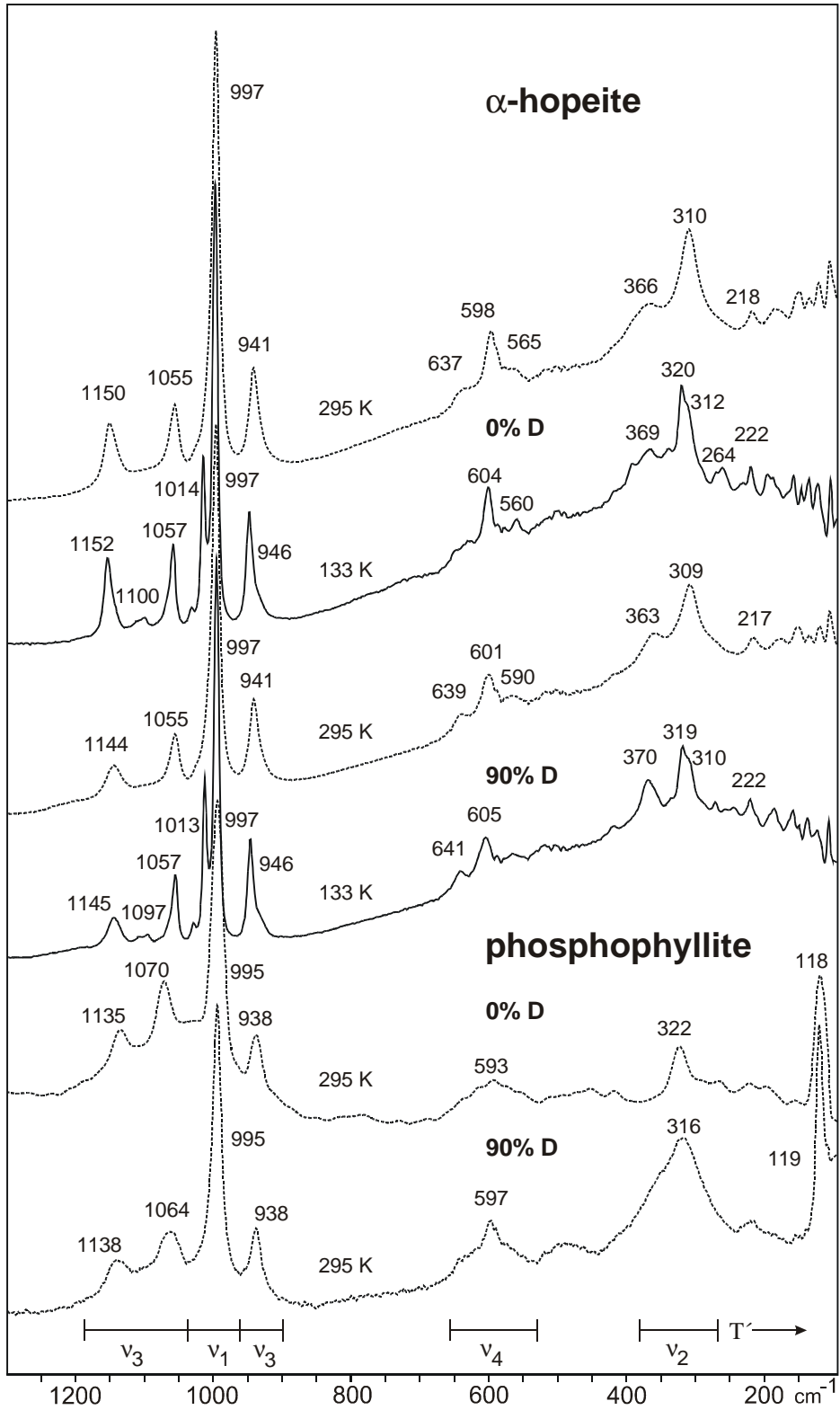
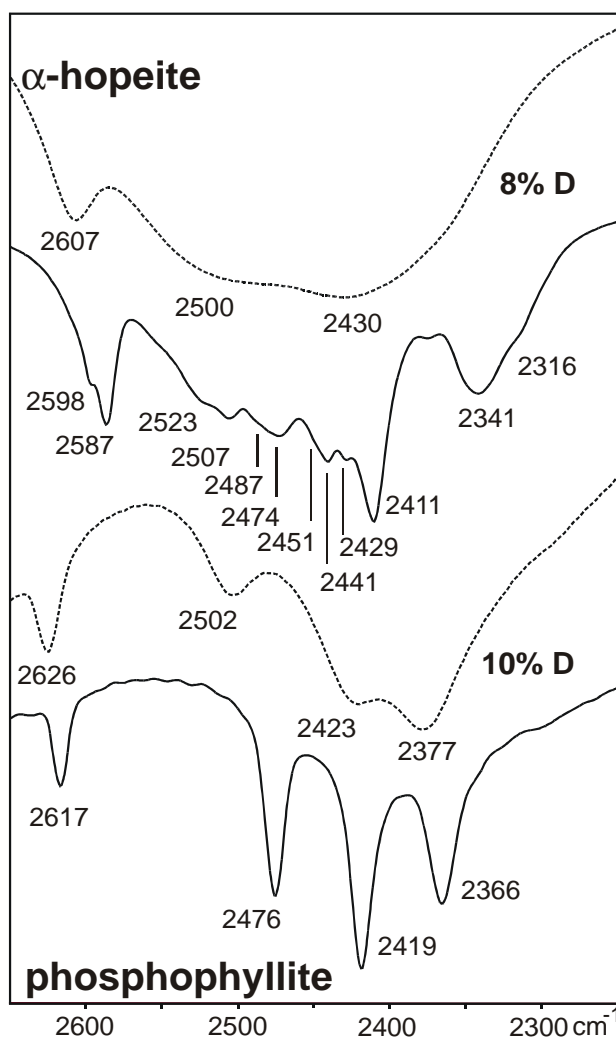


Fig. 3 Raman spectra of $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\alpha\text{-hopeite}$) and $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (phosphophyllite) in the region of 1300 – 100 cm^{-1} (full lines: 133 K, dotted lines: ambient temperature; for further explanations see Fig.1 and 2).

**Fig. 4**

Infrared transmission spectra of isotopically dilute samples of $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (α -hopeite) and $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (phosphophyllite) in the OD-stretching mode region of the matrix isolated HDO molecules (for further explanations see Fig.1).

Hydrate H₂O molecules, hydrogen bonds

In solid hydrates, the three translations and the three rotations of the hydrate H₂O molecules become ‘frustrated’ and give thus rise to external H₂O librations and H₂O translational modes (lattice vibrations), in addition to the internal stretching and bending vibrations. The librations usually have bands in the range 900 – 350 cm⁻¹, and the translational modes at 350 – 100 cm⁻¹ [39]. In salt hydrates, with only very few exceptions, the H₂O molecules are involved in hydrogen bonds. Hence, the stretching modes are redshifted and can usually be observed in the range 3600 – 3000 cm⁻¹ [39]. It is well established that the energies of the H₂O bending mode are less sensitive to site symmetry and extent of distortion of H₂O molecules. They can thus be observed in the range 1660 – 1590 cm⁻¹ [39].

For studying the strength of the hydrogen bonds and the extent of distortion of the hydrate H₂O molecules, the spectra of isotopically dilute samples (\approx 10 % D) are most informative (see Fig. 4). They display the uncoupled OD stretching modes of matrix isolated HDO molecules. Hence, each band observed is due to a distinct hydrogen position in the structure.

The stretching modes of the hydrate H₂O molecules observed in the room-temperature spectra of neat, protiated compounds and the potential hydrogen bonds of α -hopeite and phosphophyllite have been already discussed [80,83]. However, as shown below, unequivocal assignment of hydrogen bonds on the basis of the water bands alone is frequently not possible.

Thus, in the case of phosphophyllite, there are four OH stretching modes in the low-temperature IR spectra of the neat compound as expected for two crystallographically different H₂O molecules. In salt hydrates, however, these bands are at least partly due to intramolecular coupled modes, i.e. the symmetric (ν_1) and the antisymmetric (ν_3) stretching modes of H₂O molecules, and being not due to special hydrogen atoms and hydrogen bonds. This can be clearly seen in the low-temperature spectrum of a sample deuterated for about 35 % where the OD mode at 2633 cm⁻¹ is due to ν_3 of D₂O(2) whereas the band at 2607 cm⁻¹ is due to the uncoupled OD stretching mode of D(4) of HDO(2) (Fig. 1).

A conclusive assignment of the uncoupled OD stretching modes of phosphophyllite (Fig. 4) to the four crystallographically different hydrogen positions (Fig. 5) is shown in Table 5. The assignment of the hydrogen bonds reported in [82,83] is mainly confirmed.

In contrast to the authors cited, however, we assume that H(4) forms a weak hydrogen bond to O(1). The respective OD...O distance of 235 pm is without any doubt in the limit of hydrogen bond distances [110,111]. The O-D and D...O distances calculated from the wavenumbers of the uncoupled OD stretching modes by using the correlation curves given in [44,45] (see Table 5) are certainly more reliable than the relatively inaccurate neutron data obtained from a powder sample [83].

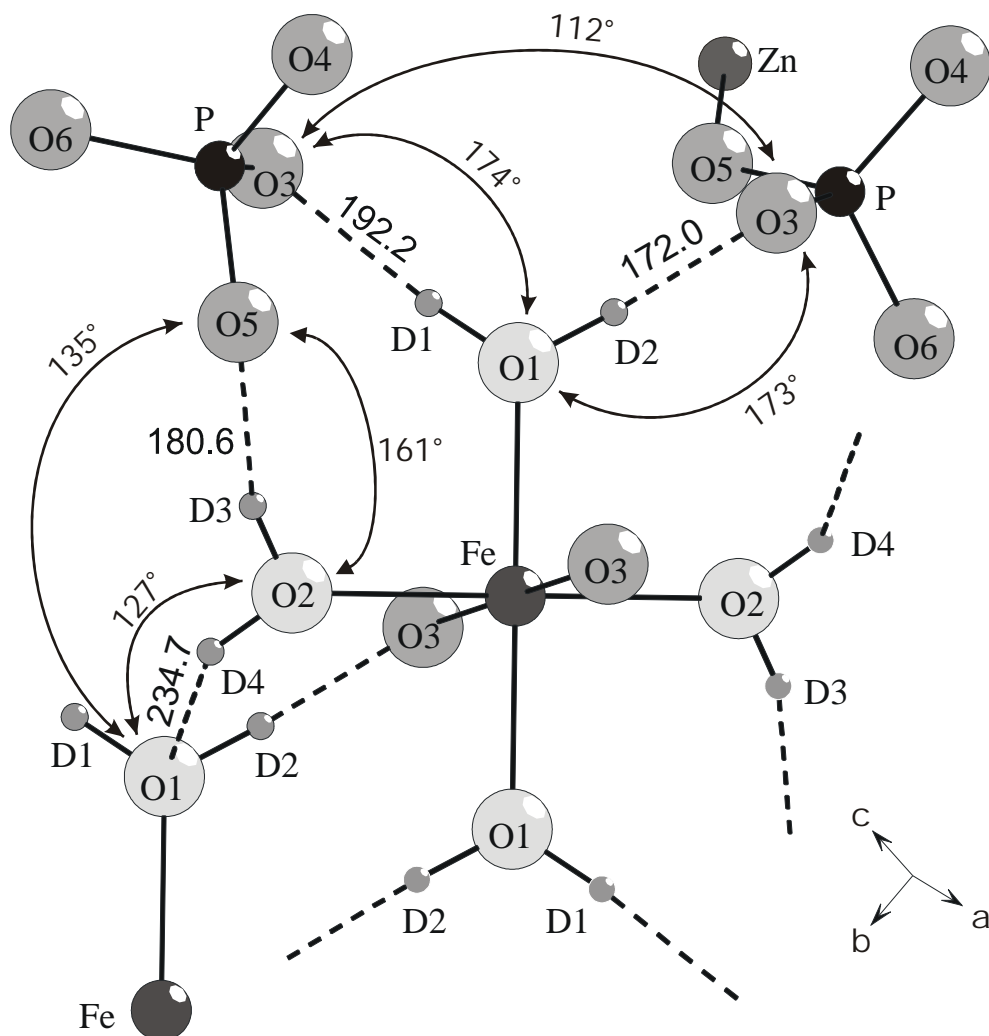


Fig. 5 Part of the crystal structure of $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (phosphophyllite), structure data from [83] (distances, pm; dashed lines, hydrogen bonds).

Tab. 5 OD stretching modes ν_{OD} (cm⁻¹) of matrix isolated HDO molecules in isotopically dilute samples (10 % D) of Zn₂Fe(PO₄)₂·4H₂O and distances r (pm) of the OD···O hydrogen bonds.

	ν_{OD} (25°C)	$r_{O...O}^a$ (calc.)	$r_{O...O}^b$ (exp.)	$r_{D...O}^a$ (calc.)	$r_{D...O}^b$ (exp.)	r_{O-D}^c (calc.)	r_{O-D}^b (exp.)
D ₂ O(I)/D(1)	2475	279.7	289.2(3)	184.5	192.2(18)	96.7	97.3(18)
D ₂ O(I)/D(2)	2366	268.5	271.2(1)	172.7	172.0(14)	98.0	99.7(14)
D ₂ O(II)/D(3)	2419	273.4	267.4(1)	177.9	180.6(20)	97.3	90.2(20)
D ₂ O(II)/D(4)	2617	305.3	299.9(3)	211.6	234.7(16)	95.1	92.7(19)

^a Calculated from the wavenumbers of the uncoupled OD stretching modes by using the correlation developed by Mikenda [44],

^b neutron diffraction data [83],

^c Calculated from the wavenumbers the uncoupled OD stretching modes by using the correlation given in [45].

In the case of α -hopeite the situation is more complicated. According to the data obtained by single crystal X-ray structure determination [80,81] there are three crystallographically different hydrate H₂O molecules. Since, among these, two occupy a site with C_s symmetry, four uncoupled OD stretching modes, each one for H₂O(1) and H₂O(2), and two for H₂O(3), are expected in the spectra of isotopically dilute samples. In the low-temperature spectra of α -hopeite, however, ten or even more bands are observed (Fig. 4). Therefore, the crystal structure of α -hopeite must be at least partly different from that reported in the literature [80,81].

This especially concerns the site symmetries of H₂O(1) and H₂O(2). Further, the two hydrogen bonds of equal strength each proposed for H₂O(1) and H₂O(2), viz. 2× O(1)···O(4) and 2× O(2)···O(4) [80,81], would result in O···O···O angles of 61° and 54°, respectively (Fig. 6). This is very unlikely. On the other hand, C₁ symmetry of H₂O(2) with disorder of O(2)···O(4) and O(2)···O(3) bonds and a O···O···O hydrogen bond angle of 124° would be more reasonable. In the framework of the crystal structure under discussion, some disorder of the other hydrate H₂O molecules is also needed in order to establish conformity of structural with spectroscopic results. Neutron structure

determination in order to localize the true hydrogen positions, preferably at low temperature, is therefore urgently requested.

In contrast to most other salt hydrates, the librations of the H_2O molecules of both α -hopeite and phosphophyllite only display weak bands in the IR spectra. Hence, only a few bands can be unequivocally assigned to H_2O librations (Fig. 2). For α -hopeite, this may additionally be caused by the potential disorder of the three different H_2O molecules. In the Raman experiment, H_2O librations generally display only very weak bands [39].

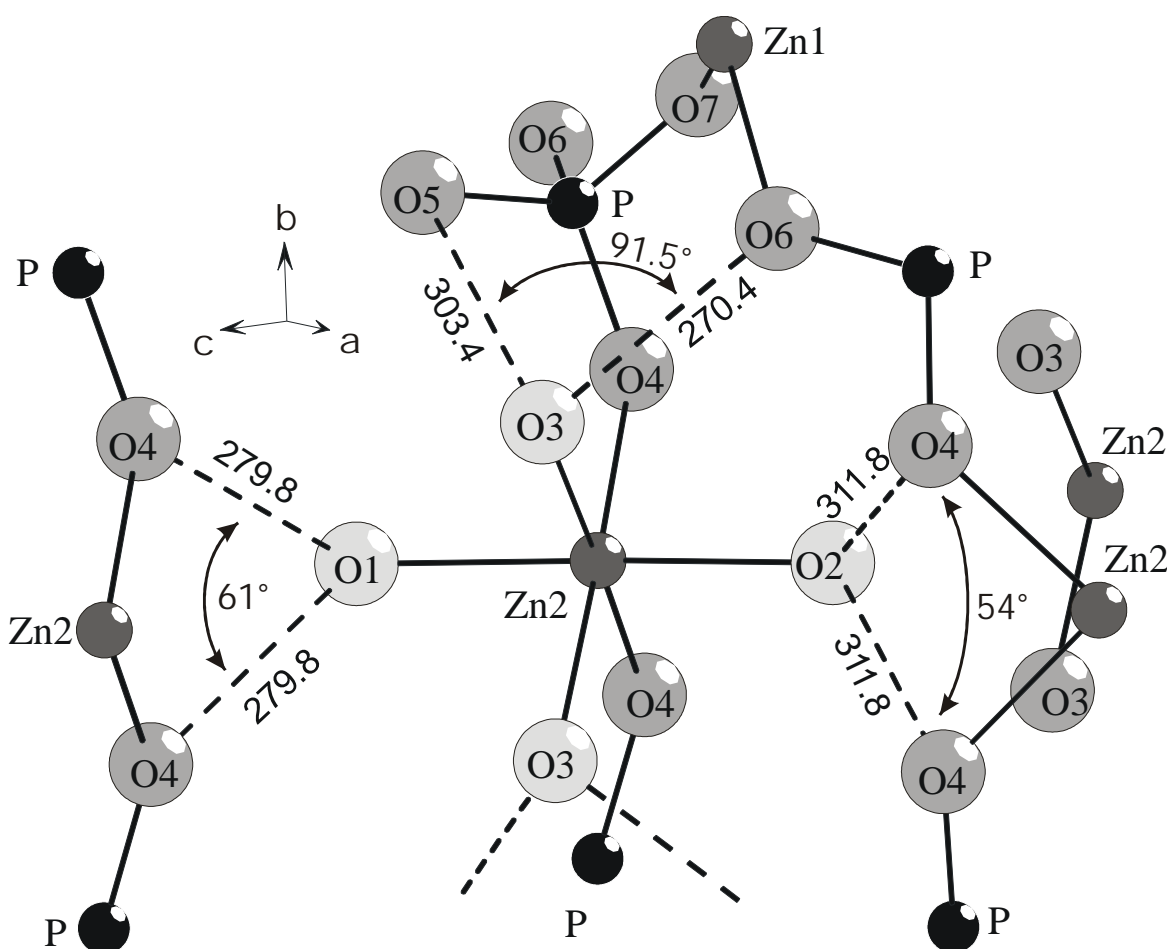


Fig. 6 Part of the crystal structure of $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (α -hopeite), structure data from [102] (hydrogen bonds as proposed in [81]; for further explanations see Fig.5).

