Zur Bindung des Wasserstoffs im Gitter kristalliner Aquoxide

E. SCHWARZMANN

Anorg.-chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **24 b**, 1104—1120 [1969]; eingegangen am 1. Juni 1969)

Aquoxide sind anorganische Verbindungen, die sich experimentell oder formal aus Oxid und Wasser ableiten¹. Der Wasserstoff kann darin in Form von OH-Gruppen, H₂O-Molekülen, hydratisierten Protonen, direkt an das Zentralatom gebunden oder auf Zwischengitterplätzen eingelagert als feste Lösung von Protonen in einem Oxidgitter vorliegen. Es wird eine Systematik dieser Verbindungen gegeben. Eine der Methoden zur Festlegung des Bindungstyps ist die IR-Spektroskopie. An Hand von IR-Spektren kristalliner Hydroxide wird über Ergebnisse und Probleme bei der Bestimmung der Bindung des Wasserstoffs in Kristallgittern berichtet.

I. Bindungstypen

Beim strukturellen Aufbau kristalliner Aquoxide kann zwischen den folgenden Bindungstypen unterschieden werden:

1. Hydroxide

a) Hydroxide ohne O—H···O-Bindungen

α) Hydroxide mit Koordinationsgruppen M(OH)_m

Diese Verbindungen kristallisieren in einem Ionen-gitter, das aus Metall- und Hydroxyl-Ionen aufgebaut ist. Ca(OH)₂ (P $\bar{3}$ m; Z=1) besitzt ein Schichtengitter vom CdJ₂-Typ. Jedes Ca²⁺-Ion ist von sechs OH⁻-Ionen, jedes OH⁻-Ion auf der einen Seite von

Abb. 1. Kristallstruktur von Ca(OH)₂. a) Einheitszelle. b) Ausschnitt parallel der (110)-Ebene. Ca²⁺-Ionen sitzen auf den Ecken der Zelle, OH⁻-Ionen auf den Linien $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ z und $\frac{3}{2}$ $\frac{1}{2}$ z. Nach BUSING und LEVY⁷

drei OH⁻-Ionen, auf der anderen Seite von drei Ca²⁺-Ionen umgeben. Die Umgebung von OH zeigt, daß keine O—H···O-Bindung vorhanden ist. Die O—H-Bindungen liegen senkrecht zu den Schichten^{2–10} (Abb. 1). Isostrukturell mit Ca(OH)₂ sind Mg(OH)₂^{4, 5, 11–14}, Mn(OH)₂¹⁵, Fe(OH)₂¹⁶,

Co(OH)₂^{17, 18}, Ni(OH)₂^{17, 19–22} und das nur durch Verunreinigungen stabilisierte α-Zn(OH)₂¹⁷. Weiterhin ist von den folgenden Hydroxiden mit Koordinationsgruppen M(OH)_m ohne O—H···O-Bindungen eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt worden: Li(OH)₂^{23–26}, α-Na(OH)₂^{27–29}, β-Na(OH)₂²⁸, α-Cd(OH)₂^{20, 30}, β-Cd(OH)₂^{20, 30, 31}, Y(OH)₃^{32–37} und die damit isostrukturellen Verbindungen La(OH)₃^{36, 37–41} und die Hydroxide der Seltenen Erdmetalle^{33–35, 37, 39, 40, 42}.

β) Oxidhydroxide mit Koordinationsgruppen M(OH)_mO_n

Die Koordinationspolyeder M(OH)_mO_n haben O-Atome und OH-Gruppen gemeinsam. YO(OH) (P $\bar{2}$ ₁/m; Z=2) kristallisiert in einem Gitter, in dem jedes Y-Atom von sieben O-Atomen bzw. OH-Gruppen, jedes O-Atom von vier Y-Atomen und jede OH-Gruppe von drei Y-Atomen umgeben ist. Es liegt keine Wasserstoffbrückenbindung vor^{43–45}. Isostrukturell mit YO(OH) sind LaO(OH)⁴⁶, HoO(OH)⁴⁷ und YbO(OH)⁴⁷.

b) Hydroxide mit O—H···O-Bindungen

α) Hydroxide mit Koordinationsgruppen M(OH)_m

Die Koordinationspolyeder der Art M(OH)₄ und M(OH)₆ haben OH-Gruppen gemeinsam. Im Kristallgitter der Tieftemperaturphase von K(OH) (P $\bar{2}$ ₁; Z=2) ist jedes K-Atom verzerrt oktaedrisch von O-Atomen umgeben. Diese KO₆-Oktaeder haben Kanten derart gemeinsam, daß jedes O-Atom verzerrt oktaedrisch von K-Atomen umgeben ist. Parallel zur b-Achse liegt eine Sauerstoff-Sauerstoff-Zickzack-Kette. Auf Grund stereochemischer Argumente wird angenommen, daß die Wasserstoffatome

nahezu oder direkt in der Ebene der Zickzack-Sauerstoff-Kette liegen. Nach IR-Messungen befinden sich die Wasserstoffatome in geordneten Lagen entlang der Kette mit nahezu oder exakt linearen $O-H\cdots O$ -Bindungen der Länge $[O(H)\cdots O\text{-Abstand}]$ $3,35\text{ \AA}$ ⁴⁸⁻⁵⁰. Isostrukturell mit $K(OH)$ ist $Rb(OH)$ ⁴⁸. Auch von den folgenden Hydroxiden sind Kristallstrukturanalysen durchgeführt worden: $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$ ⁵¹ und das damit isomorphe $\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ siehe ^{52, 53}, Bayerit $\text{Al}(\text{OH})_3$ ⁵⁴⁻⁵⁸, Hydrargillit $\text{Al}(\text{OH})_3$ monoklin ^{59, 60} und triklin ⁵⁹, Nordstrandit $\text{Al}(\text{OH})_3$ ⁶¹, $\text{Ga}(\text{OH})_3$ ⁶² und die damit isomorphen Verbindungen $\text{In}(\text{OH})_3$ ⁶³⁻⁶⁶ und $\text{Sc}(\text{OH})_3$ ^{63, 64}, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ^{67, 68}, $\alpha\text{-Ba}(\text{OH})_2$ ^{69, 70}, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ^{71, 72} und $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ ^{30, 73-75}.

β) Oxidhydroxide mit Koordinationsgruppen $M(\text{OH})_m\text{O}_n$

Die Koordinationspolyeder der Art $M(\text{OH})_m\text{O}_n$ haben O-Atome und OH-Gruppen gemeinsam. Bei Diaspor, $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$, ($P6_3/m$; $Z=4$) befinden sich alle Atome in der Einheitszelle auf zwei Spiegelebenen. Es treten zwei Sorten von O-Atomen auf, O_I und O_{II} . Jedes Al-Atom hat drei von jeder Sauerstoff-Sorte als Nachbarn. Die resultierenden AlO_6 -Oktaeder haben Kanten derart gemeinsam, daß sich „double rutile strings“ ausbilden, die sich in der c -Richtung erstrecken, und diese „double strings“ werden durch gemeinsame Sauerstoff-Ecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden. Eine Art von $O_I\cdots O_{II}$ -Abständen ist kürzer als die anderen und entspricht einer nichtlinearen Wasserstoffbrücke der Länge $2,650\text{ \AA}$. Der $O_{II}\cdots H$ -Abstand beträgt $0,990\text{ \AA}$, der Winkel zwischen dem $O_{II}-H$ -Vektor und der $O_{II}\cdots O_I$ -Verbindungsline $12,1^\circ$ ⁷⁶⁻⁷⁸ (Abb. 2).

Isostrukturell mit $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ sind $\text{GaO}(\text{OH})$ ⁷⁹, $\alpha\text{-ScO}(\text{OH})$ ⁸⁰, Montroseit $(V, Fe)\text{O}(\text{OH})$ ^{81, 82}, Grothit $\alpha\text{-MnO}(\text{OH})$ ^{83, 84} und Goethit $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ ⁷⁷. Kristallstrukturanalysen sind ferner durchgeführt worden von Böhmit $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ^{54, 85-87} und den damit isostrukturellen Oxidhydroxiden $\gamma\text{-ScO}(\text{OH})$ ^{85, 88}, $\gamma\text{-CrO}(\text{OH})$ ⁸⁹ und $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ ⁹⁰; von $\gamma\text{-BO}(\text{OH})$ ⁹¹, $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_2\text{I}$ und II ^{92, 93} und $\text{As}_3\text{O}_5(\text{OH})_5$ ^{94, 95}; von den Mitgliedern der homologen Serie der allgemeinen Zusammensetzung $\text{H}_{2n-2}\text{V}_n\text{O}_{3n-2}$ mit $n=4, 6$ und ∞ : Häggit $\text{V}_2\text{O}_3(\text{OH})_3$ ⁹⁶⁻⁹⁸, Doloresit $\text{V}_3\text{O}_4(\text{OH})_4$ oder $\text{V}_3\text{O}_3(\text{OH})_5$ ⁹⁶⁻⁹⁸ und Duttonit $\text{VO}(\text{OH})_2$ ^{97, 99}; von den isostrukturellen Verbindungen InOOH ¹⁰⁰ und $\text{CrOOH}(\text{Pnnm})$ ^{101, 102}; von

Abb. 2. Kristallstruktur von Diaspor $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$. Projektion parallel $[001]$. Die stark und die schwach gezeichneten Atome befinden sich auf Spiegelebenen mit $z=\frac{1}{4}$ bzw. $z=-\frac{1}{4}$. Nach BUSING und LEVY ⁷⁶.

den isostrukturellen Oxidhydroxiden $\alpha\text{-CrOOH}$ ¹⁰³⁻¹⁰⁶ und $\text{CoOOH}(\text{R}\bar{3}\text{m})$ ¹⁰⁷; von $\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$ ¹⁰⁸⁻¹¹⁰ und $\text{U}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ ^{111, 112}; von den isostrukturellen Verbindungen $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ ¹¹¹⁻¹¹⁵ und $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ ¹¹⁶.

γ) Hydroxy- und Oxyssäuren

Diskrete Moleküle der Art $M(\text{OH})_m$ bzw. $M(\text{OH})_m\text{O}_n$ werden durch $O-H\cdots O$ -Bindungen zusammengehalten. Bei den Hydroxysäuren gehen von jedem O-Atom zwei $O-H\cdots O$ -Bindungen aus. Die Struktur von $\text{B}(\text{OH})_3$ (PI ; $Z=4$) ist aus $\text{B}(\text{OH})_3$ -Molekülen aufgebaut, die durch fast lineare Wasserstoffbrücken [mittlerer $O(H)O$ -Abstand $2,720\text{ \AA}$] miteinander verbunden sind und endlose Schichten nahezu hexagonaler Symmetrie bilden. Nach einer Neutronenbeugungs-Analyse an $\text{D}_3^{11}\text{BO}_3$ betragen die mittleren Abstände $O-D$ $0,970\text{ \AA}$, $O(D)O$ $2,713\text{ \AA}$, $D\cdots O$ $1,744\text{ \AA}$ und der Bindungswinkel $O-D\cdots O$ $177,9^\circ$. Die Struktur kann als Übereinanderlagerung solcher durch van der Waals'sche Kräfte zusammengehaltener Schichten angesehen werden ¹¹⁷⁻¹²⁴ (Abb. 3).

Bei den Oxyssäuren sind die Sauerstoffatome teilweise an weniger als zwei $O-H\cdots O$ -Bindungen beteiligt [z.B. $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ ¹²⁸⁻¹³⁰] und bei einem $H:O$ -Verhältnis $< 0,5$ geht höchstens eine $O-H\cdots O$ -Bindung von Sauerstoffatomen aus, die anderen Sauerstoffatome beteiligen sich nicht an dieser Bindung. Im $\alpha\text{-IO}_2(\text{OH})$ ($\text{P}2_12_12_1$; $Z=4$) hat jedes Jodatome, zusätzlich zu seinen drei nächsten

Abb. 3. Kristallstruktur von $B(OH)_3$. Struktur einer Schicht. Nach ZACHARIASEN ¹¹⁷.

O-Nachbarn in einer IO_3 -Gruppe, drei etwas weiter entfernte O-Nachbarn in Abständen, die wesentlich kleiner sind als die, welche man beim Vorliegen von van der Waalscher Bindung erwarten muß. Jod bildet somit drei schwächere und drei starke Bindungen zu Sauerstoff. Abgesehen von den kurzen O—O-Abständen, die Kanten der verzerrten IO_6 -Oktaeder sind, ist jede IO_3 -Gruppe mit seinen benachbarten Gruppen nur durch zwei lineare O—H...O-Bindungen [$O_{II}(H) \dots O_I$ -Abstand 2,686 Å; $O_{II} \dots H$ -Abstand 0,99 Å] verbunden ^{131–134}. Ferner sind von den folgenden Hydroxy- bzw. Oxyssäuren Kristallstrukturanalysen durchgeführt worden: $B_3O_3(OH)_3$ siehe ^{135,136}, $NO_2(OH)$ ¹³⁷, $SeO_2(OH)_2$ ¹³⁸, $SeO(OH)_2$ siehe ¹³⁹, $Te(OH)_6$ kubisch ¹⁴⁰, tetragonal ^{140a} und monoklin ^{140a}, $IO(OH)_5$ ^{141–143} und $I_3O_7(OH)$ ¹⁴⁴.

Im Gegensatz zum strukturellen Aufbau der anderen Hydroxysäuren ist die Phosphorige Säure ($Pna2_1$; $Z=8$) aus $HPO(OH)_2$ -Molekülen aufgebaut. Das P-Atom und drei O-Atome bilden eine pyramidale Gruppe, die vierte tetraedrische Position ist wahrscheinlich von einem H-Atom besetzt. Die Lagen der Protonen konnten bei der Röntgenstrukturanalyse nicht festgelegt werden. Sie wurden aus kurzen intermolekularen O...O-Abständen abgeleitet. Nach Infrarotspektren ¹⁴⁵ liegt eine P—H-Bindung vor. Die $HPO(OH)_2$ -Moleküle werden durch Wasserstoffbrücken (Länge 2,58–2,63 Å) zusammengehalten ¹⁴⁶.