Phosphate ions

The isolated PO₄³⁻ tetrahedron has T_d symmetry and its 9 internal modes span the representation $\Gamma = A_1 + E + 2F_2$ where the E representation is doubly degenerate and F₂ is triply degenerate. The mode belonging to the A₁ representation corresponds to the symmetric stretching (ν_1) of the P-O bonds of the tetrahedron (breathing mode). One of the triply degenerate F₂ modes corresponds to the asymmetric stretching (ν_3), involving also P-motions, whereas the other F₂ mode and the doubly degenerate E mode correspond to O-P-O bending modes ν_2 and ν_4 , respectively. The experimental wavenumber values of the free PO₄³⁻ ion in aqueous solution are $\nu_1 = 938 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 420 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 1017 \text{ cm}^{-1}$, and $\nu_4 = 567 \text{ cm}^{-1}$ [112].

On going into the solid state, the normal modes of the PO₄³⁻ ion are shifted to higher or lower wavenumbers. In condensed orthophosphate hydrates of divalent cations of the first row transition elements, the infrared active normal modes of the phosphate ions have been found in the range $\nu_1 = 980 - 920 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 465 - 317 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 1155 - 995 \text{ cm}^{-1}$, and $\nu_4 = 650 - 475 \text{ cm}^{-1}$ [113-115]. Our assignments for the IR bands of α -hopeite and phosphophyllite are based on these results (Fig. 2). An analogous assignment has been used for the Raman spectra (Fig. 3).

In the case of both compounds, the site symmetry of the phosphate ion is lowered to C₁. For phosphate tetrahedra the deviation from a regular arrangement of symmetry T_d has been extensively investigated and the distortion can be measured by determining three indices, which indicate preferred distortion via bond length or bond angles. For the phosphate tetrahedra in both crystal structures under discussion, the three distortion indices are almost zero, which is typical for orthophosphates without shared edges [116].

Therefore, the intensity of the ν_1 band, which is IR forbidden in the free ion case, is very low in the IR spectra (Fig. 2). On the other hand, the unit-cell group modes of ν_3 range from 940 to 1130 cm⁻¹ for both compounds. This is obviously due to a partial reduction of the intraionic coupling of the four localized P-O stretching modes to a triply degenerate ν_3 mode. This is caused by (i) the different strength of the various P-O bonds as shown from the respective P-O distances, viz. 150.8 (O4), 152.4 (O3), 153.4 (O5), and 157.2 pm (O6), for example for phosphophyllite [82] and (ii) the different amount of coupling with the Zn-O and Fe-O stretching vibrations of the adjacent metal oxygen

polyhedra, viz. ZnO_4 tetrahedra and $\text{FeO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ octahedra in the case of phosphophyllite. Thus, in the case of phosphophyllite, we assume that the two bands at 955 and 944 cm^{-1} (IR), as well as the band at 938 cm^{-1} (Raman), are mainly governed by P-O(6) stretching vibrations and the bands at 1128 cm^{-1} (IR) and 1138 cm^{-1} (Raman) (Fig. 2,3) predominantly being due to P-O(4) motions. Similar considerations are possible for α -hopeite.

The unit-cell group splitting of the three ν_3 site group components (and those of ν_2 and ν_4) of both compounds are relatively large, which is caused by strong interionic coupling phenomena [57,76]. This is shown by the splitting of the various site group components of ν_3 in the IR spectra to three unit-cell group modes in the case of α -hopeite, and two in the case of phosphophyllite. This conclusion is further substantiated by the different wavenumbers of the respective IR and Raman bands. For α -hopeite, the ν_1 Raman modes also display unit-cell group splitting, but only two of the four bands allowed are observed (Fig. 2,3). Altogether, the obtained spectra (Fig. 1-3) show that predictions arising from group theoretical calculations are fulfilled (Table 1-4).

Conclusions

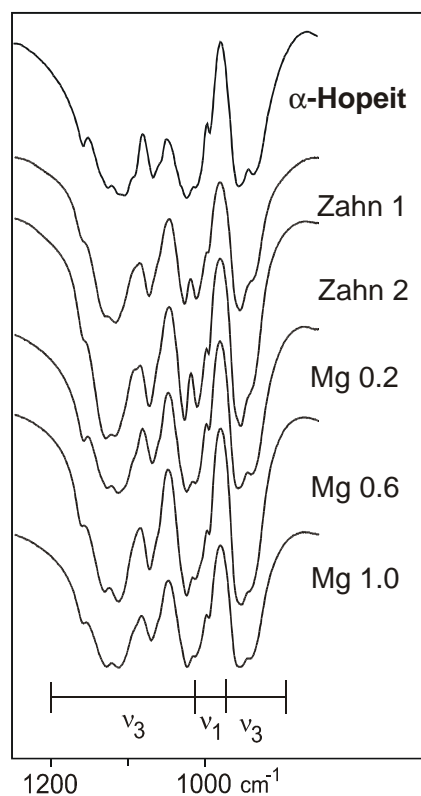
The infrared and Raman spectra of α -hopeite ($\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and phosphophyllite ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) resemble each other very strongly. Hence, distinction of respective phases in coatings is not easy. The crystal structure of α -hopeite reported in the literature [80,81] is not compatible with the IR spectra of isotopically dilute samples, i.e. there are much more uncoupled OD stretching modes than expected. In contrast, the hydrogen bonds present in phosphophyllite were unequivocally assigned to the four hydrogen positions in the structure [82,83]. The hydrogen bond distances derived from the wavenumbers of the uncoupled O-D stretching modes seem to be more reliable than those of the neutron diffraction study. The P-O stretching modes of both phosphates are strongly disturbed as shown from the large site group and unit-cell group splitting of the antisymmetric stretching mode ν_3 . This is caused by the partial reduction of the intraionic coupling of these vibrations due to different interionic interaction with adjacent metal oxygen polyhedra.

5.4 In-vivo kristallisierter Zinkphosphatzement ($\text{Zn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Um eventuelle Mischkristallbildung von in-vivo kristallisierten Zinkphosphatzementen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Zn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aufklären zu können, wurden neben röntgenographischen und MAS-NMR-Untersuchungen durch Pawlig [84] auch schwingungsspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Zahnzemente bestehen aus ZnO und MgO im Massenverhältnis 9:1. Diese Pulver werden mit 50 w% Orthophosphorsäure angemischt, die noch ca. 3% Aluminium enthalten. Nach dem Anmischen sind die synthetischen Mischkristalle ohne Ausnahme zunächst röntgenamorph. Nach vielleicht Wochen oder Monaten, genauere Untersuchungen stehen noch aus, findet man im Mund erhärteten Zinkphosphatzement, dessen Zusammensetzung nach Rietveld-Berechnungen mit $\text{Zn}_{2,7}\text{Mg}_{0,3}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ beschrieben werden kann. Dabei konnte festgestellt werden, das Magnesium ausschließlich auf dem Oktaederplatz sitzt. Beim Erreichen der Grenzzusammensetzung $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ führt der weitere Einbau von Magnesium zum Zusammenbruch der Struktur. Bei vier untersuchten in-vivo kristallisierten Zinkphosphatzementen lag die Zusammensetzung im Bereich von $\text{Zn}_{2,12}\text{Mg}_{0,88}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bis $\text{Zn}_{1,98}\text{Mg}_{1,02}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Um nun in vivo gereifte Zemente zu vergleichen, wurde synthetischer α -Hopeit mit speziellen Zn/Mg-Verhältnissen präpariert, dabei änderten sich die Gitterkonstanten nur geringfügig, aufgrund der ähnlichen Ionenradien von Zink und Magnesium. In der Abbildung 7 sieht man die Tieftemperaturspektren von zwei der vier natürlichen und drei von sechs synthetisch hergestellten Zink-Magnesium-Zementen.

Abb. 7

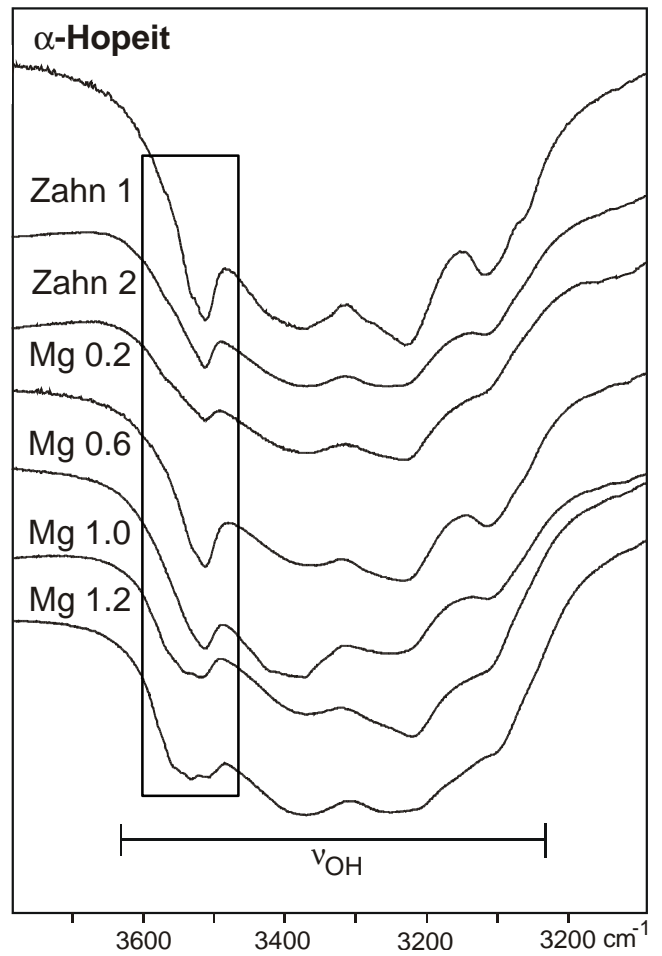
IR-Spektren im Bereich der Phosphatbanden von in-vivo kristallisierten und synthetisch hergestellten Zinkphosphatzementen ($T = 133 \text{ K}$).



Wie in Abschnitt 5.8.2 bereits für $\alpha\text{-Hopeit}$ dargelegt, kann auch hier die Verzerrung der Phosphatgruppe festgestellt werden. Sowohl die schwache symmetrische Streckschwingung (ν_1), welche wiederum erst bei tiefen Temperaturen erkennbar ist, als auch die starke Aufspaltung der asymmetrischen Streckschwingung (ν_3) kann man erkennen. Alle Banden sind vorhanden, doch unterscheiden sie sich oft in Lage und vor allem in ihrer Intensität. Da das Magnesium auf dem Oktaederplatz sitzt, sollte die Auswirkung auf die Phosphatspektren auch nicht allzu groß sein, doch müsste man bei einem Austausch von Zink durch Magnesium im $\text{MeO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ -Oktaeder eine signifikante Änderung im OH- bzw. OD-Streckschwingungsbereich sehen. Aus verständlichen Gründen können keine in-vivo gereiften deuterierten Präparate hergestellt werden, daher können keine entkoppelten OD-Streckschwingungen zur Aufklärung herangezogen werden. Im Vergleich zum reinen $\alpha\text{-Hopeit}$ kann man in Abbildung 8 im besonders gekennzeichneten Bereich schon deutliche Unterschiede erkennen. Hier wird der Einfluss des Oktaeder-Zentral-Atoms am deutlichsten. Um nun genauer Aussagen treffen zu können, an welchem Oktaeder das betreffende Wassermolekül hängt und wie die Wasserstoffbrücken wirklich sind, müssen Tieftemperatur-Neutronenbeugungen am reinen $\alpha\text{-Hopeit}$ durchgeführt werden.

Abb. 8

IR-Spektren im OH-Bereich von
in-vivo kristallisierten und
synthetisch hergestellten
Zinkphosphat-Zementen
($T = 133 \text{ K}$).



6 IR-Spektroskopische Untersuchungen an Spinelmischkristallen des Typs CoCr_{2-x}In_{2x}S₄

Spektroskopische Untersuchungen des Phasensystem CoS-Cr₂S₃-In₂S₃ beschränkten sich bislang vor allem auf die ternären Sulfide CoCr₂S₄ und CoIn₂S₄. Allerdings zeigt das Phasensystem CoS-Cr₂S₃-In₂S₃ über einen weiten Existenzbereich bei Temperaturen oberhalb von 1070°C die Bildung von Spinelmischkristallen. Unterhalb dieser Temperatur tritt Entmischung in einen chrom- und einen indiumreichen Spinell auf. Die ternären Verbindungen CoCr₂S₄ und CoIn₂S₄ kristallisieren in der Spinellstruktur mit der zentrosymmetrischen Raumgruppe Fd $\bar{3}$ m. Mit einer Zellbesetzung von acht Formeleinheiten pro Elementarzelle befinden sich 32 Chalkogenid-Ionen (X²⁻; Wyckoff Position 32e) in einer kubisch dichtesten Kugelpackung entsprechend A₈B₁₆X₃₂. In der normalen Spinellstruktur, wie CoCr₂S₄, werden ein Achtel aller tetraedrischen Lücken (8a-Lage) durch die Co²⁺-Ionen und die Hälfte aller oktaedrischen Lücken (16d-Lage) durch Cr³⁺-Ionen besetzt. Besetzen die Hälfte der dreiwertigen Metallionen (B³⁺) die Tetraederlücken, die zweiwertigen (A²⁺) und die andere Hälfte der dreiwertigen Kationen die Oktaederlücken, handelt es sich um sogenannte inverse Spinelle (CoIn₂S₄).

Ramanspektroskopische Untersuchungen [21,117] an Chrom-Indium-Sulfidspinell-Mischkristallen ergaben, dass bei den quaternären Verbindungen eine Substitution von Indium durch Chrom eine starke kurzwellige Verschiebung der Banden mit A_{1g}- und E_g-Symmetrie zur Folge hat. Dies entspricht einem One-Mode-Verhalten. Die Schwingungen der Rasse F_{2g} zeigten ein Two-Mode-Verhalten, wobei die Wellenzahlen der beiden Banden zwischen denen der Banden der Randphasen liegen.

Anhand der Ramanspektren der entmischten Proben konnte eindeutig festgestellt werden, dass in den einphasigen Präparaten eine statistische Verteilung der Chrom- und Indium-Ionen vorliegen muss und dass keine Entmischungsdomänen oberhalb der Entmischungstemperatur vorliegen.

Ergänzend zu den ramanspektroskopischen Untersuchungen sollte in nachfolgender Publikation [118] die Frage bezüglich der Studie des One-mode bzw. Two-mode Verhaltens beim Übergang von einem normalen Spinell (CoCr₂S₄) zu einem inversen Spinell (CoIn₂S₄) mittels FIR-Reflexionsspektroskopie geklärt werden.

6.1 Infrared spectroscopic studies on spinel-type chromium indium sulfide solid solutions

Abstract

Far infrared reflection spectra (near normal incidence) of metastable, quenched spinel-type cobalt chromium indium sulfide solid solutions CoCr_{2-x}In_{2x}S₄ were recorded and analysed in order to elucidate the behaviour of the four IR allowed phonon modes on going from (Co)[Cr₂]S₄ with normal metal atom distribution to (In)[CoIn]S₄ with an inverse one. The energies of the transversal and longitudinal optic phonon modes were determined from dielectric dispersion relations ϵ'' and $-\text{Im}(1/\epsilon)$, respectively, via Kramers Kronig analyses. The highest-energy phonon mode exhibits one-mode behaviour whereas the three low-energy phonons reveal two-mode behaviour in contrast to $M_{1-x}M'_x\text{CoCr}_2\text{S}_4$ spinel-type solid solutions (with M and M' bivalent metal atoms at the tetrahedral 8a site), which mainly display one-mode behaviour. This different behaviour of CoCr_{2-x}In_{2x}S₄ solid solutions is owing to the change of the metal atom distribution mentioned above in addition to the different masses of the atoms involved. The one-mode behaviour of the highest-energy phonon mode at 389 and 401 cm⁻¹ (CoCr₂S₄) and at 323 and 350 cm⁻¹ (CoIn₂S₄) is due to the fact that in the eigenvectors of this phonon almost only motions of the non-metal atoms are involved. The spectra of the solid solutions under investigation, which decompose on annealing at elevated temperatures to chromium and indium rich specimens, reveal further that there is a random distribution of the atoms at the octahedral 16d sites not only in the X-ray but also in the vibration spectroscopic size scale.

Introduction

Compounds AB₂X₄ with spinel structure, as ternary oxides, chalcogenides, halides and very recently nitrides, have been one of the research fields during the last forty years with respect for structures, vibration spectra (infrared, Raman), electric, dielectric, and magnetic phenomena, phase diagrams, solid state reactions and more.