2. Oxidhydrate

Dies sind Verbindungen schwacher Säuren mit Wasser, die den Wasserstoff in Form von H_2O -

Molekülen enthalten. Dabei können die Wassermoleküle in Molekül- oder Raumnetzstrukturen sowohl koordinativ an ein Metallatom gebunden sein oder auch als weitgehend isolierte starre oder rotierende Moleküle an festen Gitterplätzen vorliegen. Ein Beispiel für ein Oxidhydrat mit Molekülstruktur ist das Dirheniumdihydratoheptoxid. Im $Re_2O_7(OH_2)_2$ ($P2_1/m$; $Z=4$) ist ein Rheniumatom tetraedrisch, das andere verzerrt oktaedrisch von O-Atomen umgeben, wobei die tetraedrische Gruppe mit der oktaedrischen durch eine gemeinsame Ecke verknüpft ist. Da die Lage der Protonen röntgenographisch nicht bestimmbar war, mußte aus der verschiedenen Koordination der O-Atome auf die Art der Bindung des Wasserstoffs geschlossen werden. Pro Molekül haben nur zwei endständige O-Lagen einen um etwa 20% größeren Abstand vom oktaedrisch-koordinierten Re, so daß eine eindeutige Entscheidung zugunsten der Formulierung $Re_2O_7(OH_2)_2$ möglich ist. Diese Moleküle sind nur durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden, deren Lage noch nicht eindeutig festgelegt werden kann ¹⁴⁷ (Abb. 4).

Abb. 4. Kristallstruktur von $Re_2O_7 \cdot 2H_2O$. Projektion parallel [010]. Genau übereinanderliegende Atome wurden etwas versetzt. Nach BEYER, GLEMSER und KREBS ¹⁴⁷.

Die als „Molybdän-“ und „Wolframsäuren“ bezeichneten Substanzen enthalten keine diskreten H_2MO_4 -Moleküle. Diese Verbindungen sind Oxidhydrate: $MoO_3 \cdot 2H_2O$, $MoO_3 \cdot H_2O$, $WO_3 \cdot 2H_2O$ und $WO_3 \cdot H_2O$. ¹H-Breitlinien-NMR-Untersuchungen und IR-Spektren zeigen, daß der Wasserstoff in Form von Wassermolekülen vorhanden ist ^{148–151}. Die Molybdän-Verbindungen sind mit den Wolfram-Verbindungen isotyp. Eine nicht vollständige Röntgenstrukturanalyse von $MoO_3 \cdot 2H_2O$ ($P2/m$; $Z=2$) zeigt die Anwesenheit von Schichten aus MoO_6 -Oktaedern, die gemeinsame Ecken haben ^{152,153}.

3. Hydratisierte Oxyssäuren

In diesen Verbindungen starker Säuren mit Wasser sind Protonen mit H_2O -Molekülen verbunden unter Bildung von H_3O^+ -, H_5O_2^+ - und vermutlich noch höher hydratisierten Ionen (z. B. H_7O_3^+ , H_9O_4^+). H_3O^+ -Ionen liegen im Kristallgitter von „Perchlorsäure-Monohydrat“, $(\text{H}_3\text{O})^+(\text{ClO}_4)^-$, vor. Die unterhalb -30°C stabile monokline Phase ($\text{P2}_1/\text{n}$; $Z=4$) besteht aus Schichten von tetraedrisch aufgebauten ClO_4^- - und pyramidal aufgebauten H_3O^+ -Ionen, die durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind. In der oberhalb -30°C orthorhombischen Phase (Pnma ; $Z=4$) liegt eine freie Rotation der H_3O^+ -Ionen vor^{154–157} (Abb. 5).

Abb. 5. Kristallstruktur von $(\text{H}_3\text{O})^+(\text{ClO}_4)^-$. a) Schematische Projektion der Raumtemperatur-Struktur. Nach LEE und CARPENTER¹⁵⁴. b) Entsprechende Projektion der Tieftemperatur-Struktur (--- Wasserstoffbrücken). Nach NORDMANN¹⁵⁵.

Oxonium-Ionen liegen auch im „Salpetersäure-Monohydrat“, $(\text{H}_3\text{O})^+(\text{NO}_3)^-$, vor^{158–160}. Eine Verbindung der Bruttozusammensetzung $11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Struktur wird als $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{Al}_{22}\text{O}_{34})$ formuliert¹⁶¹. $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$ -Ionen treten im „Perchlorsäure-Dihydrat“, $(\text{H}_5\text{O}_2)^+(\text{ClO}_4)^-$, auf. In dieser Verbindung werden die Wassermoleküle paarweise durch eine sehr kurze Wasserstoffbrücke ($2,424\text{ \AA}$) zusammengehalten. Auf Grund der gewählten Raumgruppe (Pnma ; $Z=4$) befindet sich auf der Mitte dieser Brücke ein Symmetriezentrum. Die Kürze der Brücke wie auch die symmetrische Umgebung des Wasserstoffatoms in der Mitte führen zu der Annahme einer sehr flachen, möglicherweise symmetri-

schen Potentialenergiekurve für die Bewegung des Protons oder eines Doppelminimum-Potentials mit einer niedrigen Potentialbarriere. Die $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$ -Ionen sind durch Wasserstoffbrücken mit $(\text{ClO}_4)^-$ -Ionen verbunden. Es bilden sich so senkrecht zur a -Achse Schichten aus, die durch van der Waals'sche Kräfte zusammengehalten werden¹⁶² (Abb. 6).

Abb. 6. Kristallstruktur von $(\text{H}_5\text{O}_2)^+(\text{ClO}_4)^-$. a) Stereoskopische Zeichnung. Kovalente Bindungen im $(\text{ClO}_4)^-$ -Ion gefüllt; Wasserstoffbrückenbindungen leer mit Ausnahme der $\text{O}(4) \dots \text{O}(4)$ -Bindungen, die halbgefüllt sind. O-Atome numeriert wie in b, Wasserstoffatome nicht erfaßt. b) Anordnung der H-Atome: $1,0\text{ \AA}$ von $\text{O}(4)$ entfernt in der $\text{O}(4) \dots \text{O}(1)$ - und $\text{O}(4) \dots \text{O}(3)$ -Wasserstoffbrücke und auf der Mitte der $\text{O}(4) \dots \text{O}(4)$ -Bindung.

Nach OLOVSSON¹⁶².

Berechnungen über die Stabilität von $\text{H}_5\text{O}_2^\oplus$ relativ zu $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ und H_2O sind durchgeführt worden¹⁶³.

Unterschiedliche Bindungsverhältnisse für den Wasserstoff liegen in den folgenden Verbindungen der Systeme Oxid-Wasser vor: $\text{Li}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^{164–166}, $\text{Na}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁶⁷, $2 \text{Na}(\text{OH}) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ¹⁶⁷, $\text{K}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁶⁸, $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁶⁹ und die damit isotypen Verbindungen $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁶⁹ und $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁶⁹, $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ^{170, 171}, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ¹⁷², $\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})(\text{OH}_2) = \beta\text{-HBO}_2$ ¹⁷³, $2 \text{PO}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ siehe^{173a} und das damit isomorphe $2 \text{AsO}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁷⁴, $(\text{H}_3\text{O})[\text{SeO}_3(\text{OH})]$ ¹⁷⁵, $(\text{H}_3\text{O})[\text{SO}_3(\text{OH})]$ s.^{160, 176}, $\text{U}_2\text{O}_5(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ^{112, 177} und $\text{Np}_2\text{O}_5(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ¹¹⁶.