As known for a long time spinel-type compounds crystallize in the cubic space group Fd $\bar{3}$ m with a cubic closed, eutactic packing of the anions and the metal atoms in an eighth of the tetrahedral voids and in a half of the octahedral voids. There are so-called normal spinels with one kind of the metal atoms each in one of the two sites, and inverse spinels with two kinds of metal atoms randomly distributed at the octahedral site.

In the case of some compounds, especially spinel-type chromium oxides but not spinel-type chromium sulfides, the likewise cubic space group F $\bar{4}$ 3m has been claimed. The reason of this for many years controversially discussed phenomenon has been elucidated by band structure studies [119]. They revealed that in the case of the respective oxides relatively strong chromium chromium metal-metal bonds exist, which cause both clustering of the octahedral coordinated chromium atoms and reduction of their site symmetry from D_{3d} to C_{3v} and, hence, space group symmetry from Fd $\bar{3}$ m to F $\bar{4}$ 3m. In the case of the spinel-type chromium sulfides, the chromium chromium interactions, however, are antibonding in nature. Thus, there are repulsive forces between the chromium atoms prevailing space group Fd $\bar{3}$ m.

Group theoretical treatment of the spinel structure yields four infrared active lattice modes of species F_{1u} and five Raman active ones, one each species A_{1g} and E_g, three of species F_{2g}. The statement reported in the literature until very recently [120], namely that some of the infrared bands are due to the tetrahedral unit of the structure and other to the octahedral one is wrong. As revealed from lattice dynamical calculations all atoms and all bonds of the spinel structure are involved in each of the four IR allowed phonon modes [121-124].

Spinel-type compounds generally form complete series of solid solutions with random distribution of the metal atoms on the two metal lattice sites in a similar manner as mentioned in the case of inverse spinels. The vibration spectra of spinel-type solid solutions may display one-mode behaviour, this means a shift of the bands due to the concentration ratio of the atoms present, as well as two-mode behaviour, that is the

respective phonon modes split into two components [57,76,125,126]. Whether one-mode or two-mode behaviour occurs depends on all the eigenvectors of the respective modes, the differences of the masses of the atoms involved, the potential energy distributions of the respective eigenvalues, and the force constants of the respective bonds [57,76].

If the two ternary endmember compounds possess different metal ion distributions, i. e. the one with a normal spinel structure, the other with an inverse one, the quaternary solid solutions, however, decompose at lower temperatures to a solid solution with normal metal atom distribution and one with inverse spinel structure. This is, for example, the case for solid solutions of normal spinel-type chromium sulfides and inverse spinel-type indium sulfides [127,128], in the case of which half the indium atoms are placed at the tetrahedral sites and half together with the bivalent metal atoms at the octahedral sites. Very recently, similar decomposition of spinel-type oxides with different metal atom distribution has been established by Petrova et al. [129]. The reaction rates of these decomposition reactions are very low. Thus, in the case of the sulfides, weeks and months at 600 to 800 °C are necessary to complete this decomposition. The reason of the very low rates of these decomposition reactions is obviously a kinetic retardation of this energetic favoured reaction [130].

The lattice constants of the spinel-type chromium indium sulfide solid solutions, which can be easily quenched to ambient temperature without decomposition, do not obey Vegard's rule. There is a positive deviation from the unit cell dimensions proposed from Vegard's rule [127]. This means that there may be so-called decomposition clusters of chromium and indium rich material present even in the not decomposed solid solutions. X-ray powder photographs of quenched samples, however, do not give any indication of such decomposition clusters. The presence of decomposition clusters or domains, however, may be detected by spectroscopic methods because only very few unit cells of a definite structure are necessary that vibration spectra due to that structure can be recorded. In the case of diffraction methods, as X-ray studies, however, coherence lengths of 150 to 200 nm are necessary [57,76].

We therefore studied infrared and Raman spectra of spinel-type sulfide solid solutions before and after decomposition to chromium and indium rich solid solutions. (In the case of the infrared spectra, we recorded conventional absorption (transmission) spectra of paraffin mulls and KBr discs as well as reflection spectra at near normal incidence including Kramers Kronig analyses.) With respect to both the infrared and the Raman

experiments, however, there was no indication that decomposition clusters are already present in the not decomposed, quenched samples [117]. These results indicate that there is a random distribution of the indium and chromium atoms in the spinel-type solid solutions even in the spectroscopic size scale.

Because, to our knowledge, infrared reflection spectra of spinel-type chromium indium sulfide solid solutions have been hitherto not reported in the literature we present the respective material in this paper. The energies of the various transversal and longitudinal optic phonon modes were determined in order to study the one-mode and two-mode behaviour of the respective phonons with respect to both the change of the masses of the trivalent metal atoms chromium and indium and the change of normal metal atom distribution to an inverse one. The metal ion distribution of related spinel-type nickel chromium indium sulfide solid solutions have been established by X-ray powder structure determination [130]. Infrared absorption spectra and Raman spectra of spinel-type chromium indium sulfide solid solutions have been reported in ref. [125,131,132] and [117,133,134], respectively.

Experimental

Monophase spinel-type cobalt chromium indium sulfide solid solutions were prepared by heating appropriate mixtures of the binary sulfides CoS, Cr₂S₃, and In₂S₃ in evacuated, closed silica tubes at 1353 K for three days and subsequently quenching to ambient temperature with ice water. For details see refs. [127,128]. The obtained samples were characterized by X-ray Guinier powder photographs (Huber 600 system) using CuK α ₁ radiation and α -quartz as an internal standard.

Pellets of the spinel-type solid solutions with mirror-like surface were obtained by pressing polycrystalline samples at 750 MPa using highly polished pistons. (The hot-pressing technique [135,136] could not be used because of the already discussed decomposition of the solid solutions under study at elevated temperatures.) The infrared reflection spectra in the range of 600 to 50 cm⁻¹ were recorded at near normal incidence using Bruker 114 and 113v Fourier transform interferometers (reference: Au mirror, resolution < 2 cm⁻¹). For details see ref. [136] and references cited therein.

The spectra were converted into the dielectric dispersion functions via Kramers Kronig analyses. For details see ref. [137]. The usually used oscillator fitting techniques could not be employed because the specific number of the oscillators of the respective

compounds was a priori not known because of the potential one-mode and two-mode behaviour of the respective phonons. The energies of the transversal and longitudinal optic phonon modes, i. e. ω_{TO} and ω_{LO} , respectively, were determined from the peak positions of the imaginary part of the dielectric constants ϵ'' and the inverse dielectric constant (dielectric loss function) $-\text{Im}(1/\epsilon)$ [137].

Results

Infrared transmission and reflection spectra of ternary and quaternary cobalt chromium indium sulfides including the results of Kramers Kronig analyses are shown in Figs. 1 - 3. The energies (cm^{-1}) of the transversal optic phonon modes ω_{TO} and the longitudinal optic phonon modes ω_{LO} are compiled in Table 1. The change of these energies with respect to the composition of the spinel-type solid solutions is shown in Fig. 4. As shown in this Fig., only the highest energy mode of CoCr₂S₄ at 389 (ω_{TO}) and 401 cm^{-1} (ω_{LO}) displays one-mode behaviour whereas the phonon modes at 333 and 348 cm^{-1} , 263 and 265 cm^{-1} , and 123 and 125 cm^{-1} reveal two-mode behaviour. The corresponding peak maxima of the infrared transmission and reflection spectra behave similarly (see Figs. 1 – 3a/b).

In the case of the highest energy mode, the energies of the respective phonons change monotonously but probably not linearly with the increase in indium content. Altogether, the phonon modes are shifted to lower wavenumbers with increasing indium content. This is due to both the larger mass of indium atoms compared to chromium ones and the stronger covalent bonding in spinel-type chromium sulfides than in the respective indium compounds. In addition, there is a significant increase of the TO/LO splitting of all phonon modes with increasing exchange of chromium by indium.

Tab. 1 Energies (cm⁻¹) of the transversal (ω_{TO}) and longitudinal (ω_{LO}) optic phonon modes of spinel-type CoCr_{2-x}In_{2x}S₄ solid solution quenched to ambient temperature (see Fig. 4); figures in parentheses [136], those in brackets obtained by lattice dynamical calculations [124].

Composition	No.	ω_{TO}		ω_{LO}	
		Cr like*	In like*	Cr like*	In like*
CoCr ₂ S ₄	1	389 (388) [390]		401 (400) [400]	
	2	333 (330) [330]		348 (346) [348]	
	3	263 (265) [267]		265 (266) [268]	
	4	123 (124) [128]		125 (126) [130]	
CoCr _{1.2} In _{0.8} S ₄	1 [†]	372	372	384	384
	2 [*]	325	-	337	-
	3 [*]	257	-	259	
CoCr _{1.08} In _{0.92} S ₄	1 [†]	365	365	382	382
	2 [*]	323	253	339	275
	3 [*]	-	189	-	-
CoCrInS ₄	1 [†]	357	357	378	378
	2 [*]	321	248	341	279
CoCr _{0.92} In _{1.08} S ₄	1 [†]	360	360	380	380
	2 [*]	322	252	339	281
	3 [*]	-	172	-	180
CoCr _{0.8} In _{1.2} S ₄	1 [†]	352	352	376	376
	2 [*]	322	253	341	270
	3 [*]	-	188	-	195
CoIn ₂ S ₄	1		323 (319)		350 (350)
	2		237 (235)		268 (270)
	3		185 (187)		190 (190)
	4		94 (92)		96 (94)
	4 [‡]		74 (74)		77 (77)

* Two-mode behaviour, phonon modes similar to those of ternary CoCr₂S₄ and CoIn₂S₄

† One-mode behaviour

‡ The additional band is due to the lifting of the degeneracy of the F_{1u} phonon modes in the case of inverse spinels [27,136]

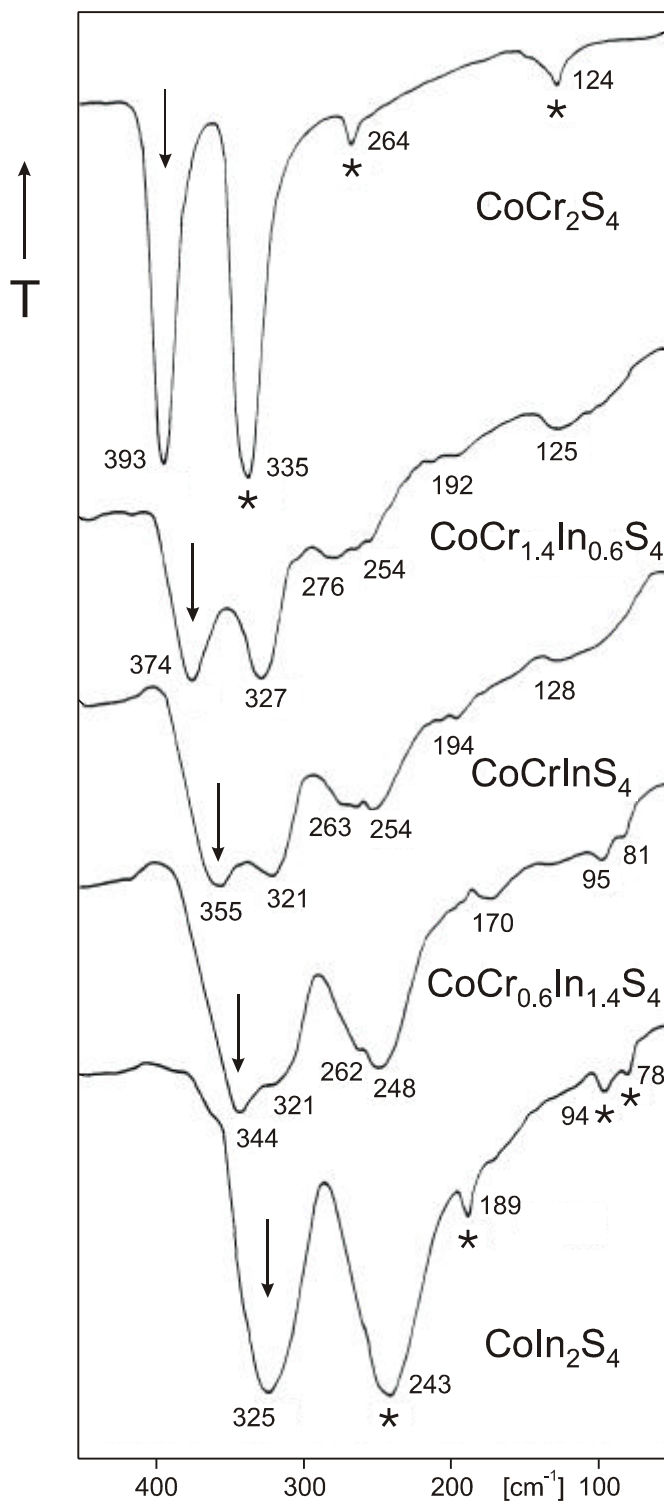


Fig. 1 FIR transmission spectra (nujol, polyethen plates) of spinel-type CoCr_{2-x}In_{2x}S₄ solid solutions quenched to ambient temperature; bands, which show one-mode behaviour, are marked by arrows, those with two-mode behaviour by asterisks (for further explanations see ref. [138]).

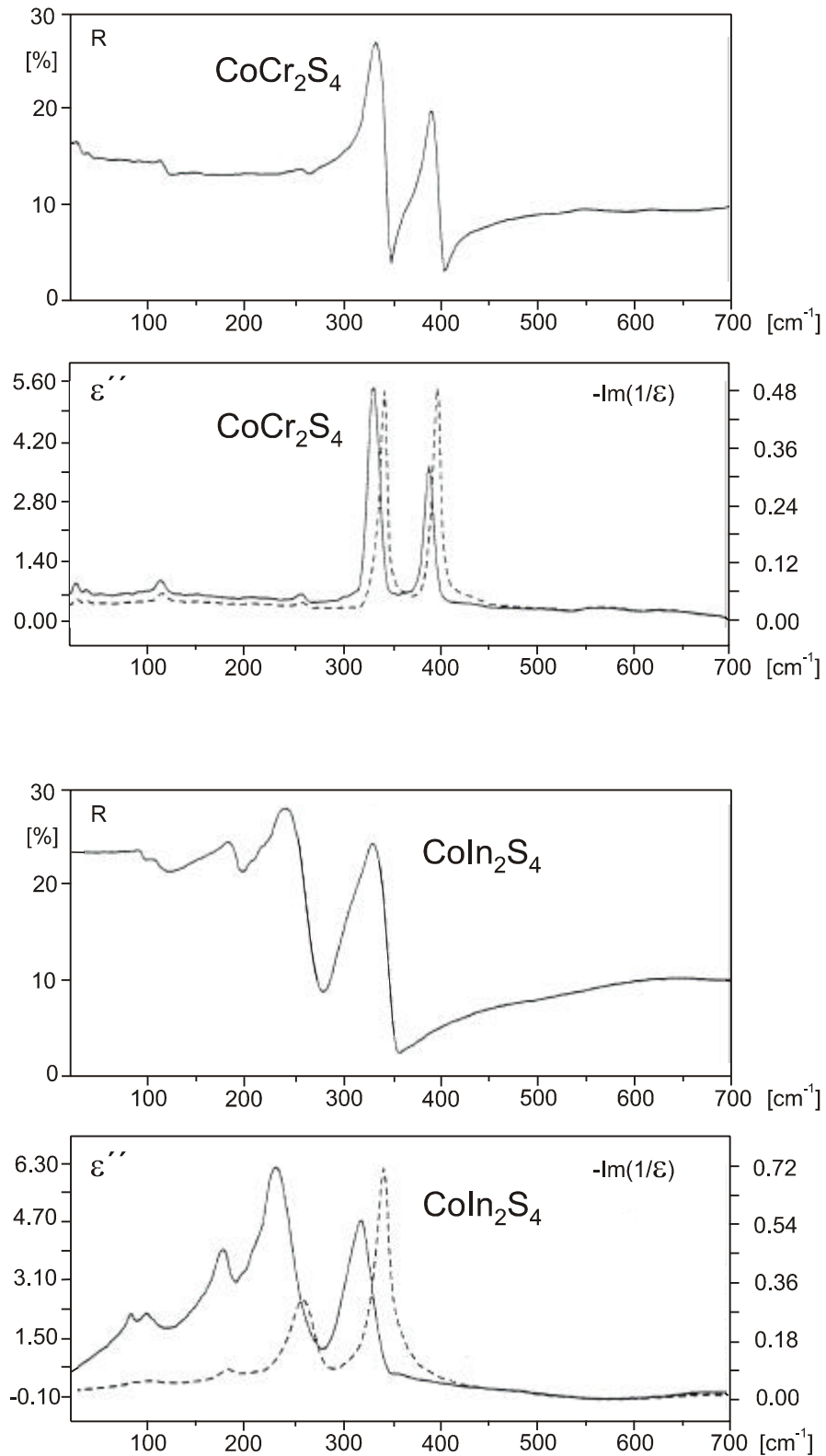


Fig. 2 FIR reflection spectra and dispersion functions of the dielectric constants calculated by Kramers Kronig analyses of spinel-type (Co)[Cr₂]S₄ and (In)[CoIn]S₄; —, ε'', ····, -Im(1/ε), (for further explanations see ref. [139]).