4. Feste Lösung von Protonen in einem Oxidgitter: Bronzen H_xWO_3

Die Wolframbronzen sind nichtstöchiometrische Substanzen, im Falle der Wasserstoffverbindungen mit der Formel H_xWO_3 ($x = 0,1; 0,23; 0,33; 0,5$). Strukturell können diese Verbindungen als Wasserstoff-Unterschuß- HWO_3 -Phasen mit gestörter Perowskit-Struktur angesehen werden. Die Kristallstruktur besteht aus deformierten WO_6 -Oktaedern, die über Ecken miteinander verbunden sind. Die Wasserstoffatome sind statistisch verteilt und besetzen einen Teil der größeren Zwischengitterplätze des Kristallgitters (Abb. 7). Bei $\text{H}_{0,25}\text{WO}_3$ betragen die $\text{H} \dots \text{O}$ -Abstände $2,62 \text{ \AA}$ und $2,68 \text{ \AA}$, sie sind deutlich länger als beim Vorliegen einer $\text{O}-\text{H}$ -Bindung. Der $\text{O} \dots \text{O}$ -Abstand beläuft sich auf etwa $5 \text{ \AA}$ und kommt für eine Wasserstoffbrückenbindung nicht in Frage. Der $\text{W} \dots \text{H}$ -Abstand ist $3,10 \text{ \AA}$, beträchtlich größer als Metall-H-Abstände in Hydridkomplexen und viel zu groß für eine $\text{W}-\text{H}$ -Bindung. Darüberhinaus sind die $\text{W } 5d_{t_{2g}}$ -Orbitale so orientiert, daß sie keine ausgedehnte Überlappung mit dem Wasserstofforbital ergeben. Am besten kann man die Wolframbronzen H_xWO_3 als eine feste Lösung von Protonen in WO_3 beschreiben. Die Struktur von $\text{H}_{0,23}\text{WO}_3$ (P4/nmm ; $Z=2$) ist identisch mit der von $\text{Na}_{0,1}\text{WO}_3$ ^{178–181}.

Auch von MoO_3 leiten sich genotypische Verbindungen mit der Bruttoformel H_xMoO_3 ($x = 0,5; 1,0; 1,6; 2,0$) ab^{182–185}. Die Struktur von $\text{H}_{0,5}\text{MoO}_3$ (Cmcm ; $Z=4$) ähnelt sehr der von MoO_3 (Pbnm ; $Z=4$)¹⁸⁶. Die Art der Bindung des Wasserstoffs ist noch nicht bekannt.

Abb. 7. Perowskitstruktur der Wasserstoffanaloga von Wolframbronzen H_xWO_3 .

II. Festlegung des Bindungstyps

Auf welche Weise läßt sich die Bindung des Wasserstoffs in kristallinen Aquoxiden festlegen? Zur Lösung dieser Aufgabe dürfen nur solche Methoden herangezogen werden, die den strukturellen Aufbau des Präparats während der Untersuchung unverändert lassen. Chemische Reaktionen sind deshalb meistens nicht geeignet. Eine Entscheidung über das Vorliegen eines bestimmten Bindungstyps ist mit Sicherheit dann zu treffen, wenn die vollständige Kristallstruktur der Verbindung bekannt ist. Durch Röntgen-, Neutronen- und Elektronenbeugungs-Analysen lassen sich alle Atomlagen prinzipiell festlegen. Jedoch ist es bei den hier häufig polykristallin vorliegenden Substanzen äußerst schwierig, die Lagen der H-Atome zu bestimmen. Eine wesentlich schnellere Information über die Bindung des Wasserstoffs ist durch Messung des IR-Spektrums, gegebenenfalls unter Heranziehen des Raman-, INS- und ^1H -NMR-Breitlinienspektrums, möglich, und zwar sowohl an Einkristallen wie auch an polykristallinen Substanzen und ohne genaue Kenntnis der Kristallstruktur.

1. IR-Spektren von Hydroxiden

Im IR-Spektrum von Hydroxiden treten neben anderen auch solche Schwingungsbanden auf, die vielfach als hauptsächlich von den Schwingungen der OH-Gruppe herrührend angesehen werden können. Ein $\text{OH}^\ominus$ -Ion kann im Kristallgitter $\text{OH}^\ominus$ -Valenz- ($\nu\text{OH}^\ominus$) und $\text{OH}^\ominus$ -Librationsschwingungen ($\delta\text{OH}^\ominus$) ausführen. Liegt Wasserstoffbrückenbindung der Art $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ vor, dann hat man es mit OH-Valenz- (νOH) oder OH-Librationsschwingungen (δOH) zu tun. Letztere werden bei stärkerer Wechselwirkung der OH-Gruppe mit dem assoziierten O-Atom

auch OH-Deformationsschwingungen genannt. Die Wellenzahl der $\text{OH}^\ominus$ -Valenzschwingung liegt ungefähr im Bereich von 3700 bis 3600 cm^{-1} , die der $\text{OH}^\ominus$ -Librationsschwingung zwischen 300 und 500 cm^{-1} . Je nach der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung liegt das Maximum der Absorption von der OH-Valenzschwingung im Bereich von etwa 3600 bis 1600 cm^{-1} , das der OH-Librations- bzw. OH-Deformationsschwingung ungefähr zwischen 500 und 1200 cm^{-1} ¹⁸⁷⁻¹⁹⁴.

2. IR-Spektren von Oxidhydraten

Im IR-Spektrum von Oxidhydraten treten im Prinzip dieselben Schwingungsbanden wie im freien Wassermolekül auf. Das freie H_2O -Molekül zeigt 3 Grundschnwingungen und zwar je eine symmetrische ($\nu_{1,\text{HOH}}$) und asymmetrische ($\nu_{3,\text{HOH}}$) HOH-Valenzschwingung bei 3652 bzw. 3756 cm^{-1} , sowie eine HOH-Deformationsschwingung ($\nu_{2,\text{HOH}}$) bei 1595 cm^{-1} . Im kristallinen Zustand sind je nach der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung und sonstiger Wechselwirkungen der HOH-Moleküle mit dem Rest des Kristallgitters die HOH-Valenzschwingungen im Bereich von etwa 3500 bis 3000 cm^{-1} , die HOH-Deformationsschwingungen zwischen 1550 und 1650 cm^{-1} zu erwarten. Im fernerem IR-Bereich treten daneben weitere Banden auf, die von einer gehinderten Rotation und einer Translation der HOH-Moleküle herrühren.

3. IR-Spektren von hydratisierten Oxysäuren

Im IR-Spektrum von Oxonium-Verbindungen treten bei hinreichend tiefen Temperaturen, wenn die Rotation der $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ionen zum Stillstand gekommen ist, Banden von vier Grundschnwingungen auf, die für das pyramidal aufgebaute $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ion charakteristisch sind, neben Librations- und Translationschwingungsbanden. In den bisher untersuchten Oxonium-Verbindungen wurden die einigermaßen lagekonstanten Banden wie folgt zugeordnet: Die Absorption im Bereich von 3400 bis 3100 cm^{-1} ist eine Bande von der antisymmetrischen Valenzschwingung, diejenige zwischen 2650 und 2450 cm^{-1} eine Bande von der symmetrischen Valenzschwingung. Die Absorption um 1700 cm^{-1} rührt von der antisymmetrischen Deformationsschwingung, die um 1200 cm^{-1} von der symmetrischen Deformationsschwingung her. Letztere ist bisweilen durch Wechselwirkung im Kristallgitter aufgespalten. Die Wel-

lenzahlen der Librationsschwingungen liegen bei etwa 700 cm^{-1} , die der Translationschwingungen zwischen 120 und 400 cm^{-1} ^{194a}.

Im IR-Spektrum von $\text{H}_5\text{O}_2^\oplus$ -Verbindungen wurden Banden um 2900 , 2230 , 1675 und 970 cm^{-1} beobachtet ^{195, 196}. Ein typisches Spektrum von $\text{H}_5\text{O}_2^\oplus$ findet sich in Abb. 8. Zum Vergleich sind typische Spektren von $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ und Kristallwasser angegeben.

Abb. 8. Typische IR-Spektren von H_2O , $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ und $\text{H}_5\text{O}_2^\oplus$.

4. IR-Spektren von Bronzen H_xWO_3

In den IR-Spektren der Wasserstoffanaloge von Wolframbronzen H_xWO_3 tritt im untersuchten Bereich von 4000 bis 200 cm^{-1} neben den Banden von WO_3 nur eine ziemlich scharfe Absorption bei 690 cm^{-1} auf. Diese Bande verliert an Intensität, wenn sich die Substanzen an der Luft allmählich oxydieren und verschwindet beim Glühen von H_xWO_3 an der Luft vollständig. Sehr wahrscheinlich ist sie einer Bewegung der H-Atome in der $[001]$ -Richtung in das angenähert ebene Quadrat von O-Atomen, die bei $\text{H}_{0,25}\text{WO}_3$ durch die speziellen Lagen (c) der Raumgruppe P4/nmm gegeben sind, hinein und heraus zuzuordnen. Eine solche Bewegung würde einer Trampolin-Bewegung ähneln, die – wegen der großen Atomabstände – vermutlich eine geringe Kraftkonstante besäße und von ziemlich geringer Frequenz sein würde ¹⁹⁷.

5. Verlauf der potentiellen Energie des Protons in einer $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücke

In der Literatur liegen ziemlich umfangreiche Berechnungen über die Bindung in $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücken vor ^{198, 199}. Jedoch ist eine Beziehung zwischen der potentiellen Energie des Protons in der

O—H···O-Brücke und dem O(H)···O-Abstand noch nicht bekannt. Nur in einigen Fällen kann man aus den experimentellen Befunden auf den Charakter dieser Funktion schließen. Prinzipiell kann man für die Valenzschwingung des Protons in der Wasserstoffbrücke verschiedene Formen von Kurven der potentiellen Energie betrachten (Abb. 9). Bei schwacher Wasserstoffbrückenbindung, z. B. bei K(OH) [O(H)···O-Abstand 3,35 Å], kann für die Bewegung des Protons, das sich ungefähr auf der O_{II}···O_I-Verbindungsline nur in der Nähe des O_{II}-Atoms aufhält, eine asymmetrische Kurve der potentiellen Energie mit nur einem Minimum etwa 1 Å von O_{II} entfernt angenommen werden (Kurve a). Beim anderen Extrem, z. B. bei H₅O₂⁺ [O(H)O-Abstand 2,4–2,5 Å²⁰⁰] und α-CrOOH [O(H)O-Abstand 2,49 Å], liegt dann eine symmetrische Kurve der potentiellen Energie mit einem Minimum in der Mitte der Wasserstoffbrücke vor, da das Proton gleichweit von den O-Atomen O_I und O_{II} entfernt ist (Kurve f). In den Fällen dazwischen, also bei Verbindungen mit mittelstarker Wasserstoffbrückenbindung, haben die Kurven der potentiellen Energie zwei Minima von gleicher (Kurve b und c)

Abb. 9. Angenommener Verlauf der potentiellen Energie des Protons in einer O—H···O-Brücke. Von a bis f mit abnehmendem O(H)O-Abstand.

und unterschiedlicher (Kurven d und e) Tiefe. Während die Deutung der OH-Valenzschwingungsbanden in den IR-Spektren von Verbindungen mit schwacher Wasserstoffbrückenbindung ohne weiteres möglich ist, tritt bei starker Wasserstoffbrückenbindung ein Phänomen auf, das bei schwacher Wasserstoffbrückenbindung kaum eine Rolle spielen dürfte und das die Zuordnung von Banden zu OH-Valenzschwingungen erheblich erschwert. Es ist dies der Tunnelprozeß des Protons in einem Potential mit Doppelminimum und als Folge davon eine Aufspaltung der Schwingungsniveaus. Nach Berechnungen von REID²⁰¹ sollte ein solches Doppelminimum-Potential für Wasserstoffbrückenbindungen oberhalb eines O(H)···O-Abstandes von 2,52 Å vorliegen, unterhalb dieses Abstandes sollten beide Minima in ein einziges zusammenlaufen. Doch sind die Theorien und die Berechnungen der Energieniveaus normalerweise nur für einfache Modelle entwickelt worden — alle drei Atome in der O—H—O-Brücke schwingen in einer Dimension —, wohingegen die tatsächlich vorliegenden Systeme viel mehr Freiheitsgrade und verschiedene Arten von Wechselwirkungen besitzen, so daß ein Vergleich von wirklich gemessenen und theoretisch vorhergesagten Spektren schwierig ist. Nichtsdestoweniger dürfte dieser Effekt einen Beitrag zur detaillierten Bandenform einschließlich einer geringen Aufspaltung der Banden liefern.

III. Spezielle Aussagen über die Bindung des Wasserstoffs in Hydroxiden

Auf Grund der für die einzelnen Bewegungen des Protons charakteristischen Schwingungsbanden im IR-Spektrum kann man nun die Art der Bindung des Wasserstoffs prinzipiell festlegen. Nehmen wir als Beispiel den Hydrargillit, eine Verbindung, die sich formal aus einer Formeleinheit Aluminiumoxid und drei Formeleinheiten Wasser ableitet. Im IR-Spektrum treten — neben Al—O-Schwingungsbanden — acht Absorptionsbanden auf, die auf Grund ihrer Frequenzlage und ihrem Verhalten beim Deutieren hauptsächlich auf OH-Valenz- und OH-Deformationsschwingungen zurückzuführen sind. Hydrargillit muß demnach als Hydroxid formuliert werden mit der Formel Al(OH)₃. Es erhebt sich aber nun die Frage, wie das Auftreten so zahlreicher OH-Banden im IR-Spektrum zu deuten ist. Welche weiterreichenden Aussagen sind darin eventuell noch