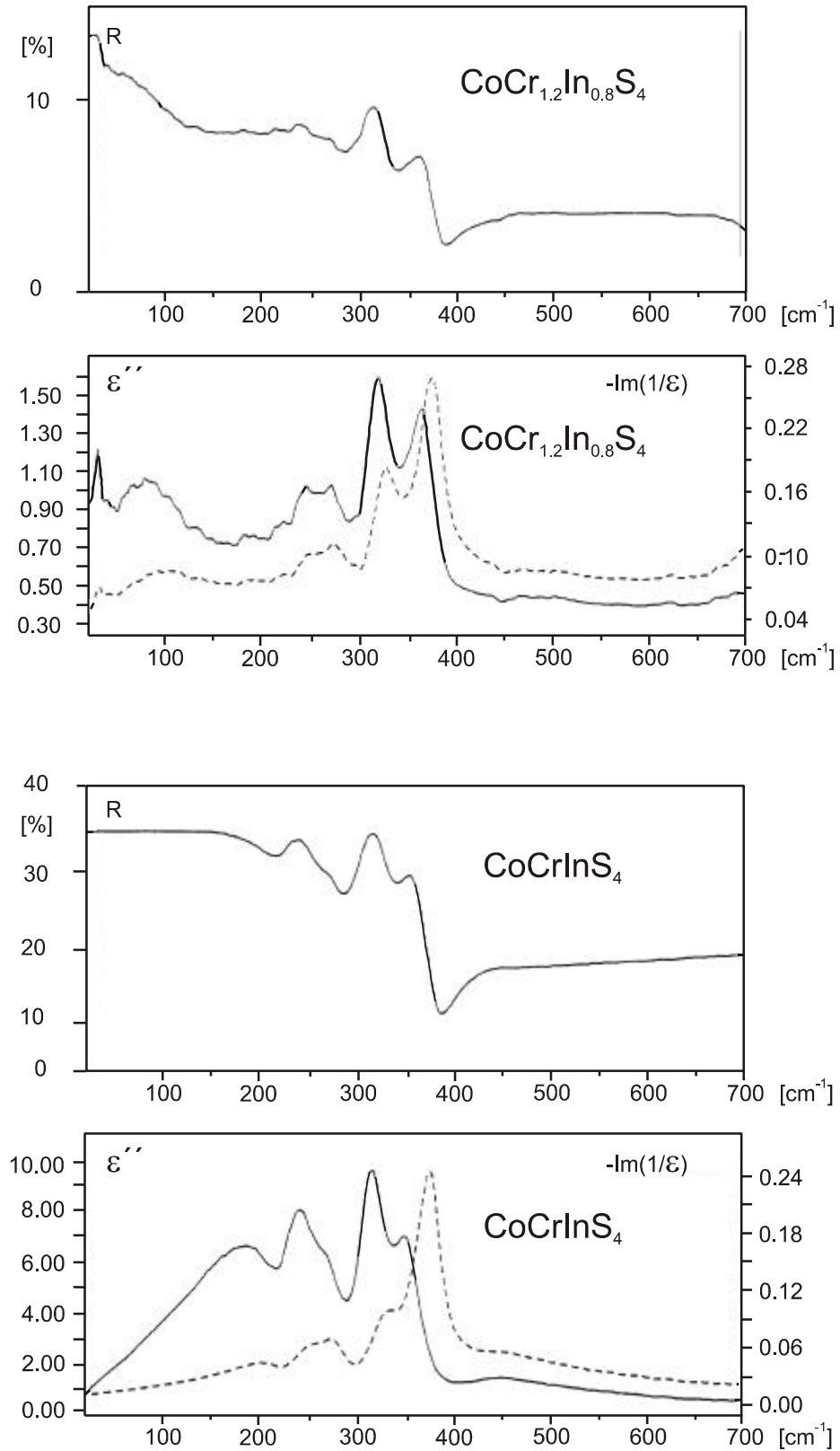


Fig. 3a FIR reflection spectra and dispersion functions of the dielectric constants of spinel-type CoCr_{2-x}In_{2x}S₄ solid solutions quenched to ambient temperature, for further explanations see Fig. 2.

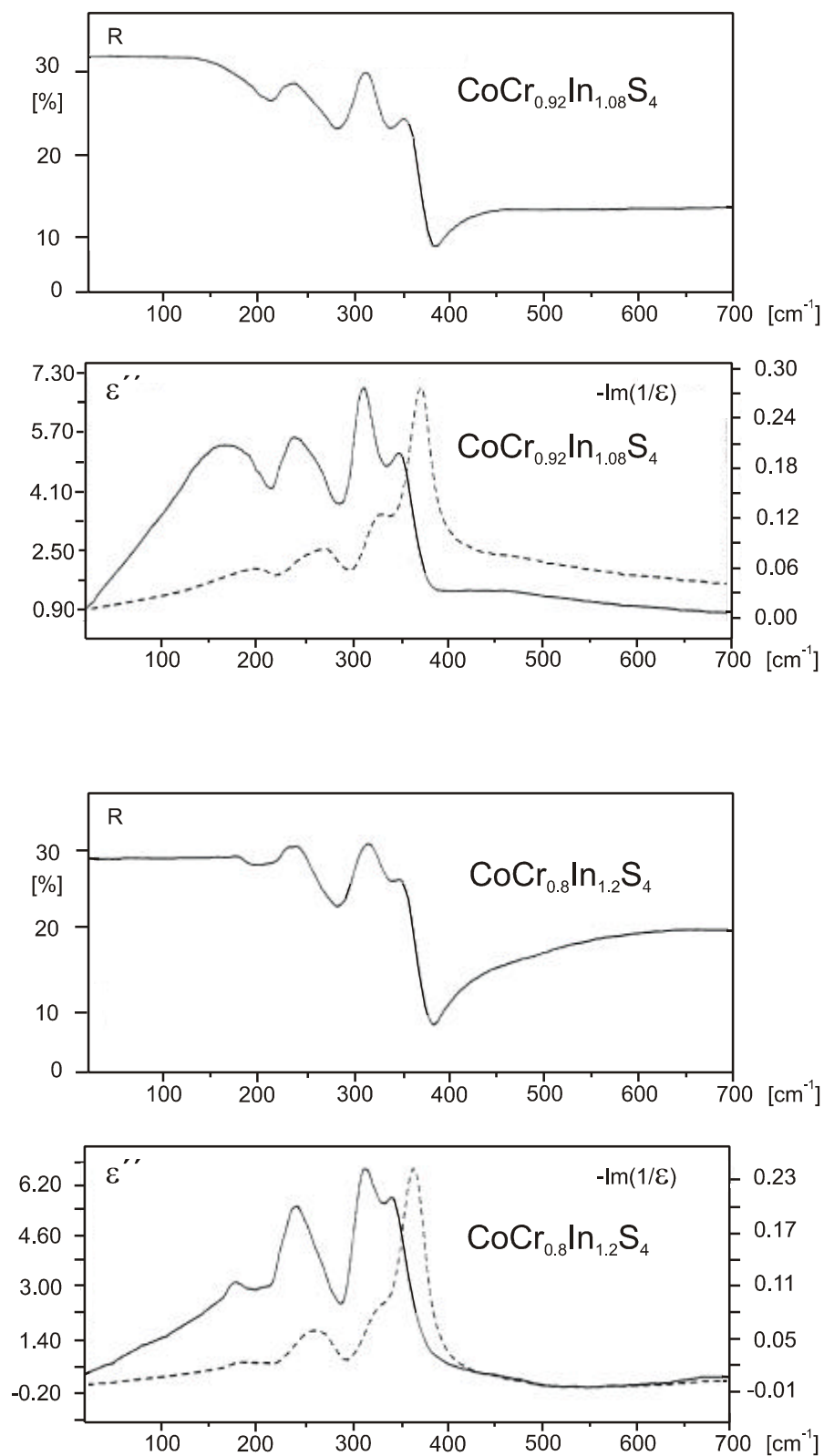


Fig. 3b FIR reflection spectra and dispersion functions of the dielectric constants of spinel-type CoCr_{2-x}In_{2x}S₄ solid solutions quenched to ambient temperature, for further explanations see Fig. 2.

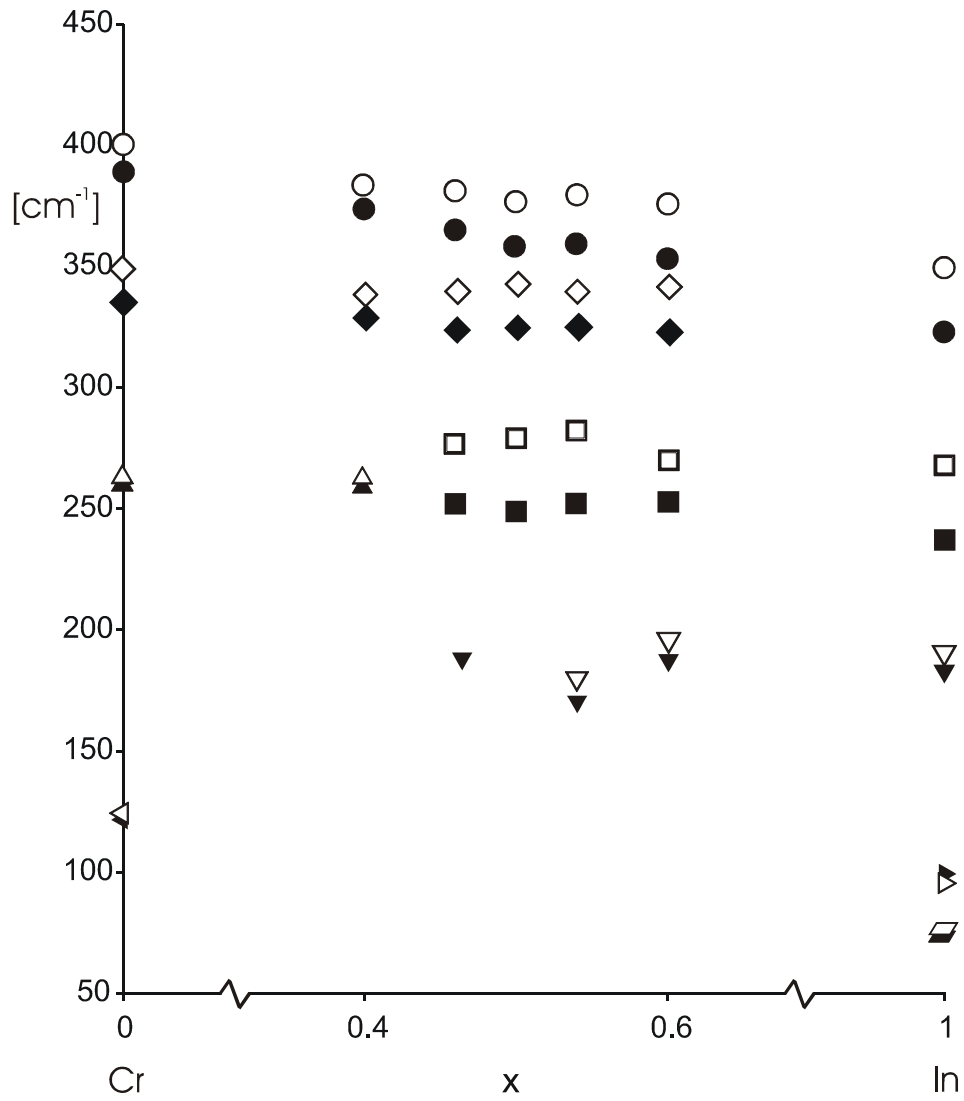


Fig. 4 Energies (cm^{-1}) of the transversal (ω_{T0}) and longitudinal (ω_{L0}) optic phonon modes of spinel-type $\text{CoCr}_{2-x}\text{In}_{2x}\text{S}_4$ solid solutions quenched to ambient temperature; full signs: ω_{T0} ; empty signs: ω_{L0} ;

○, ●: ω_1

◇, ◆, □, ■: ω_2

△, ▲, ▽, ▼: ω_3

◁, ◀, ▷, ▶: ω_4

▭, ▮: ω_4' (see Fig. 5).

Discussion

Altogether, the vibration spectra of spinel-type chromium indium sulfide solid solutions strongly differ from those of spinel-type chromium sulfide solid solutions with change of only the bivalent metal atoms. In the latter case, at least three of the four IR allowed phonon modes display one-mode behaviour only the lowest energy mode may reveal two-mode behaviour if the masses of the bivalent metal atom differ to a larger extent as, for example, zinc and mercury. For the spectra of this system see refs. [57,76].

The reason of this different behaviour is the metal atom distribution at the two lattice sites, i. e. 8a and 16d. In the case of the spinel-type chromium indium sulfide system, the two endmember phases differ strongly in metal atom distribution. As already mentioned spinel-type $M\text{Cr}_2\text{S}_4$ compounds are normal spinels with M at the tetrahedral 8a site and the chromium atoms solely at the octahedral 16d site. The respective indium compounds reveal an almost inverse metal atom distribution, i. e. a degree of inversion of 0.84 for CoIn_2S_4 [140]. This means that on incorporation of indium atoms into normal spinel-type CoCr_2S_4 the indium atoms are partly placed on the tetrahedral 8a sites under displacing cobalt atoms into the octahedral 16d sites.

Thus bonding inside the two structural units as well as the influence of the masses on the respective eigenvectors are changed much more within the spinel-type chromium indium sulfide series than in the case of solid solutions without changing the metal atom distribution. In the following the behaviour of the four IR allowed phonon modes in the solid solution series under study is discussed on the basis of the respective eigenvectors and potential energy distributions. Those of spinel-type CoCr_2S_4 have been determined by recent lattice dynamical calculations [124]. Unfortunately, reliable lattice dynamical calculations of inverse spinel-type CoIn_2S_4 are not available so far [141]. This is owing to the random distribution of the bivalent and one half of the trivalent metal atoms on the octahedral 16d site.

On comparing the eigenvectors of the four IR allowed phonon modes of spinel-type CoCr_2S_4 [124] it is revealed that participation of the metal atoms in the eigenvectors is lowest for the highest energy phonon mode at 389 and 401 cm^{-1} whereas in the case of the modes at 333 and 348 cm^{-1} and at 123 and 125 cm^{-1} motions of the octahedral coordinated chromium atoms are very important and for the mode at 263 and 265 cm^{-1} those of the tetrahedral coordinated cobalt atoms (see Table 1 and Fig. 5). With respect to the potential energy distributions the bond strength of the octahedral unit of the spinel

structure and electrostatic forces dominate in the case of the two high-energy phonon mode the bond strength of the tetrahedral unit and repulsive forces between the sulfur atoms do it in the case of the two low-energy modes [124]. We therefore assume that in the case of the spinel-type solid solution series under investigation mainly the eigenvectors and, hence, the different masses of the atoms involved are responsible for the one-mode and the two-mode behaviour of the various phonon modes. Thus, in the case of three low-energy modes, both the different masses of indium and chromium atoms and the change of the metal atom distribution from a normal to an inverse spinel structure cause the two-mode behaviour. The smooth decrease of the energy of the phonon mode at 389 and 401 cm⁻¹ with one-mode behaviour, however, may be at least partly also caused by the decrease of the covalent bond strength on going from chromium rich to indium rich sulfides.

The increase of the TO/LO splitting of the various phonon modes with the increasing indium content also reflects the greater ionicity of spinel-type indium sulfides and, hence, the larger effective dynamical charges of the metal ions in spinel-type indium sulfides than in chromium sulfides [136].

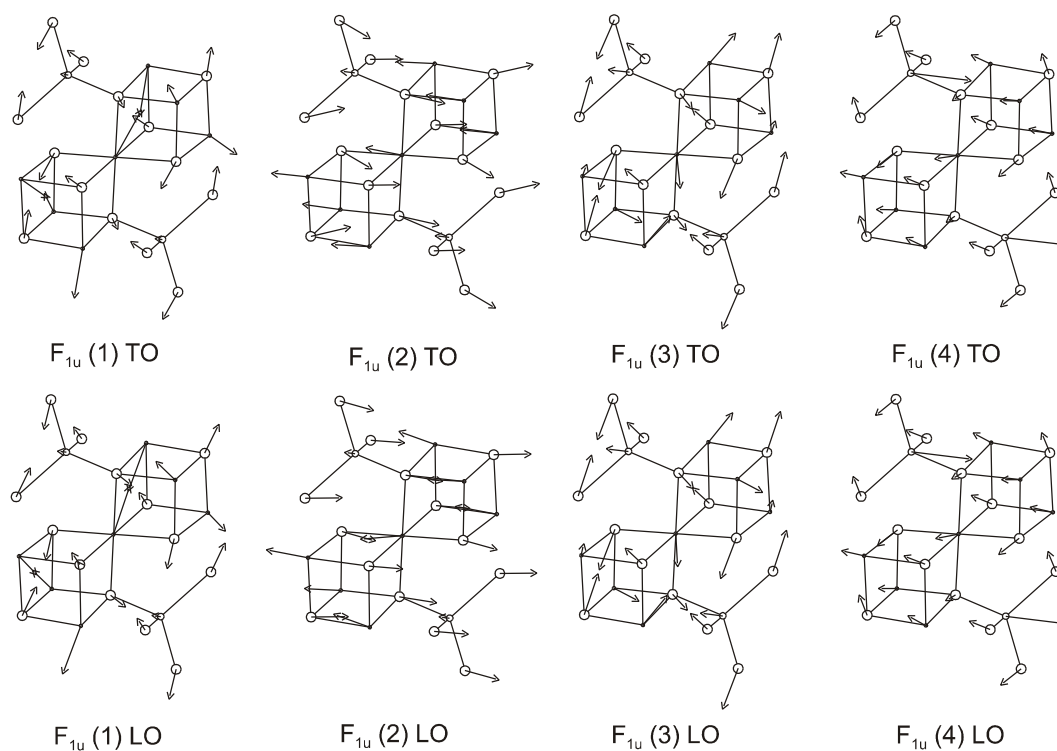


Fig. 5 Vibrational modes of the IR allowed (species F_{1u}) zone-centre phonons ω_{TO} and ω_{LO} of spinel-type CoCr₂S₄ obtained by polarizable model calculations [27].