enthalten? Betrachten wir dazu die Struktur des monoklinen Hydrargillits. Dieses Hydroxid kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Es befinden sich 8 Formeleinheiten in der Einheitszelle. Diese Zelle enthält somit 24 OH-Gruppen, je 2 OH-Gruppen sind durch ein Symmetriezentrum miteinander verbunden. Im IR-Spektrum sind Banden von maximal 12 OH-Valenz- und 24 OH-Deformationsschwingungen zu erwarten, die asymmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen. Man kann annehmen, daß diese OH-Banden über einen ziemlich weiten Wellenzahlbereich verstreut sein werden, da drei verschiedene kurze O...O-Obstände (2,80 Å; 2,84 Å; 2,87 Å)⁵⁹ im Kristallgitter auftreten, die wohl als Wasserstoffbrücken zu deuten sind. Die Protonenlagen selbst sind im Kristallgitter des Hydrargillits noch nicht bekannt. Im IR-Spektrum von polykristallinem Material sind aber nur 4 OH-Valenz- (3617, 3520, 3428 und 3380 cm^{-1}) und 4 OH-Deformationsschwingungsbanden (1020, 958, 914 und 743 cm^{-1}) erkennbar. Eine Erklärung dafür, wie diese Banden im einzelnen zu deuten sind, kann – solange die Protonenlagen unbekannt sind und Messungen im polarisierten IR-Strahl an orientierten gut ausgebildeten Einkristallen von Hydrargillit fehlen – noch nicht gegeben werden.

An strukturell sehr einfach gebauten Hydroxiden soll nun aber gezeigt werden, wie es überhaupt zu einer so großen Anzahl von OH-Banden kommen kann, einer großen Anzahl, wie sie in den IR-Spektren von Aquoxiden immer wieder beobachtet wird. Dazu werden IR-Absorptionsspektren von polykristallinen Hydroxiden angeführt, bei denen die OH-Gruppen im Kristallgitter alle die gleiche Umgebung haben und die – sofern die OH-Gruppen isoliert voneinander betrachtet werden – auch nur eine OH-Valenzschwingung und zwei OH-Librations- bzw. Deformationsschwingungen zeigen sollten.

Li(OH)

Lithiumhydroxid kristallisiert in der Raumgruppe $P4/nmm$. Es befinden sich 2 Formeleinheiten in der Einheitszelle. Die beiden $\text{OH}^\ominus$ -Ionen sind durch ein Symmetriezentrum miteinander verbunden²³. Im Kristallgitter liegt keine Wasserstoffbrückenbindung vor²⁴. Die Struktur besteht also aus $\text{Li}^\oplus$ - und $\text{OH}^\ominus$ -Ionen. Im Schwingungsspektrum sind somit Banden von maximal 2 $\text{OH}^\ominus$ -Valenzschwingungen und 4 $\text{OH}^\ominus$ -Librationsschwingungen zu erwarten. Dabei darf nur die Hälfte dieser

Schwingungen infrarotaktiv sein und zwar nur diejenigen Schwingungen, die asymmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen. Im IR-Spektrum^{202–212} (Abb. 10) tritt eine scharfe Bande bei 3678 cm^{-1} auf, die einer $\text{OH}^\ominus$ -Valenzschwingung ($\nu_{\text{OH}^\ominus}$) zugeordnet wird²⁰². Im langwelligen IR-Bereich erscheinen bei Li(OH) weitere Banden. Beim Deuterieren verschiebt sich nur die Bande bei 419 cm^{-1} , sie tritt im IR-Spektrum von Li(OD) gesetzmäßig wegen des Massenunterschieds von Wasserstoff und Deuterium nach kleineren Wellenzahlen verschoben bei 304 cm^{-1} auf. Sie wird $\text{OH}^\ominus$ -Librationsschwingungen zugeordnet ($\delta_{\text{OH}^\ominus}$), während die andere breite Absorption auf Translationsschwingungen des Gitters zurückgeführt wird²⁰³. Scharfe Banden von $\text{OH}^\ominus$ -Valenzschwingungen wurden auch beobachtet in den IR-Spektren von α -Na(OH) [3637 cm^{-1} ^{29, 204, 213–215}], Mg(OH)₂ [3649 cm^{-1} ^{205, 215–226}], Ca(OH)₂ [3644 cm^{-1} ^{214, 215, 221–228}], Mn(OH)₂ [3655 cm^{-1} ¹⁸⁹], Fe(OH)₂ [3640 cm^{-1} ¹⁸⁹], Co(OH)₂ [3660 cm^{-1} ¹⁸⁹], Ni(OH)₂ [3655 cm^{-1} ¹⁸⁹], Y(OH)₃ [ca. 3600 cm^{-1} ^{37, 229}], La(OH)₃ [3645 cm^{-1} ^{229, 230}] und den Trihydroxiden der Seltenen Erdmetalle [3600–3645 cm^{-1} ²²⁹]. Banden von $\text{OD}^\ominus$ -Librationsschwingungen wurden bei Mg(OD)₂ [310 ± 10 cm^{-1} ²²²] und Ca(OD)₂ [265 ± 30 cm^{-1} ²²²] gefunden.

K(OH)

Im Gegensatz zu Li(OH) tritt im Kristallgitter von K(OH) eine, wenn auch nur sehr schwache, Wasserstoffbrückenbindung zwischen den OH-Gruppen auf. K(OH) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1$ mit 2 Formeleinheiten in der Einheitszelle. Alle OH-Gruppen haben – wie bei Li(OH) – die gleiche Umgebung⁴⁸, nach IR-Daten liegen nahezu lineare Wasserstoffbrücken der Länge 3,35 Å vor⁴⁹. Im Schwingungsspektrum sind Banden von maximal 2 OH-Valenzschwingungen und 4 OH-Librationsschwingungen bzw. OH-Deformationsschwingungen zu erwarten. Diese Schwingungen müssen – wegen der niedrigen Symmetrie des Kristallgitters – alle im IR-Spektrum erlaubt sein. Im IR-Spektrum^{49, 204, 215} (Abb. 10) treten bei 23 °C eine etwas verbreiterte OH-Valenzschwingungsbande bei 3600 cm^{-1} und bei – 180 °C 2 OH-Valenzschwingungsbanden (ν_{OH}) bei 3556 und 3533 cm^{-1} auf. Die Aufspaltung dieser Banden ist dabei auf Dipol-Dipol-Kopplung der beiden OH-Gruppen in der Einheitszelle zurückzuführen. So zeigen verdünnte feste

Abb. 10. IR-Absorptionsspektren (KBr- bzw. CsJ-Preßlinge) von polykristallinen Hydroxiden mit strukturell äquivalenten OH-Gruppen und mit von oben nach unten zunehmender Wasserstoffbrücken-Bindungsstärke.

Lösungen von $K(OH)$ in $K(OD)$ bei $-180^\circ C$ anstelle dieses Dubletts nur eine einzige Bande bei 3527 cm^{-1} . In diesen partiell deuterierten Präparaten von ungefähr der Zusammensetzung $K(OH)_{0.1}(OD)_{0.9}$ ist eine OH-Gruppe statistisch nur noch von OD-Gruppen umgeben. Eine Wechselwirkung der OH-Gruppen untereinander ist hier nicht mehr möglich, die zwischen OH- und OD-Gruppen nur gering. Man erhält so die Schwingungen der isolierten OH-Gruppe⁴⁹. Im langwelligen Infrarotbereich erscheinen bei $K(OH)$ bei $23^\circ C$ eine breite Absorption bei 643 cm^{-1} , bei $-180^\circ C$ drei Banden bei 840 , 709 und 671 cm^{-1} . Diese verschwinden beim Deuterieren und erscheinen um den Faktor $1,35$ verschoben im noch fernerem IR-Bereich. Sie werden OH-Deformationsschwingungen (δ_{OH}) zugeordnet. In weitgehend deuterierten Präparaten treten neben den δ_{OD} -Banden anstelle der $3\delta_{OH}$ -Banden 2 schwache Banden bei 765 und 670 cm^{-1} auf, die auf die 2 Deformationsschwingungen einer isolierten OH-Gruppe zurückgeführt werden. Die Nähe der beiden Banden steht dabei im Einklang mit einem die freie Rotation der OH-Gruppe verhinderndem Potential, das nahezu zylindrisch um die O—H-Bindung herumliegt und im wesentlichen von Wasserstoffbrückenbindung herrührt. Eine weitere Bande im IR-Spektrum von $K(OH)$ bei 470 cm^{-1} verschiebt sich beim Deuterieren nur um den Faktor $1,22$. Dies bedeutet, daß hier primär keine OH-Deformationsschwingung vorliegt. Sie wird einer Translationsschwingung des Gitters zugeordnet, an der mehr Hydroxid- als Kalium-Bewegung beteiligt ist. Eine Absorption im noch fernerem Infrarot rührt von Translationsschwingungen des Gitters her⁴⁹. IR-Spektren wurden auch von den folgenden Hydroxiden mit schwacher Wasserstoffbrückenbindung untersucht: $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$ ^{230, 231}, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ^{230, 232}, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ²³³, $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ ^{230, 234}, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ^{234–237}, $\text{In}(\text{OH})_3$ ²³⁸ und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ²³⁷.

$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$

Ein Beispiel für Hydroxide mit mittelstarker Wasserstoffbrückenbindung ist Diaspor, $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$. Im IR-Spektrum dieser in der Raumgruppe $P6_3mm$ mit 4 Formeleinheiten kristallisierenden Verbindung sind Banden von maximal 2 OH-Valenz- und 4 OH-Deformationsschwingungen zu erwarten. So wird eine Absorption bei etwa 2950 cm^{-1} im IR-Spektrum^{233, 239–242} (Abb. 10) OH-Valenzschwingungen zugeordnet. Banden bei 1077 und 963 cm^{-1} wer-

den auf OH-Deformationsschwingungen, schwache Absorptionen bei 2120 und 1990 cm^{-1} auf die ersten Obertöne dazu, zurückgeführt. Diese Banden treten im IR-Spektrum von $\alpha\text{-AlO}(\text{OD})$ gesetzmäßig um etwa den Faktor $\sqrt{2}$ verschoben bei kleineren Wellenzahlen auf. Isostrukturell mit Diaspor sind $\alpha\text{-ScO}(\text{OH})$, $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ und $\text{GaO}(\text{OH})$. Im Kristallgitter von $\alpha\text{-ScO}(\text{OH})$ liegt ein $\text{O}(\text{H})\dots\text{O}$ -Abstand von $2,73\text{ \AA}$ vor⁸⁰. Die Lage des Wasserstoffs ist unbekannt. Wegen des im Vergleich zum Diaspor größeren $\text{O}(\text{H})\dots\text{O}$ -Abstandes, was einer schwächeren Wasserstoffbrückenbindung entspricht, erfolgen im IR-Spektrum von $\alpha\text{-ScO}(\text{OH})$ die ν_{OH} -Schwingung bei höheren Wellenzahlen (3122 cm^{-1}) und die δ_{OH} -Schwingungen bei kleineren Wellenzahlen (901 und 819 cm^{-1})^{80, 242}.

Bei $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ erscheint die Kristallstruktur nicht genau genug bestimmt. Auf Grund seines IR-Spektrums dürften in diesem Oxidhydroxid Bindungsverhältnisse in der Wasserstoffbrücke vorliegen, die denen in $\alpha\text{-ScO}(\text{OH})$ recht ähneln^{233, 240, 242}. Von $\text{GaO}(\text{OH})$ ist nur bekannt, daß es mit Diaspor isomorph ist. Sowohl die ν_{OH} - als auch die δ_{OH} -Banden zeigen in den Spektren beider Hydroxide in etwa gleicher Lage^{192, 238, 239, 242, 243}. Trotz der strukturellen Äquivalenz aller Wasserstoffbrücken im Kristallgitter der Hydroxide mit Diasporstruktur ist in den IR-Spektren eine Aufspaltung der OH-Deformations-Schwingungsbanden in jeweils 2 Banden erkennbar. Nach Messungen an partiell deuterierten Präparaten ist diese Aufspaltung z. T. auf eine Kopplung der Deformationsschwingungen der OH-Gruppen in der Einheitszelle zurückzuführen. So sind im fast vollständig deuterierten Präparat nur noch 2 schwache Banden in diesem Wellenzahlbereich vorhanden. Die Aufspaltung dieser beiden restlichen Banden beträgt nur noch etwa die Hälfte. Vermutlich sind diese beiden Banden auf die 2 Deformationsschwingungen einer isolierten OH-Gruppe im Kristallgitter des Deuterioxids zurückzuführen. Die beobachtete restliche Aufspaltung weist dabei auf eine leichte Unsymmetrie des Potentialfeldes, das um die OH-Bindung herumliegt, hin. Dieser Befund steht im Einklang mit Messungen im polarisierten IR-Strahl an orientierten Einkristallen von $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ und $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$. Abb. 11 zeigt als Beispiel die Reflexion eines polarisierten IR-Strahls an der Fläche (110) eines Einkristalls von $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$.

Die Bande bei höheren Wellenzahlen rührt danach im wesentlichen von Schwingungen her, die un-

Abb. 11. IR-Reflexionsspektrum des α -FeO(OH) von der Fläche (110). Kurve a: Polarisatorstellung $\parallel$ [110]; Kurve b: Polarisatorstellung $\parallel$ [001].

gefähr in der Spiegelebene verlaufen (vgl. Abb. 2). Die Absorption bei niedrigen Wellenzahlen ist hauptsächlich auf OH-Deformationsschwingungen zurückzuführen, die in etwa senkrecht zur Spiegelebene erfolgen. Im fernen IR-Bereich im Spektrum von α -AlO(OH) auftretende Banden verschieben sich beim Deuterieren praktisch nicht. Auch von den folgenden Hydroxiden mit mittelstarker Wasserstoffbrückenbindung sind die IR-Spektren untersucht worden: γ -AlO(OH)^{233, 239, 244–246} und die damit isomorphen Verbindungen γ -ScO(OH)⁸⁰, γ -CrO(OH)⁸⁹ und γ -FeO(OH)^{233, 240, 244}; β -UO₂(OH)₂^{112, 247}; Si₂O₃(OH)₂⁹³; U₂O₅(OH)₂¹¹².