7 Ramanspektroskopische Untersuchungen an einem ternären Cäsium-Ruthenium(IV)-Deuterid, Cs_{3-x}RuD_{7-x}

7.1 Einleitung

Ternäre Alkalimetall-Übergangsmetall-Wasserstoffverbindungen sind noch nicht lange bekannt. Aufgrund der komplizierten Darstellung und Handhabung sind bis heute nur wenige dieser Verbindungen erforscht worden. In der Arbeitsgruppe von Prof. W. Bronger (RWTH Aachen) konnten z.B. ternäre Hydride der Platinmetalle wie Na₂PtH₄ bzw. Na₂PdH₂ [142,143] mit niedrigen Oxidationsstufen des Übergangmetalls bzw. mit höheren Oxidationsstufen wie Na₂PtH₆ und Na₂PdH₄ [144,145] synthetisiert werden. Im System Alkalimetall–Ruthenium-Wasserstoff konnten Verbindungen wie Li₄RuH₆ und Na₄RuH₆ [146,147] dargestellt werden. T. Sommer ist es nun gelungen mehrere Verbindungen zu synthetisieren, deren Oxidationsstufe > +2 ist.

In Zusammenarbeit mit Prof. W. Bronger und T. Sommer (RWTH Aachen) sollten daher exemplarische ramanspektroskopische Untersuchungen an einem ternären Alkalimetall-Übergangsmetall-Deuterid des Typs Cs_{3-x}RuD_{7-x} durchgeführt werden.

7.2 Experimentelles

Die Darstellung von polykristallinen Präparaten von Cs_{3-x}RuD_{7-x} erfolgte durch Herrn T. Sommer (RWTH Aachen). Als Edukte wurden Cäsiumhydrid/-deuterid und Ruthenium im molaren Verhältnis 3:1, sowie Wasserstoff bzw. Deuterium in einem Autoklaven über acht Stunden unter einem Druck > 2000 bar und einer Reaktionstemperatur von 870 K eingesetzt. Cs_{3-x}RuD_{7-x} konnte nahezu phasenrein synthetisiert werden und es entstand ein senfgrünes polykristallines Präparat.

Die hohen Reaktionsdrücke wurden dadurch realisiert, dass der Autoklav mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und mit Wasserstoff bzw. Deuterium befüllt wurde. Auftauen auf Raumtemperatur lieferte einen Druck von ca. 800 bar, Erwärmung auf 870 K einen Druck von ≥ 1500 bar. Noch höhere Drücke (p > 6000 bar) erreicht man dadurch, dass vor dem Auftauen zusätzlich Wasserstoff aus einem Vorratsbehälter (bis 1000 bar Vordruck) in den Autoklaven eingespeist wurde (weitere Angaben siehe [148]).

7.3 Strukturbeschreibung

Das Deuterid Cs_{3-x}RuD_{7-x} fiel als senffarbenes, pulverförmiges Produkt an. Die Ergebnisse der Röntgenpulveruntersuchung und der Neutronenbeugungsexperimente, welche von T. Sommer durchgeführt wurden, sollen hier nochmals kurz zusammengefasst werden.

Als Startmodell für die Strukturverfeinerung für oben genanntes Deuterid wurde die Gitterkonstante ($a = 9,185(1) \text{ \AA}$) aus den Guinierpulveruntersuchungen verwendet. Die Metallatomlagen (Ru, Cs(1) und Cs(2)) wurden aus pulver-röntgenographischen Diffraktometeraufnahmen bestimmt. In der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ wurde die Lage 4a mit Rutheniumatomen sowie die Lagen 4b und 8c mit den Cäsiumatomen besetzt. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die hohen Temperaturfaktoren der Cäsiumatome lassen entweder auf eine niedrige Symmetrie oder auf eine mögliche Unterbesetzung dieser Lagen schließen. Beide Cäsiumlagen konnten bis zu 50% unterbesetzt werden, ohne dass sich der R-Wert signifikant veränderte und auch die Intensitäten in den entsprechenden Diffraktogrammen unterlagen keiner wesentlichen Änderung (siehe [148]).

Um die Wasserstofflagen bestimmen zu können, wurden Neutronenbeugungsexperimente im Reaktor DR3 Risø National Laboratory, Dänemark (TAS1) durchgeführt. Aufgrund einer Strukturverwandschaft zum Kryolith (Na₃AlF₆) [149], konnte eine oktaederische Koordination des Rutheniums durch Deuterium als Startwert angenommen werden. Die Besetzungsfaktoren der Cäsiumlage wurden zunächst festgehalten. Da die Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ keine Verkippung der Oktaeder zulässt, der hohe Temperaturfaktor der Deuteriumatome aber eine Auslenkung aus der 24d-Lage andeutet, verwendete T. Sommer daher ein neues Strukturmodell K₃FeF₆ [150]. Als Startparameter für die Deuteriumatome wurden die Fluorpositionen im K₃FeF₆ gewählt (Wyckhoff-Position 192 1). Die Verfeinerung des Besetzungsparameters der Deuteriumlage führte zu Werten, die der Zusammensetzung Cs₃RuD₇ entspricht. Aus den bisherigen Ergebnisse lässt sich allerdings schließen, dass die Cäsiumatomlage 4b statistisch unterbesetzt sein kann und dass eine gewisse Varianz in der Besetzung der Deuteriumlage zu vermerken ist (genauere Daten siehe Tabelle 1).

Aufgrund der geringen Auflösung des TAS1 wurden Messungen am hochauflösenden Pulverdiffraktometer HRPD des Rutherford-Appelton-Laboratory (Chilton, Didcot, Großbritannien), durchgeführt, wobei die Ergebnisse aus den TAS1-Experimenten

zugrunde gelegt wurden. Die Ergebnisse können der Tabelle 1 entnommen werden, allerdings gestalteten sich weiterführende Verfeinerungen schwierig, da die Lageparameter der Deuteriumatome nicht verfeinert werden konnten.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Verbindung Cs_{3-x}RuD_{7-x} in der kubischen Raumgruppe Fm $\bar{3}$ m (O_h⁵, Nr. 225, Z = 4) kristallisiert, wobei Ruthenium die allgemeine Lage 4a besetzt und die beiden Cäsiumatome die speziellen Lagen 4b und 8c besetzten. Die Lage der Deuteriumatome wird mit 192 l angegeben. Die Strukturverfeinerungen führen zu einer Unterbesetzung der Alkalimetallatomlagen und der Deuteriumposition. Kleine Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten in den Neutronenbeugungsdiagrammen lassen vermuten, dass es sich bei der kubischen Symmetrie um eine Pseudosymmetrie handelt. Die Abweichung von der kubischen Metrik konnte aber selbst durch das hochauflösende Pulverdiffraktometer HRPD nicht nachgewiesen werden.

Tab. 1 Gitterkonstanten und Strukturparameter der Verbindung Cs_{3-x}RuD_{7-x} aus Röntgen- und Neutronenpulverexperimenten.

	Huber G645	TAS1	HRPD
a [Å]	9,199(1)	9,2101(9)	9,1988(1)
Ru: x, y, z	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
B _{iso} [Å ²]	0,18(1)	2,0	2,0
Cs(1): x, y, z	½, 0, 0	½, 0, 0	½, 0, 0
B _{iso} [Å ²]	3,20(43)	2,0	2,0
X Besetzung	*	0,173(15)	0,205(15)
Cs(2) : x, y, z	¼, ¼, ¼	¼, ¼, ¼	¼, ¼, ¼
B _{iso} [Å ²]	3,99(27)	2,0	2,0
D			
x		0,1756(4)	0,1756
y		0,010(9)	0,010
z		0,958(2)	0,958
B _{iso} [Å ²]		3,90(24)	2,0
R _{Bragg}	0,044	0,039	0,199**

* Der Besetzungsparameter konnte nicht verfeinert werden

** Die Verfeinerungsrechnungen konvergierten nicht. Die Ursache ist möglicherweise das Fehlen der intensitätsstarken Reflexe im Bereich $d > 2,5$ Å, die mehr als 50% der Gesamtintensität beinhalten.

7.4 Ramanspektroskopische Untersuchungen

Die hier untersuchte Verbindung Cs_{3-x}RuD_{7-x} ist extrem hygroskopisch und empfindlich gegenüber Luft, daher wurden die Präparate unter Argonatmosphäre in Glaskapillaren eingeschmolzen. Die Ramanmessungen erfolgten mit dem Ramanspektrograph OMARS 89 der Firma Dilor (Bensheim, derzeit Jopin Yvon, Frankreich). Zur Probenanregung diente die 514,5 nm Linie eines Ar⁺-Ionen-Gaslasers. Aufgrund der schlechten Ramanstreuintensität und der geringen thermischen Belastbarkeit wurde die Laserleistung klein (10 mW) und die Messzeit groß (20 Scans mit einer Integrationszeit von 20 Sekunden) gewählt. Die Kalibrierung der Wellenzahlen erfolgte mit Argon-Plasma-Linien, mit deren Hilfe die Lage der Ramanstreumaxima mit einem Fehler von < 2 cm⁻¹ angegeben werden kann. Die Pulverproben wurden in der 90°-Geometrie (right-angle) gemessen.

Die aufgenommenen Raum- und Tieftemperaturspektren eines polykristallinen Präparates von Cs_{3-x}RuD_{7-x} finden sich in Abbildung 1 und 2.

Eine Schwingungsabzählung wie für die Alkalimetall-Palladium- bzw. Platin-Hydride in [151] ist, aufgrund der Tatsache, dass die genauen Lageparameter der Deuteriumatome noch nicht bekannt sind, nicht möglich. Da eine oktaederische Koordination des Rutheniums durch Deuterium angenommen wird, sind nach [152] und den entsprechenden Auswahlregeln nur drei Rassen im Raman-Experiment beobachtbar: die Rasse A_{1g} (ν_s symmetrische Streckschwingung), die zweifach entartete Rasse E_g (ν Streckschwingung) und die dreifach entartete Rasse F_{2g} (δ Deformationsschwingung).

In den Ramanspektren lassen sich die Streckschwingungen ν_s und ν ohne Polarisationsmessungen nicht unterscheiden, daher kann man nur feststellen, dass es sich bei der Bande bei 1348 cm⁻¹ (RT) um eine Ru-D-Streckschwingung der Rasse A_{1g} oder E_g und bei den beiden Banden bei 589 und 519 cm⁻¹ (RT) um zwei D-Ru-D-Deformationsschwingungen handelt.

Die Vermutung, dass H₂-, HD- bzw. D₂-Moleküle in der Struktur zu finden sind, hat sich nicht bestätigt. Weder in der Region um 4161 cm⁻¹ (H₂-Molekül), um 3632 cm⁻¹ (HD-Molekül) noch um 2994 cm⁻¹ (D₂-Molekül [153]) fanden sich Anzeichen für solche linearen Moleküle.

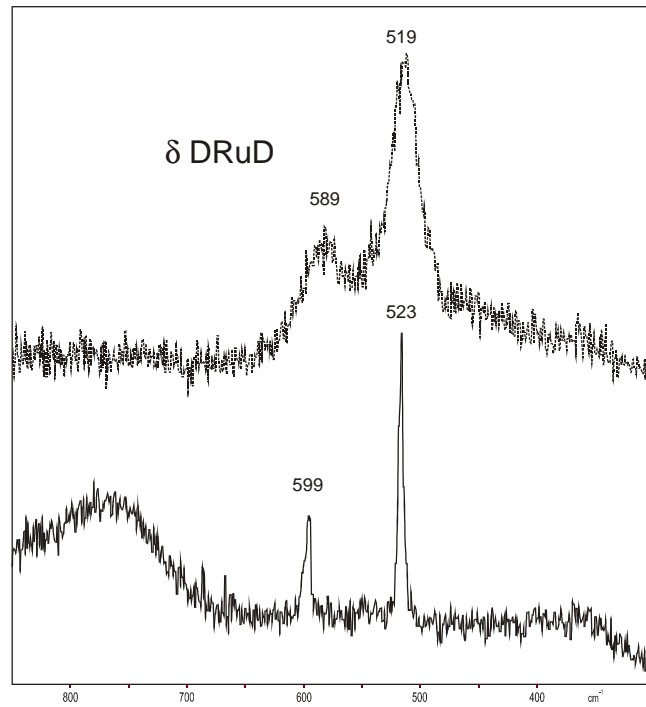


Abb. 1 Raman-Spektren im Bereich der Deformationsschwingung von polykristallinem Cs_{3-x}RuD_{7-x} (·····: 293 K, —: 95 K).

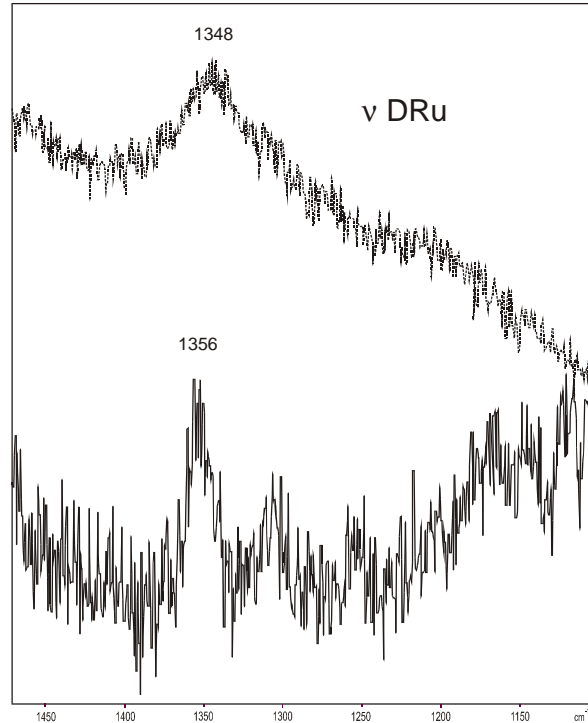


Abb. 2 Raman-Spektren im Bereich der Streckschwingung von polykristallinem Cs_{3-x}RuD_{7-x} (·····: 293 K, —: 95 K).

8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich überwiegend mit der Präparation und der MIR/FIR- und Raman-spektroskopischen Charakterisierung bei Raum- und Tieftemperatur sowohl von polykristallinen als auch von einkristallinen festen Hydraten, der Ermittlung des Wasserstoffbrückenbindungsverhaltens in verschiedenen Verbindungsklassen und der Untersuchung der Phononen-Spektren von Spinellmischkristallen.

$\text{NiH}_3\text{IO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Aufgrund der Tatsache, dass die genauen Wasserstoffpositionen von $\text{NiH}_3\text{IO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nicht bekannt sind, konnten bisher bezüglich der vorhandenen Wasserstoffbrücken nur tentative Zuordnungsvorschläge vorgenommen werden. Mittels polarisierter Raman-Einkristall-Spektren, einer Symmetrie-Koordinatenbestimmung und der Berechnung der theoretischen Ramanstreuintensitäten der OH- und der IO-Streckschwingungen konnten die Zuordnungsvorschläge von Zhang et al. für die insgesamt fünfzehn Wasserstoffbrücken und die elf IO- bzw. IOH-Streckschwingungen und IOH-Deformationsschwingungen bestätigt bzw. widerlegt werden.

$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Zur Klärung der Stärke der Wasserstoffbrücken und der intramolekularen Kopplung der Schwingungen sowohl der Kristallwassermoleküle als auch der Iodatmoleküle wurden Raman-Einkristallmessungen an undeuterten und teildeuterten Präparaten durchgeführt und die von Mikenda und Lutz et al. entwickelten empirischen Korrelationen zur Berechnung der O-H(D)···O-Abstände herangezogen. Mithilfe des „oriented-gas“-Modells konnten aus den Neutronen-Einkristalldaten die theoretischen Ramanintensitäten der entkoppelten OD-Streckschwingungen matrixisolierter HDO-Moleküle und der intramolekular gekoppelten Streckschwingungen der H_2O -Moleküle sowie der Iodat-Ionen berechnet werden. Die Resultate wurden den experimentellen Intensitäten aus den Raman-Einkristallmessungen gegenübergestellt. Es konnte eine eindeutige Zuordnung der OH-Streckschwingungen der Kristallwassermoleküle getroffen werden. Im Falle der IO-Streckschwingung kann eine

eindeutige Zuordnung sowohl mittels der Raman-Einkristall-Spektren als auch mithilfe der berechneten relativen Ramanstreuintensitäten bezüglich der Symmetrie der Iodat-Ionen (AB_3 (C_{3v}) oder AB_2 (C_{2v})) endgültig nicht getroffen werden.

α - $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ und $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Trettin (vormals Universität Mainz, nun Universität-GH Siegen) konnten die beiden oben genannten Verbindungen schwingungsspektroskopisch beschrieben und erstmals teildeuterierte Präparate untersucht werden. Beide Verbindungen sind strukturell sehr ähnlich. Daher konnte neben den Phosphatschwingungen mittels Matrixisolationsspektroskopie das Wasserstoffbrückenbindungsschema untersucht werden. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Kristallstruktur von α -Hopeit, welche früher veröffentlicht worden ist, nicht kompatibel mit den Spektren isotonen-verdünnter Präparate ist. Es existieren viel mehr entkoppelte OD-Streckschwingungen als erwartet. Im Gegensatz zu den Wasserstoffbrücken des Phosphophyllits; dort konnten die vier Wasserstoffbrücken der zwei kristallographisch unterschiedlichen Wassermoleküle in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Neutronen- und Röntgenstrukturuntersuchung eindeutig zugeordnet werden. Die intra- und intermolekularen Wasserstoffabstände konnten aus den Wellenzahlen der entkoppelten OD-Streckschwingung mittels der von Mikenda und Lutz et al. entwickelten empirischen Korrelationen berechnet werden und auch diese stimmen mit den Neutronendaten überein. Letztendlich konnte festgestellt werden, dass bei beiden Verbindungen die PO_4^{3-} -Ionen stark verzerrt sind.

$CoCr_{2-x}In_{2x}S_4$

Ergänzend zu den Raman-spektroskopischen Untersuchungen sollte die Frage bezüglich des Phononen-Verhaltens (One-mode- bzw. Two-Mode-Verhalten) beim Übergang von einem normalen Spinell ($CoCr_2S_4$) zu einem inversen Spinell ($CoIn_2S_4$) mittels FIR-Spektroskopie geklärt werden. Übereinstimmend zeigen sowohl die IR-Absorptions-Spektren als auch die Ir-Reflexionsspektren, dass von den vier Infrarot-erlaubten Banden nur die höherwellige Bande One-Mode-Verhalten zeigt, wohingegen die drei anderen Banden ein Two-Mode-Verhalten aufweisen. Aufgrund der größeren Masse des Indiums und des stärker kovalenten Bindungscharakters der Chromsulfide kann mit zunehmendem Indium-Gehalt sowohl eine

Verschiebung der Banden zu kleineren Wellenzahlen als auch ein Ansteigen der TO/LO-Aufspaltung beobachtet werden.

Cs_{3-x}RuD_{7-x}

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Bronger (RWTH Aachen) wurden Raman-spektroskopische Untersuchungen an obigem Deuterid sowohl bei Raum- als auch bei Tieftemperatur durchgeführt. Da eine Schwingungsabzählung aufgrund der Tatsache, dass die Lageparameter der Deuteriumatome noch nicht bekannt sind, nicht möglich ist, wurde von einer oktaederischen Koordination des Rutheniums durch Deuterium ausgegangen. Nach den entsprechenden Auswahlregeln dürften neben einer symmetrischen Streckschwingung und einer asymmetrischen Streckschwingung nur noch eine Deformationsschwingung zu beobachten sein. In den Ramanspektren konnten eine Ru-D-Streckschwingung der Rasse A_{1g} oder E_g zwei D-Ru-D-Deformationsschwingungen beobachtet werden. Die Vermutung, dass H₂-, HD- bzw. D₂-Moleküle in der Struktur zu finden sind, hat sich nicht bestätigt.

9 Anhang

9.1 Anhang 1

Source-Code des Programms zur Konvertierung von Raman-Daten des Programms Dilor Speclab 2.01 ins Format von Bruker OPUS 2.2:

```
{* Convert Version 1.02*}
{* Author:*}
{* Dipl. Chem. Vera Schellenschlaeger & Dipl. Chem. Christoph Reimer (August 1999)*}
{* Verwendung:*}
{* Konvertierutility fuer Dilor-Raman-Dateien*}
{* Syntax:*}
{* convert inputdatei*}
{* convert -h*}

PROGRAM convert;
USES
  crt;
VAR
  bOK:BOOLEAN;
  bHELP:BOOLEAN;
  fhInput:TEXT;
  fhOutput:TEXT;
  fnInput:STRING[255];
  fnOutput:STRING[255];

PROCEDURE CopyrightMessage;
VAR
  version:STRING[10];
BEGIN
  version:='1.02';
  WRITELN;
  WRITELN('Convert ',version);
  WRITELN('Konvertierutility fuer Ramandaten (DILOR -> OPUS)');
  WRITELN('(c) 1999, by V. Schellenschlaeger & Ch. Reimer');
  WRITELN('FREEWARE!!! BENUTZUNG AUF EIGENE GEFAHR!!!');
  WRITELN;
  bOK:=FALSE;
END;

PROCEDURE ShowHelp;
BEGIN
  bOK:=TRUE;
  bHelp:=TRUE;
  WRITELN('Syntax:');
  WRITELN('convert inputdatei');
  WRITELN(' Konvertiert die Darei "input" ins OPUS-Format!');
  WRITELN(' Die Endung darf nicht angegeben werden!');
  WRITELN;
END;

PROCEDURE ConvertDilor201ToOpus22;
VAR
  bInput:BOOLEAN;
  bOutput:BOOLEAN;
  bStart:BOOLEAN;
  bEnd:BOOLEAN;
  iEnd:INTEGER;
  sInput:STRING[255];
  sInput1:STRING[255];
```

```

sInput2:STRING[255];
sTemp:STRING[255];
sTemp1:STRING[255];
sTemp2:STRING[255];
BEGIN
bOK:=TRUE;
bInput:=TRUE;
bOutput:=TRUE;
bStart:=TRUE;
fnInput:=(ParamStr(1))+'.ms0';
fnOutput:=(ParamStr(1))+'.txt';
ASSIGN(fhInput, fnInput);
{$I-}
  RESET(fhInput);
{$I+}
IF IORESULT<>0 THEN bInput:=FALSE
ELSE CLOSE(fhInput);
ASSIGN(fhOutput, fnOutput);
{$I-}
  RESET(fhOutput);
{$I+}
IF IORESULT<>0 THEN bOutput:=FALSE
ELSE CLOSE(fhOutput);
IF bInput=FALSE THEN
BEGIN
  WRITELN('Die Inputdatei gibt es nicht!');
  bStart:=FALSE;
END;
IF bOutput=TRUE THEN
BEGIN
  WRITELN('Die Outputdatei gibt es schon!');
  bStart:=FALSE;
END;
IF bStart=TRUE THEN
BEGIN
  WRITELN;
  WRITELN('Konvertiere Datei!');
  ASSIGN(fhInput, fnInput);
  {$I-}
    RESET(fhInput);
  {$I+}
  ASSIGN(fhOutput, fnOutput);
  {$I-}
    REWRITE(fhOutput);
  {$I+}
  REPEAT
    READLN(fhInput, sInput);
    sTemp:=COPY(sInput, 1, 1);
    UNTIL (sTemp<>'');
    WRITE(fhOutput, sInput);WRITE(fhOutput, ',');WRITE(fhOutput, ');
    READLN(fhInput, sInput);WRITELN(fhOutput, sInput);
    WRITE('.');
    REPEAT
      bEnd:=FALSE;
      iEnd:=0;
      READLN(fhInput, sInput1);
      READLN(fhInput, sInput2);
      sTemp1:=COPY(sInput1, 1, 1);
      IF sTemp1="" THEN iEND:=iEND+1;
      sTemp2:=COPY(sInput2, 1, 1);
      IF sTemp2="" THEN iEND:=iEND+1;
      IF iEnd=0 THEN

```

```
BEGIN
  WRITE(fhOutput, sInput1);
  WRITE(fhOutput, ');');
  WRITELN(fhOutput, sInput2);
  WRITE('.');
END;
IF iEnd<>0 THEN bEnd:=True;
UNTIL (bEnd=TRUE);
CLOSE(fhInput);
CLOSE(fhOutput);
WRITELN;
WRITELN('Habe Fertig');
END;
END;

{*Hauptprogramm*}
BEGIN
  bOk:=false;
  CopyrightMessage;
  IF paramcount=1 THEN
  BEGIN
    bHelp:=False;
    IF (ParamStr(1))='-h' THEN ShowHelp;
    IF (ParamStr(1))='-H' THEN ShowHelp;
    IF (ParamStr(1))='h' THEN ShowHelp;
    IF (ParamStr(1))='H' THEN ShowHelp;
    IF (ParamStr(1))='/h' THEN ShowHelp;
    IF (ParamStr(1))='/H' THEN ShowHelp;
    IF bHelp=FALSE THEN ConvertDILOR201ToOPUS22;
  END;
  IF bOK<>TRUE THEN
  BEGIN
    WRITELN('Die Hilfe erhaelt man mit "convert -h");
    WRITELN;
  END;
END.
```

9.2 Anhang 2

Source-Code des Programms zur Berechnung der Atomabständen nach den Korrelations-Methoden von Mikenda und Lutz/Jung:

```
{* Abstand Version 1.00 (Februar 2000)*}
{* Programm zur Berechnung von Atomabstaenden nach den Methoden von Mikenda und Lutz/Jung:*}
{* [1] W. Mikenda, J. Mol. Struct. 1986, 147, 1*}
{* [2] H.D. Lutz, C. Jung, J.Mol. Struct. 1997, 404, 63*}
{* [3] C.Jung, Dissertation, Uni. Siegen 1998.*}
{* Autoren:*}
{* Dipl.-Chem. Vera Schellenschlaeger & Dipl.-Chem. Christoph Reimer*}
{* Compiler:*}
{* Die aktuelle Version kann sowohl mit Turbo-Pascal 6.0 unter DOS, als auch*}
{* mit Speedpascal 1.5 unter OS/2 compiliert werden.*}
```

PROGRAM abstand;

```
{$N+} {*Coprozessorunterstuetzung fuer die Rechnung mit double-Werten*}
uses crt;
var
  bok: boolean;
  bwnok: boolean;
  cmenu: char;
  cwait: char;
  szname: string[255];
  wn: double;
  distance1:double;
  distance2:double;
  s1, s2:double;
  sq1, sq2:double;
  rOXs1, rOXs2:double;
  rOXsq1, rOXsq2:double;
  Label start;
  Label ende;

{*Die nachfolgenden Prozeduren "write_XXX" erledigen die Ausgabe der nach den unterschiedlichen*}
{*Methoden ermittelten Ergebnisse.*}
procedure write_mikenda00;
begin
  clrscr;
  writeln;
  writeln;
  writeln('Berechnung des O***O-Abstandes nach Mikenda fuer ',szname);
  write('Wellenzahl : ',wn:8:2,' 1/cm');
  writeln(' Abstand : ',distance1:10:5,' pm');
  writeln;
  writeln;
end;

procedure write_mikendaHO;
begin
  clrscr;
  writeln;
  writeln;
  writeln('Rechnung des H***O-Abstandes nach Mikenda fuer ',szname);
  write('Wellenzahl : ',wn:8:2,' 1/cm');
  writeln(' Abstand : ',distance2:10:5,' pm');
  writeln;
  writeln;
```



```

end;

procedure write_jung;
begin
  clrscr;
  writeln;
  writeln;
  writeln('Berechnung nach Lutz/Jung fuer ',szname);
  writeln;
  write('Wellenzahl : ',wn:8:2,' 1/cm');
  writeln;
  write('sOX1      : ',s1:10:5);writeln(' rOX: ',rOXs1:10:5,' pm');
  write('sOX2      : ',s2:10:5);writeln(' rOX: ',rOXs2:10:5,' pm');
  write('sq ox1     : ',sq1:10:5);writeln(' rOX: ',rOXsq1:10:5,' pm');
  write('sq ox2     : ',sq2:10:5);writeln(' rOX: ',rOXsq2:10:5,' pm');
  writeln;
end;

{*Die nachfolgenden Prozeduren "calculate_XXX" berechnen mit Hilfe der*}
{*unterschiedlichen Methoden die Atomabstaende.*}
procedure calculate_mikendaOO;
begin
  distance1:=100*ln((wn-2727)/(-2110000))/(-3.23);
  write_mikendaOO;
  writeln('Druecken Sie eine beliebige Taste zum Fortsetzen');
  cwait:=readkey;
end;

procedure calculate_mikendaHO;
begin
  distance2:=100*ln((wn-2727)/(-71300))/(-3.06);
  write_mikendaHO;
  writeln('Druecken Sie eine beliebige Taste zum Fortsetzen');
  cwait:=readkey;
end;

procedure calculate_jung;
begin
  s1:=(0.000251*wn)+0.256; {*Bindungsvalenz s1 = sox - lin. *}
  s2:=(0.000252*wn)+0.254; {*Bindungsvalenz s2 = s'ox - lin. *}
  sq1:=(0.000384*wn)+(-2.78E-08*wn*wn)+0.969; {*Bindungsvalenz sq1 = sox - quad. *}
  sq2:=(0.00017*wn)+(1.7E-08*wn*wn)+0.351; {*Bindungsvalenz sq2 = s'ox - quad. *}
  rOXs1:=(0.914-(0.404*ln(s1)))*100; {*Atomabstaende*}
  rOXs2:=(0.914-(0.404*ln(s2)))*100; {*Atomabstaende*}
  rOXsq1:=(0.914-(0.404*ln(sq1)))*100; {*Atomabstaende*}
  rOXsq2:=(0.914-(0.404*ln(sq2)))*100; {*Atomabstaende*}
  write_jung;
  writeln('Druecken Sie eine beliebige Taste zum Fortsetzen');
  cwait:=readkey;
end;

{*Die Prozedur "calculate_all" ruft nacheinander alle anderen "calculate"-Prozeduren auf*}
{*und ermoeoglicht am Ende die Ausgabe aller Ergebnisse und die Datei "abstand.txt"*}
procedure calculate_all;
var
  cprint:char;
  bprint:boolean;
  datei:text;
begin
  clrscr;
  calculate_jung;
  calculate_mikendaOO;

```

```

calculate_mikendaHO;
clrscr;
writeln;
writeln('Sie koennen das Ergebnis der Rechnung jetzt in die Datei');
writeln('"abstand.txt" schreiben?');
writeln('Wenn eine Datei mit diesem Namen bereits existiert,');
writeln('wird sie ueberschrieben!!!');
writeln('Bringen sie die Datei vorher lieber in Sicherheit!');
writeln;
writeln('Wollen sie die Datei jetzt erstellen? (j/n)');
writeln;
repeat
  bok:=FALSE;
  cprint:=Readkey;
  if cprint='y' then bok:=TRUE;
  if cprint='Y' then bok:=TRUE;
  if cprint='j' then bok:=TRUE;
  if cprint='J' then bok:=TRUE;
  if cprint='n' then bok:=TRUE;
  if cprint='N' then bok:=TRUE;
until (bok=TRUE);
bprint:=FALSE;
if cprint='y' then bprint:=TRUE;
if cprint='Y' then bprint:=TRUE;
if cprint='j' then bprint:=TRUE;
if cprint='J' then bprint:=TRUE;
if bprint=TRUE then
begin
  assign(datei,'abstand.txt');
  rewrite(datei);
  writeln(datei,'Abstand Version 1.0');
  writeln(datei,'*****');
  writeln(datei,'Autoren: Dipl.-Chem. Vera Schellenschlaeger');
  writeln(datei,'          Dipl.-Chem. Christoph Reimer');
  writeln(datei);
  writeln(datei,'Berechnung der Atomabstaende fuer die Verbindung: ',szname);
  writeln(datei,'Die Berechnung wurde durchgefuehrt fuer die Wellenzahl ',wn:8:2,' 1/cm');
  writeln(datei);
  writeln(datei);
  writeln(datei,'(1) Berechnung des O---H-Abstandes nach Lutz/Jung:');
  writeln(datei);
  write(datei,'  sOX1   : ',s1:10:5);writeln(datei,'  rOX: ',rOXs1:10:5,' pm');
  write(datei,'  sOX2   : ',s2:10:5);writeln(datei,'  rOX: ',rOXs2:10:5,' pm');
  write(datei,'  sq ox1   : ',sq1:10:5);writeln(datei,'  rOX: ',rOXsq1:10:5,' pm');
  write(datei,'  sq ox2   : ',sq2:10:5);writeln(datei,'  rOX: ',rOXsq2:10:5,' pm');
  writeln(datei);
  writeln(datei);
  writeln(datei,'(2) Berechnung des O***O-Abstandes nach Mikenda:');
  writeln(datei,'  Abstand  : ',distance1:10:5,' pm');
  writeln(datei);
  writeln(datei);
  writeln(datei,'(3) Berechnung des H***O-Abstandes nach Mikenda:');
  writeln(datei,'  Abstand  : ',distance2:10:5,' pm');
  close(datei);
end;
end;

{*Die nachfolgen Prozeduren erfragen die zur Berechnung zu verwendende*}
{*Wellenzahl und den Namen der Verbindung*}
procedure readwavenumber;
begin
  bwnok:=FALSE;

```

```

wn:=0;
writeln;
write('Bitte geben Sie die Wellenzahl der O-D Streckschwingung ein [1/cm]: ');Readln(wn);
if wn<>0 then bwnok:=TRUE;
end;

procedure readname;
begin
  clrscr;
  writeln;
  writeln('Bitte geben Sie den Namen der Ihrer Verbindung ein. ');
  write;
  write;Readln(szname);
end;

{ *Die Prozedur "info" zeigt die wichtigsten Informationen zum Programm an* }
procedure info;
begin
  clrscr;
  writeln;
  writeln('ABSTAND Version 1.00 (Feb. 2000)');
  writeln;
  writeln(' (c) Dipl.-Chem. Vera Schellenschlaeger');
  writeln('   Dipl.-Chem. Christoph Reimer');
  writeln;
  writeln(' Das Programm "Abstand" berechnet Atomabstaende aus Streckschwingungsfrequenzen');
  writeln;
  writeln(' Zur Berechnung werden Formeln aus den folgenden Quellen verwendet:');
  writeln(' [1] W. Mikenda, J. Mol. Struct. 1986, 147, S. 1');
  writeln(' [2] H.D. Lutz, C. Jung, J.Mol. Struct. 1997, 404, S. 63');
  writeln(' [3] C.Jung, Dissertation, Uni. Siegen 1998. ');
  writeln;
  writeln(' Druucken Sie eine beliebige Taste zum Fortsetzen');
  cwait:=readkey;
end;

{ *Die Prozedur "menu" stellt das Auswahlmeneu des Programms dar und verarbeitet die Eingaben* }
procedure menu;
begin
  clrscr;
  writeln;
  writeln('ABSTAND Version 1.00');
  writeln;
  writeln(' (1) Verbindung definieren und Wellenzahl eingeben. ');
  writeln;
  writeln('   (2) Berechnung des O---H-Abstandes nach Lutz/Jung. ');
  writeln;
  writeln('       (3) Berechnung des O***O-Abstandes nach Mikenda. ');
  writeln;
  writeln('           (4) Berechnung des H***O-Abstandes nach Mikenda. ');
  writeln;
  writeln('               (5) Berechnung aller Werte');
  writeln;
  writeln('                   (i) Infos zum Programm. ');
  writeln;
  writeln('                       (q) Ende');
  write('
=> ');
  repeat
    bok:=FALSE;
    cmenu:=Readkey;
    if cmenu='1' then bok:=TRUE;

```

```
    if cmenu='2' then bok:=TRUE;
    if cmenu='3' then bok:=TRUE;
    if cmenu='4' then bok:=TRUE;
    if cmenu='5' then bok:=TRUE;
    if cmenu='i' then bok:=TRUE;
    if cmenu='q' then bok:=TRUE;
until (bok=TRUE);
end;

begin {*Hauptprogramm*}
  start:
  menu;
  if cmenu='q' then goto ende;
  if cmenu='i' then
  begin
    info;
    goto start;
  end;
  if cmenu='1' then
  begin
    readname;
    readwavenumber;
    menu;
  end;
  if bwnok=TRUE then
  begin
    if cmenu='2' then calculate_jung;
    if cmenu='3' then calculate_mikendaOO;
    if cmenu='4' then calculate_mikendaHO;
    if cmenu='5' then calculate_all;
  end
  else begin
    clrscr;
    writeln;
    writeln('Eine Wellenzahl waere schon schoen !!!');
    writeln('Druecken sie eine beliebige Taste zum Fortsetzen');
    writeln('Waehlen sie dann den Menupunkt "1" und geben sie den Namen');
    writeln('ihrer Verbindung und die Wellenzahl ein');
    cwait:=readkey;
  end;
  goto start;
  ende:
end.
```

10 Literaturverzeichnis

- [1] B. Schrader,
Infrared and Raman spectroscopy, Methods and Applications,
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995.
- [2] Th. Hirschfeld, B. Chase,
FT-Raman spectroscopy: Development and justification,
Appl. Spectrosc. **40** (1986) 133-137.
- [3] E. Tatsch, B. Schrader,
Near-Infrared Fourier Transform Raman spectroscopy of indigoids,
J. Raman Spectrosc. **26** (1995) 467-473.
- [4] W. Otting,
Der Ramaneffekt und seine analytische Anwendung,
Springer-Verlag, Berlin, 1952.
- [5] J. B. Cooper, K. L. Wise, J. Groves, W. Z. Welch,
Determination of octane numbers and Reid vapor pressure of commercial petroleum
fuels using FT-Raman spectroscopy and partial least-squares regression analysis,
Anal. Chem. **67** (1995) 4096-4100.
- [6] T. Özpozan, B. Schrader, S. Keller,
Monitoring of the polymerization of vinylacetate by near IR FT Raman spectroscopy,
Spectrochim. Acta Part A **53** (1997) 1-7.
- [7] B. Sandner, S. Steurich, S. Wartewig,
Crosslinked copolymers with degradable oligo(lactide) branches,
Macromol. Symp. **103** (1996) 149-162.
- [8] F. Rull, J. Rodriguez, J. M. Alia, F. Arroyo, H. Edwards,
Evolution of crystallinity in photodegraded polyethylene films studied by FT-Raman
spectroscopy,
Macromol. Symp. **94** (1995) 189-200.
- [9] T. Jawhari, J. C. Merino, J. M. Pastor,
Polymer Bulletin **34** (1995) 71.
- [10] K. Vornberger, B. Willenberg,
Kunststoffe **84** (1994) 586.

-
- [11] R. Salzer, U. Rolland, J. Sawatzki, R. Born,
Proc. 10th Int. Conf. Fourier Transform Spectroscopy,
27.8. – 2.9.1995, Budapest, P.B.7.13.
- [12] J. Pironon, J. Sawatzki, J. Dubessy,
NIR FT-Raman microspectroscopy of fluid inclusions; comparisons with VIS Raman
and FT-IR microspectroscopies,
Geochim. Cosmochim. Acta **55** (1991) 3885-3891.
- [13] C. Lehner, I. Geyer,
Analysis Magazine **22** (1994) M23.
- [14] J. Pironon, M. Pagel, F. Walgenwitz, O. Barrès,
Organic inclusions in salt. Part 2: oil, gas and ammonium in inclusions from the gabon
margin,
Org. Geochem. **23** (1995) 739-750.
- [15] A. Wang, B. L. Jolliff, L.A. Haskin,
Raman spectroscopy as a method for in-situ lunar mineralogical remote sensing,
Geophys. Res. **100** (1995) 1461-1462.
- [16] H. G. M. Edwards, D. W. Farwell, T. Sedon, J. K. F. Tait,
Scrimshaw: real or fake? A Fourier-Transform Raman diagnostic study,
J. Raman Spectrosc. **26** (1995) 623-628.
- [17] Y. Ozaki, R. Cho, K. Ikegaya, S. Muraishi, K. Kawauchi,
Potential of Near-Infrared Fourier Transform Raman spectroscopy in food analysis,
Appl. Spectrosc. **46** (1992) 1503 – 1507.
- [18] S. Keller, T. Löchte, B. Dippel, B. Schraeder,
Quality control of food with near-infrared-excited Raman spectroscopy,
Fresenius J. Anal. Chem. **346** (1993) 863-867.
- [19] B. Schraeder,
Raman spectroscopy in the near infrared – a mount capable method of vibrational
spectroscopy,
Fresenius J. Anal. Chem. **355** (1996) 233-239.
- [20] B. Dippel, E. Tatsch, B. Schraeder,
Development of an inverted NIR-FT-Raman microscope for biomedical applications,
J. Mol. Struct. **408/409** (1997) 247-251.

-
- [21] V. Schellenschläger,
Ramanspektroskopische Untersuchungen an Sulfidspinnell-Mischkristallen,
Diplomarbeit, Universität-GH Siegen (1997).
- [22] J. Henning,
Zum Bindungsverhalten von Wassermolekülen und Hydroxiden in festen Hydraten und
Hydroxiden,
Dissertation, Universität-GH Siegen (1988).
- [23] T. C. Damen, S. P. S. Porto, B. Tell,
Raman Effects in Zinc Oxide,
Phys. Rev. **142** (1966) 570-574.
- [24] Spektroskopiesoftware SpecLab Version 2.01,
Copyright 1996, Fa. Dilor-Jobin Yvon-Spex & Université de Reims
- [25] Spektroskopiesoftware OPUS Version 2.2,
Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Karlsruhe.
- [26] E. Suchanek,
Präparative und spektroskopische Untersuchungen an Bromaten, Iodaten und Periodaten
zweiwertiger Metalle,
Dissertation, Universität-GH Siegen (1998).
- [27] J. M. Zwinscher,
Schwingungsspektroskopie und Gitterdynamik, Untersuchungen an Chalkogenid-
Spinellen, Spinell-Typ Lithiumzink(II)-chlorid, FeS₂ Pyrit und Markasit,
Dissertation, Universität-GH Siegen (1995).
- [28] Z. Zhang, E. Suchanek, D. Eßer, H.D. Lutz, D. Nikolova, M. Maneva-Petrova,
NiH₃IO₆·6H₂O - Kristallstruktur und Schwingungsspektren,
Z. Anorg. Allg. Chem. **622** (1996) 845-852.
- [29] M. Jansen, T. Kraft,
Li₂H₃IO₆, eine neue Variante der Molybdänitstruktur,
Z. Anorg. Allg. Chem. **620** (1994) 53-57.
- [30] M. Jansen, A. Rehr,
Na₂H₃IO₆, eine Variante der Markasitstruktur,
Z. Anorg. Allg. Chem. **567** (1988) 95-100.

- [31] P. Tichý, A. Rieg, J. Benes,
Neutron diffraction study of diammonium trihydrogen periodate, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ and its
deuterium analogue, $(\text{ND}_4)_2\text{D}_3\text{IO}_6$,
Acta Crystallogr. **B36** (1980) 1028-1032.
- [32] F. Bigoli, A.M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini,
Crystal and molecular structure of hexaquomagnesium trihydrogen-hexaoxo-
iodate(VII),
Acta Crystallogr. **26B** (1970) 1075-1079.
- [33] M. Sasaki, T. Yarita, S. Sato,
 $\text{Ba}[\text{H}_3\text{IO}_6]$,
Acta Cryst. **C51** (1995) 1968-1970.
- [34] A. Braibanti, A. Tiripicchio, F. Bigoli, M.A. Pellinghelli,
Crystal and molecular structure of cadmium trihydrogenhexaoxo-iodate(VII)-
trihydrate,
Acta Crystallogr. **B26** (1970) 1069-1074.
- [35] M. Botowa, R. Nagel, M. Maneva, H.D. Lutz,
Kristallstruktur, Infrarot- und Ramanspektren von
Kupfertrihydrogenperiodatmonohydrat, $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
Z. Anorg. Allg. Chem. **627** (2001) 1-8.
- [36] Th. J. Mormann, W. Jeitschko
Crystal structure of mercury (II) trihydrogenhexaoxiodate (VII), HgH_3IO_6 ,
Z. Kristallogr. NCS **216** (2001) 1-2.
- [37] V. Petricek, M. Dusek,
Jana 98, Institut of Physics, Academy of sciences of the Czech Republic, Prag,
Tschechische Republik.
- [38] St. Peter,
Beiträge zur Strukturchemie und zum Bindungsverhalten von festen Hydroxiden und
Hydraten,
Dissertation, Universität-GH Siegen (1997).
- [39] H. D. Lutz,
Bonding and structure of water molecules in solid hydrates.
Correlation of spectroscopic and structural data,
Struct. Bonding (Berlin), **69** (1988) 97-125.

- [40] J. B. A. A. Elemans, B. Van Laar, B. O. Loopstra,
The crystallographic and magnetic structure of $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
Physica **57** (1972) 215-220.
- [41] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, J. B. A. A. Elemans, G. C. Verschoor;
Paramagnetic $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Crystal structure of the transition-metal iodates,
J. Chem. Phys. **59** (1973) 2007-2018.
- [42] N. Lange,
Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Erdalkali- und Übergangs-
metallhalogenaten,
Dissertation, Universität-GH Siegen (1991).
- [43] G. Pracht,
Präparative, röntgenographische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen
an Iodaten zweiwertiger Übergangsmetalle,
Dissertation, Universität-GH Siegen (1998).
- [44] W. Mikenda,
Stretching frequency versus bond distance correlation of O-D(H)...Y
(Y = N, O, S, Se, Cl, Br, I) hydrogen bonds in solid hydrates,
J. Mol. Struct. **147** (1986) 1-15.
- [45] H. D. Lutz, C. Jung,
Water molecules and hydroxide ions in condensed materials, correlation of
spectroscopic and structural data,
J. Mol. Struct. **404** (1997) 63-66.
- [46] ICSD (Inorganic crystal structure data). Collection code 9209,
FIZ Gmelin-Institut; Karlsruhe, 1997.
- [47] V. Schellenschläger, G. Pracht, H. D. Lutz,
Single-Crystal Raman studies on nickel iodate dihydrate, $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
J. Raman Spectrosc. (in press).
- [48] J. K. Liang, Y. D. Yu, S. L. Ding,
The structure and phase transitions of magnesium iodate crystals,
Acta Phys. Sinica **27** (1978) 710-727.
- [49] D. J. Gardiner, R. B. Girling, R. E. Hester,
Vibrational spectra and force constants of chlorate, bromate and iodate ions in aqueous
solutions,
J. Mol. Struct. **13** (1972) 105-114.

- [50] H. D. Lutz, H. Christian, W. Eckers,
Infrared and single crystal Raman studies of alkaline earth chlorate, bromate and iodate Monohydrates and of halate Ions matrix isolated in $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ type host lattices, *Lattice Vibration Spectra XXXV*,
Spectrochim. Acta **41A** (1985) 637-642.
- [51] H. H. Eysel, K. G. Liponner, Ch. Oberle, I. Zahn,
Raman intensities of liquids: absolute scattering activities and electro-optical parameters of the halate ions ClO_3^- , BrO_3^- , and IO_3^- in aqueous solutions,
Spectrochim. Acta **48A** (1992) 219-224.
- [52] H. D. Lutz, E. Suchanek,
Intramolecular coupling of BrO stretching vibrations in solid bromates, infrared and Raman spectroscopic studies on $\text{M}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) and $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
Spectrochim. Acta **56A** (2000) 2707-2713.
- [53] E. Alici, Th. Schmidt, H. D. Lutz,
Zur Kenntnis des Calciumbromats und -iodats, Kristallstruktur, röntgenographische, IR- und Ramanspektroskopische und thermoanalytische Untersuchungen,
Z. Anorg. Allg. Chem. **608** (1992) 135-144.
- [54] H. D. Lutz, Th. Kellersohn, B. Müller, J. Henning,
Infrared and Raman studies of halate ions matrix isolated in $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ and $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ types host lattices, *Lattice Vibration Spectra XLV*,
Spectrochim. Acta **44A** (1988) 497-504.
- [55] G. Pracht, R. Nagel, E. Suchanek, N. Lange, H. D. Lutz, M. Maneva,
IR- und Ramanspektren der isotypen Iodathydrate $\text{M}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}$) – Kristallstruktur von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
Z. Anorg. Allg. Chem. **624** (1998) 1355-1362.
- [56] H. D. Lutz, E. Alici, Th. Kellersohn,
Single crystal Raman studies on $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ and BrO_3^- and IO_3^- ions matrix isolated in $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$, *Lattice Vibration Spectra LV*,
J. Raman Spectrosc. **21** (1990) 387-393.
- [57] H. D. Lutz, H. Haeuseler,
The infrared and Raman spectra of inorganic solids – state of the art,
Trends in Appl. Spectrosc. **2** (1998) 59-88.

- [58] J. Henning, K. Beckenkamp, H. D. Lutz,
Single crystal Raman studies on the solid hydrates $\text{MX}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$;
 $\text{X} = \text{OH}, \text{Br}, \text{I}$), Lattice Vibration Spectra LVI,
Appl. Spectrosc. **44** (1990) 992-997.
- [59] T.R. Gilson, P.J. Hendra,
Laser Raman Spectroscopy, Wiley and Sons, New York, 1970.
- [60] J. C. Decius, R. M. Hexter,
Molecular vibrations in crystals, McGraw-Hill International Book Company, New
York, 1977.
- [61] S. Montero,
The transferability of Raman tensors of isolated molecules to crystals
– Application to the computation of relative intensities of the internal modes of SO_4^{2-}
in K_2SO_4 ,
Phys. Stat. Solidi **65b** (1974) 133-141.
- [62] H. D. Lutz, P. Kuske, J. Henning,
Raman single crystal measurements on isostructural $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
o.-rh., structure and bonding of hydroxide ions and water molecules, Lattice Vibration
Spectra XLVI,
J. Mol. Struct. **176** (1988) 149-157.
- [63] H. D. Lutz, J. Henning, W. Buchmeier, B. Engelen,
Single crystal Raman studies on magnesium sulfite trihydrate $\text{MgSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and
 $\text{MgSO}_3 \cdot 3(\text{H},\text{D})_2\text{O}$, Lattice Vibration Spectra XXXIV,
J. Raman Spectrosc. **15** (1984) 336-342.
- [64] I. Kanesaka, O. Tadashi,
Vibrational spectra in the region of O-X stretches in $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{H}$ or D) at
room temperature,
J. Raman Spectrosc. **24** (1993) 377-382.
- [65] I. Kanesaka, K. Ozaki,
Vibrational study on ferroelectric phase transition in $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
J. Raman Spectrosc. **25** (1994) 321-325.

- [66] E. Suchanek, S. Peter, H. D. Lutz,
Lattice Vibration Spectra. Part XCI, Single-crystal Raman and single-crystal neutron diffraction studies on partially deuterated $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, assignment of hydrogen bonds,
J. Mol. Struct. **416** (1997) 249-260.
- [67] V. Schellenschläger,
Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an festen Hydraten,
Dissertation, Universität-GH Siegen (2001).
- [68] K. Nassau,
The growth of crystals from the boiling solution,
J. Crystal Growth **15** (1972) 171-173.
- [69] G. Pracht, N. Lange, H. D. Lutz,
High-temperature Raman spectroscopic studies on nickel iodates,
Thermochim. Acta **293** (1997) 13-24.
- [70] G. Pracht, H. D. Lutz,
Phase relationships in cobalt iodate hydrates – thermal analyses, X-ray, IR, and Raman spectroscopic studies,
Thermochim. Acta **354** (2000) 153-160.
- [71] J. Schiffer, D. F. Hornig,
Vibrational dynamics in liquid water: A new interpretation of the infrared spectrum of the liquid,
J. Chem. Phys. **49** (1968) 4150-4160.
- [72] G. Avila, J. M. Fernández, B. Maté, G. Tejada, S. Montero,
Ro-vibrational Raman cross sections of water vapor in the OH stretching region,
J. Mol. Spectrosc. **196** (1999) 77-92.
- [73] J. R. Scherer, R. G. Snyder,
Raman intensities of single crystal ice I_h ,
J. Chem. Phys. **67** (1977) 4794-4811.
- [74] J. E. Niu, H. D. Lutz, 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 **54A** (1998) 1919-1926.

- [75] I. Kanesaka, T. Matsuda, Y. Morioka,
Raman intensity of K_2MCl_6 ($M = Pt$ or Sn) by the modified Many-Body model,
J. Raman Spectrosc. **26** (1995) 239-242.
- [76] H. D. Lutz, H. Haeuseler,
Infrared and Raman spectroscopy in inorganic solids research,
J. Mol. Struct. **511-512** (1999) 69-75.
- [77] S. Bruni, F. Cariati, P. Fermo, G. Spinolo, M. Martini,
Raman and Infrared spectra of Mn and Fe halides tetrahydrated,
J. Phys. Chem. Solids **59** (1998) 845-8574.
- [78] F. Cariati, S. Bruni, M. Martini, G. Spinolo,
Raman and infrared spectra of $NiI_2 \cdot 6H_2O$,
J. Raman Spectrosc. **22** (1991) 397-401.
- [79] R. Chidambaram, A. Sequeira, S. K. Sikka,
Neutron-Diffraction study of potassium oxalate monohydrate: lone pair coordination
of the hydrogen-bonded water molecules in crystals,
J. Chem. Phys. **41** (1964) 3616 - 3622.
- [80] A. Whitaker,
The crystal structure of hopeite, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$,
Acta Cryst. **B 31** (1975) 2026-2035.
- [81] R.J. Hill, J.B. Jones,
The crystal structure of hopeite,
Am. Mineral. **61** (1976) 987-995.
- [82] R.J. Hill,
The crystal structure of phosphophyllite,
Am. Mineral. **62** (1977) 812-817.
- [83] I.M. Thomas, M.T. Weller,
Synthesis, structure and thermal properties of phosphophyllite, $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
J. Mater. Chem. **2** (1992) 1123-1126.
- [84] O. Pawlig,
Grundlegende Untersuchungen zum Abbinden von Zinkphosphatzement,
Dissertation, Universität Mainz (2001).
- [85] O. Pawlig, V. Schellenschläger, H. D. Lutz, R. Trettin,
Vibrational Analysis of Iron and Zinc Phosphate Conversion Coating Constituents,
Spectrochim. Acta 57/3 (2001) 571 – 590.

-
- [86] D.B. Freeman,
Phosphating and Metal Pretreatment, Woodhead-Faulkner, London, 1986.
- [87] X.G. Zhang,
Corrosion and electrochemistry of zinc, Plenum Press, New York, 1996.
- [88] W. Rausch,
The phosphating of metal, ASM International, Teddington, 1990.
- [89] Y. Arnaud, E. Sahakian, J. Lenoir, A. Roche,
Study of hopeite coatings; II. Study of polycationic hopeites: structure and dehydration process,
Appl. Surf. Sci. **32** (1988) 296-308.
- [90] R.A. Choudhery,
The characterization and properties of modern phosphate conversion coatings for use with paint films,
Proc. Electrochem. Soc. **89** (1989) 64-103.
- [91] K. Yamakawa, H. Fujikawa,
Recent advances in coated steels for automobile, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [92] Y.J. Warburton, D.L. Gibbson, K.M. Jackson, L.F. Gate, A. Rodnyansky, P.R. Warburton,
Chemical composition, electrochemical, and morphological properties of iron phosphate conversion coatings,
Corros. **55** (1999) 898-906.
- [93] J.F. Ying, B.J. Flinn, M.Y. Zhou, P.C. Wong, K.A.R. Mitchell, T. Foster,
Optimization of zinc phosphate coating on 7075-T6 aluminum alloy,
Progr. Surf. Sci. **50** (1995) 259-267.
- [94] T. Sugama, T. Takahashi,
Surface modification of electrogalvanized steels by zinc phosphate conversion coatings,
J. Mater. Sci. **30** (1995) 809-823.
- [95] U.B. Nair, M. Subbaiyan,
Characterization of zinc phosphate coatings obtained from modified baths,
J. Mater. Sci. **30** (1995) 2108-2114.
- [96] N.C. Debnath, P.K. Roy,
Effect of steel surface composition on the structure and quality of phosphate coating,
Trans. Inst. Metal Finish. **74** (1996) 17-20.

-
- [97] M. Handke, A. Stoch, V. Lorenzelli, P. L. Bonora,
Fourier-Transform infrared spectra of phosphate coatings on armco iron,
J. Mater. Sci. **15** (1980) 1317-1318.
- [98] K. Molt, M. Pohl, R. Seidel, B. Mayer,
IR-Spectroscopic investigations on phosphated galvanized steel,
Mikrochim. Acta **116** (1994) 101-109.
- [99] F. Gaillard, E. Peillex, M. Romand, D. Verchere, H. Hocquaux,
Influence of surface treatments of hot-dip galvanized steels on their acid-base
properties and on their reactions with some organic compounds,
Surf. Interf. Anal. **23** (1995) 307-312.
- [100] K. Molt, D. Behmer, M. Pohl,
Different techniques for determining the coatings weight of phosphate layers on
galvanized steel by means of FT-IR-spectrometry,
Fresenius J. Anal. Chem. **358** (1997) 36-41.
- [101] A. J. Sommer, H. Leidheiser,
Characterization of phosphate conversion coatings by Laser Raman Spectroscopy,
Microb. Anal. **1** (1984), 111-114.
- [102] A. J. Sommer, H. Leidheiser,
Effect of alkali metal hydroxides on the dissolution behavior of a zinc phosphate
conversion coating, on steel and pertinence to cathodic delamination,
Corros. **43** (1987) 661-665.
- [103] H. J. Mueller, D. Freeman,
FT-IR spectrometry in materialography,
Mater. Character. **35** (1995) 113-126.
- [104] A. D. Wilson,
The chemistry of dental cements,
Chem. Soc. Rev. **7** (1978) 265-296.
- [105] A. D. Wilson, J.W. Nicholson,
Chemistry of solid state materials Vol.3, Acid-base cements, their biomedical and
industrial applications, University Press, Cambridge, 1993.
- [106] J. Margerit, B. Cluzel, J. M. Leloup, J. Nurit, B. Pauvert, A. Terol,
Chemical characterization of in vivo aged zinc phosphate dental cements,
J. Mater. Sci. Mater. Med. **7** (1996) 623-628.

- [107] S. S. Mitra,
Vibration spectra of solids,
Solid State Phys. **13** (1962) 1-80.
- [108] W. G. Fateley, N.T. McDevitt, F.F. Bentley,
Infrared and Raman selection rules for lattice vibrations: The correlation method,
Appl. Spectrosc. **25** (1971) 155-174.
- [109] W. G. Fateley, F.R. Dolish, N.T. McDevitt, F.F. Bentley,
Infrared and Raman selection rules for molecular and lattice vibrations
– The correlation method, John Wiley and Sons, New York, 1972.
- [110] H. D. Lutz, K. Beckenkamp, H. Möller,
Weak hydrogen bonds in solid hydroxides and hydrates,
J. Mol. Struct. **322** (1994) 263-266.
- [111] H. D. Lutz,
Hydroxide ions in condensed materials – Correlation of spectroscopic and structural
data,
Struct. Bonding (Berlin) **82** (1995) 85-103.
- [112] K. Nakamoto,
Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, John Wiley and
Sons, New York, 1986.
- [113] F. A. Miller, C. H. Wilkins,
Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions,
Anal. Chem. **24** (1952) 1253-1294.
- [114] F. A. Miller, G. L. Carlson, F. F. Bentley, W. H. Jones,
Infrared spectra of inorganic ions in the cesium bromide region (700 – 300 cm⁻¹),
Spectrochim. Acta **16** (1960) 135-235.
- [115] V. C. Farmer,
The Infrared Spectra of Minerals, The Mineralogical Society, Dorking, 1974.
- [116] W. H. Baur,
The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate
group,
Acta Cryst. **B 30** (1974) 1195-1215.

- [117] V. Schellenschläger, H. D. Lutz,
Raman spectroscopic studies on decomposition of spinel-type cobalt chromium indium sulfide solid solutions; Lattice vibration spectra XLVII,
Mater. Res. Bull **35** (2000) 567-574.
- [118] Ch. Kringe, B. Oft, V. Schellenschläger und H. D. Lutz,
Infrared spectroscopic studies on spinel-type chromium indium sulfide solid solutions,
Mater. Res. Bull. (in press).
- [119] H. D. Lutz, M. Partik, M. Saßmannshausen,
True space group of spinel-type chromium oxides and sulfides, and ternary lithium chlorides – band structure calculations,
Z. Kristallogr. **215** (2000) 523-528.
- [120] D. Basak, J. Ghose,
Infrared studies on some substituted copper chromite spinels,
Spectrochim. Acta, **50A** (1994) 713-718.
- [121] H. D. Lutz, J. Himmrich, H. Haeuseler,
Lattice dynamical calculations on spinel type $M\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cd}$);
Lattice Vibration Spectra LX,
Z. Naturforsch. **45A** (1990) 893-902.
- [122] H. C. Gupta, M. M. Sinha, K. B. Chand, Balram,
Zone-centre phonon frequency calculation of the spinel structure compounds MnCr_2S_4
and FeCr_2S_4 ,
Phys. Status Solidi B **169** (1992) K65-K68.
- [123] H. C. Gupta, M. M. Sinha, K. B. Chand, Balram,
Zone-centre phonons in spinel structure compounds,
J. Phys. Chem. Solids **53** (1992) 775-776.
- [124] J. Zwinscher, H. D. Lutz,
Lattice dynamics of spinel-type CoCr_2S_4 , ZnCr_2S_4 , ZnCr_2Se_4 , CdCr_2Se_4 , and
 HgCr_2Se_4 , Lattice Vibration Spectra LXXXIV,
J. Solid State Chem. **118** (1995) 43-52.
- [125] H. D. Lutz, H. Haeuseler,
IR-spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen an
Thiospinellmischkristallen; Gitterschwingungsspektren, X. Mitteilung,
J. Solid State Chem. **13** (1975) 215-222.

- [126] H. C. Gupta, Balram,
Lattice vibrations in mixed spinel systems,
Indian J. Pure Appl. Phys. **33** (1995) 109-112.
- [127] H. D. Lutz, W. W. Bertram, B. Oft, H. Haeuseler,
Phase relationships in spinel solid solutions,
J. Solid State Chem. **46** (1983) 56-63.
- [128] H. D. Lutz, M. Jung, K. Wussow,
Phase relationships in the quaternary systems $MS-Cr_2S_3-In_2S_3$
(M = Mn, Fe, Co, Ni), miscibility gaps in spinel solid solutions,
Mater. Res. Bull. **21** (1986) 161-167.
- [129] M. A. Petrova, G. A. Mikirticheva, A. S. Novikova, V. F. Popola,
Spinel solid solutions in the systems $MgAl_2O_4-ZnAl_2O_4$ and $MgAl_2O_4-Mg_2TiO_4$,
J. Mater. Res. **12** (1997) 2584-2589.
- [130] H. D. Lutz, Ch. Kringe, K. Mohn, Th. Stingl,
Decomposition of spinel-type nickel chromium indium sulfides, X-ray powder
structure determination,
J. Solid State Chem. **136** (1998) 193-198.
- [131] Th. Schmidt, H. D. Lutz,
Das System $NiS-Cr_2S_3-In_2S_3$,
J. Less-Common. Met. **161** (1990) 7-16.
- [132] J. Himmrich, B. Müller, Ch. Schöler, Th. Stingl, H. D. Lutz,
The quaternary systems $MS-Cr_2S_3-In_2S_3$ (M = Mn, Fe, Co),
J. Solid State Chem. **101** (1992) 128-136.
- [133] J. Watanabe, M. Udagawa, T. Kamigaichi, K. Ohbayashi,
Lattice vibrational Raman spectra of $Cd(In_{1-x}Cr_x)_2S_4$ mixed crystals,
J. Phys. C: Solid State Phys. **19** (1986) 2351-2362.
- [134] H. D. Lutz, W. Becker, B. Müller, M. Jung,
Raman single crystal studies of spinel type MCr_2S_4 (M = Mn, Fe, Co, Zn, Cd), MIn_2S_4
(M = Mn, Fe, Co, Ni), $MnCr_{2-2x}In_{2x}S_4$ and $Co_{1-x}Cd_xCr_2S_4$;
Lattice Vibration Spectra XLVII,
J. Raman Spectrosc. **20** (1989) 99-103.
- [135] E. Carnall, D. Pearlman, T. J. Coburn, F. Moser, T. W. Martin,
Hot pressed $CoCr_2S_4$: a potentially useful magneto-optic material,
Mater. Res. Bull. **7** (1972) 1361-1368.

- [136] H. D. Lutz, G. Wäschenbach, G. Kliche, H. Haeuseler,
Far-infrared reflection spectra, TO and LO phonon frequencies, optical and dielectric constants, and effective charges of spinel type compounds MCr_2S_4 ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Hg}$); Lattice Vibration Spectra XXXIII, J. Solid State Chem. **48** (1983) 196-208.
- [137] J. Himmrich, G. Schneider, J. Zwinscher, H. D. Lutz,
Evaluation of IR reflection spectra – model calculations and experimental data of MnCr_2O_4 single crystals; Lattice Vibration Spectra LXX, Z. Naturforsch. **46A** (1991) 1095-1102.
- [138] B. Oft,
Röntgenographische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Sulfid-Spinell-Mischkristallen der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{M, M}')(\text{Cr, In})\text{S}_4$ mit $\text{M, M}' = \text{Mn, Fe, Co, Zn, Cd, Hg}$,
Diplomarbeit Universität-GH Siegen (1982).
- [139] Ch. Schöler,
Phasenanalytische und Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Chalkogenidspinellen,
Diplomarbeit Universität-GH Siegen (1992).
- [140] H. D. Lutz, M. Jung,
Kationenverteilung und Überstrukturordnung in ternären und quaternären Sulfidspinellen $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{S}_4$ – Einkristallstrukturuntersuchung,
Z. Anorg. Allg. Chem. **579** (1989) 57-65.
- [141] H. C. Gupta, Balram,
Lattice dynamics of inverse spinel structure sulphides,
J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 142-145.
- [142] W. Bronger, P. Müller, D. Schmitz und H. Spittank,
Synthese und Struktur von Na_2PtH_4 , einem ternären Hydrid mit quadratisch planaren $(\text{PtH}_4)^{2-}$ -Baugruppen,
Z. Anorg. Allg. Chem. **516** (1984) 35-41.
- [143] D. Noréus, K.W. Törnroos, A. Börje, T. Szabó, W. Bronger, H. Spittank, G. Auffermann und P. Müller,
 Na_2PdH_2 , A Hydride with a novel linear $[\text{PdH}_2]$ Complex,
J. Less-Common Met. **139** (1988) 233-239.

- [144] W. Bronger, G. Auffermann,
High pressure synthesis and structure of Na_2PtH_6 ,
J. Alloys Compounds **219** (1995) 45-47.
- [145] W. Bronger, G. Auffermann,
High pressure synthesis and structure of Na_2PdH_4 ,
J. Alloys Compounds **228** (1995) 119-121.
- [146] R. P. Jung,
Über ternäre Alkalimetall-Übergangsmetall-Hydride,
Dissertation RWTH Aachen (1991).
- [147] M. Kristikos, D. Noréus, A.F. Andresen und P. Fischer,
Preparation and Structure of the Ternary Hydrides Li_4RuH_6 , Na_4RuH_6 , and Li_4OsH_6 .
Containing Octahedral Transition Metal Hydrogen Complexes,
J. Solid State Chem. **92** (1991) 514-519.
- [148] T. Sommer,
Zur Synthese und Struktur ternärer Alkalimetall-Osmium- und Rutheniumhydride,
Dissertation RWTH Aachen (2000).
- [149] H. Yang, S. Ghose, D.M. Hatch,
Ferroelastic Phase Transition in Cryolite, Na_3AlF_6 , a mixed Fluoride Perovskite: High
Temperature single crystal X-ray Diffraction Study and Symmetry Analysis of the
Transition Mechanism,
Phys. Chem. Minerals **19** (1993) 528 – 544.
- [150] H. Bode, E. Voss,
Strukturen der Hexafluorometallate (III),
Z. Anorg. Allg. Chem. **290** (1957) 1-16.
- [151] E. Suchanek, N. Lange, G. Auffermann, W. Bronger und H.D. Lutz,
Raman Spectroscopic Studies on Palladium and Platinum Hydrido Complexes,
J. Raman Spectrosc. **30** (1999) 981-986.
- [152] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke,
Schwingungsspektroskopie, Eine Einführung,
Georg Thieme Verlag (Stuttgart) 1988.
- [153] B.P. Stoicheff,
High Resolution Raman Spectroscopy of gases, IX. Spectra of H_2 , HD, and D_2 ,
Canad. J. Physics **35** (1957) 730-741.

Publikations- und Posterverzeichnis

- 1) V. Schellenschläger, H. D. Lutz,
Raman spectroscopic studies on decomposition of spinel-type cobalt chromium indium sulfide solid solutions; Lattice vibration spectra XLVII,
Mater. Res. Bull **35** (2000) 567-574.

- 2) O. Pawlig, V. Schellenschläger, H. D. Lutz, R. Trettin
Vibrational Analysis of Iron and Zinc Phosphate Conversion Coating Constituents.
Spectrochim. Acta **57/3** (2001) 571 – 590.

- 3) V. Schellenschläger, G. Pracht, H. D. Lutz,
Single-Crystal Raman studies on Nickel Iodate Dihydrate, $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
J. Raman Spectrosc. **32** (2001) 373 - 382

- 4) Ch. Kringe, B. Oft, V. Schellenschläger und H. D. Lutz,
Infrared spectroscopic studies on spinel-type chromium indium sulfide solid solutions,
Mater. Res. Bull (in press).

- 5) V. Schellenschläger und H.D. Lutz
Nachweis von Entmischungsklustern in $\text{Co}(\text{Cr},\text{In})_2\text{S}_4$ -Spinelltyp-Mischkristallen
mittels Raman-Spektroskopie,
9. Vortragstagung „Syntheseprinzipien in der Festkörperchemie“ der Gesellschaft
Deutscher Chemiker,
Fachgruppe Festkörperchemie in Saarbrücken vom 23. bis 25. September 1998.

- 6) O. Pawlig, V. Schellenschläger, H. D. Lutz, R. Trettin
Schwingungsspektroskopische Analyse der Hauptphasen korrosionspräventiver Eisen-
und Zinkphosphatschichten,
10. Vortragstagung „Anorganische Funktionsmaterialien“ der Gesellschaft Deutscher
Chemiker,
Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung in Münster vom
26. bis 29. September 2000.