InOOH

In diesem Oxidhydroxid liegt eine starke Wasserstoffbrückenbindung vor. Es kristallisiert in der Raumgruppe Pnnm mit 2 Formeleinheiten in der Einheitszelle. Die im Kristallgitter vorliegenden O–O-Abstände von 2,58 Å werden als Wasserstoffbrücken gedeutet. Die Protonenlagen konnten bei der Röntgenstrukturanalyse nicht festgelegt werden¹⁰⁰. Der Schluß auf das Vorliegen einer Raumgruppe mit Symmetriezentrum beruht dabei auf der Annahme, daß das Proton in der Wasserstoffbrücke entweder statisch oder dynamisch auf der Mitte dieser Brücke sitzt. Im IR-Spektrum von InOOH (Abb. 10) treten in jenem Bereich, in dem normalerweise Banden von OH-Valenzschwingungen zu erwarten sind, 3 Banden mit Maxima bei 2680, 2420 und 1920 cm⁻¹ auf. InOOD zeigt 3 entsprechende verschobene Absorptionen mit anderer Intensitätsverteilung bei 1915, 1685 und 1475 cm⁻¹. Das bei –170 °C aufgenommene IR-Spektrum von InOOH zeigt in diesem Bereich gegenüber dem bei

Raumtemperatur aufgenommenen Spektrum starke Intensitätsunterschiede. Die Tatsache, daß sich die Frequenzlage dieser Banden in partiell deuterierten Präparaten praktisch nicht verändert, schließt eine Erklärung für die Multiplizität dieser Banden durch Kopplung der Valenzschwingungen der beiden OH-Gruppen in der Einheitszelle aus. Für die Bandenaufspaltung muß also eine andere Erklärung gesucht werden. Dazu käme einmal eine Wechselwirkung (Fermi-Resonanz) von OH(OD)-Valenzschwingungen mit ersten Obertönen bzw. Kombinationstönen von OH(OD)-Deformationsschwingungen in Frage. Aber auch Tunnelprozesse in einem Doppelminimum-Potential dürften sicherlich einen weiteren Beitrag zur detaillierten Bandenform und Bandenlage dieser Absorptionen liefern. So wurden denn auch ¹H-NMR-Breitlinienspektren im Zusammenhang mit Doppelminimum-Potentialflächen für die O–H–O-Bindung diskutiert. Bei 24 °C ergibt sich eine einfache ¹H-NMR-Absorptionskurve mit einem zweiten Moment von 7,37 Gauss². Bei der Verfolgung der Abhängigkeit des zweiten Moments von der Temperatur zeigt es sich, daß das zweite Moment bei –51 °C auf 8,10 Gauss² ansteigt. Von –51 °C bis zu der tiefsten bei der Messung erreichten Temperatur von –136 °C ist keine weitere Änderung des zweiten Moments zu beobachten. Die Zunahme des zweiten Moments wird auf eine diskontinuierliche Abnahme der Beweglichkeit der Protonen zurückgeführt. Nach Debye-Scherrer-Aufnahmen ist bei InOOH zwischen 24 °C und –140 °C eine Strukturumwandlung 1. Ordnung nicht erkennbar. Weitere Banden im IR-Spektrum von InOOH zwischen 1300 und 1100 cm⁻¹ werden im wesentlichen den OH-Deformationsschwingungen zugeordnet, die entsprechenden OD-Banden sind um einen Faktor von etwa 1/2 nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Banden im noch fernen IR-Bereich verschieben sich beim Deuterieren praktisch nicht, sie werden hauptsächlich auf Indium-O-Schwingungen zurückgeführt^{248, 249}. Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei dem mit InOOH strukturell verwandten γ -MnO(OH) vor^{233, 240, 241, 258, 259}.

γ -BOOH

Nach einer Röntgenstrukturanalyse⁹¹ bilden in der kubischen Modifikation von Metaborsäure, γ -BOOH, die Bor- und die O-Atome ein dreidimensionales Netzwerk von BO₄-Tetraedern mit Wasser-

stoffbrücken zwischen den Tetraedern. Die Wasserstoffatome bilden eine starke Bindung $O_{II}-H=1,06 \text{ \AA}$ und eine schwächere $H \cdots O_I=1,43 \text{ \AA}$. Die Länge der nahezu linearen Gruppe $O_{II}(H) \cdots O_I$ beträgt $2,487 \text{ \AA}$. Parallel zu der $O_{II}-H \cdots O_I$ -Achse ergab sich ein sehr hoher thermischer Faktor für Wasserstoff entsprechend einer Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung von $0,37 \pm 0,08 \text{ \AA}$. Dieses Ergebnis deutet auf merkliche Resonanz mit der Konfiguration $O_{II} \cdots H-O_I$ hin. γ -BOOH kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ mit 24 Formeleinheiten in der Einheitszelle. Alle $O-H \cdots O$ -Gruppen sind strukturell äquivalent. Im IR-Spektrum von γ -BOOH^{250, 251} (Abb. 10) tritt im „OH-Valenzschwingungsbereich“ eine sehr breite Absorption mit Maxima bei $3060, 1650$ und 1465 cm^{-1} auf. Im IR-Spektrum von γ -BOOD erscheint dort eine breite Absorption mit einem Maximum bei 1700 cm^{-1} . Anscheinend fallen weitere verschobene Banden in den Bereich der Gitterschwingungen (Schulterbanden bei 1260 und 1105 cm^{-1}). Offensichtlich liegt eine enge Verknüpfung dieser Banden mit einer Bewegung von Protonen bzw. Deuteronen vor. Banden bei 990 und 827 cm^{-1} im IR-Spektrum von γ -BOOH und verschoben bei 790 und 633 cm^{-1} im IR-Spektrum von γ -BOOD sind wahrscheinlich hauptsächlich OH(bzw. OH)-Deformationsschwingungen zuzuordnen. Die dabei beobachtete normale H-D-Isotopenverschiebung liegt aber bei den Banden im „OH(bzw. OD)-Valenzschwingungsbereich“ nicht vor. Zudem sind dort die Intensitätsverhältnisse bei den OH- im Vergleich zu den OD-Banden Gruppen grundlegend verschieden. Die Aufspaltung und Breite dieser Banden könnte auf Kopplung zwischen den OH-Gruppen der Einheitszelle zurückzuführen sein. Versuche, die Valenzschwingungen einer von anderen Hydroxylgruppen isolierten OH-Gruppe durch Aufnahme der IR-Spektren weitgehend deuterierter Präparate zu ermitteln, schlugen fehl. So bildete sich aus weitgehend deuterierter Orthoborsäure unter den Bedingungen der γ -BOOH-Synthese auf Grund eines anomalen H-D-Isotopen-effektes nur die partiell deuterierte β -Modifikation von BOOH. Zur Deutung der Absorptionen im „OH(OD)-Valenzschwingungsbereich“ käme ferner eine Wechselwirkung von OH(bzw. OD)-Valenz- und OH(bzw. OD)-Deformationsschwingungen in Frage. Aber auch Effekte, die mit Doppelminimum-Potentialflächen für die Bewegung der Wasserstoffisotopen in der Wasserstoffbrücke zusammenhängen,

könnten hier eine Rolle spielen. So verhindert der anomale H-D-Isotopeneffekt die Bildung von γ -BOOD nach der Darstellungsmethode von γ -BOOH. Dieses abweichende Verhalten wird auf der Grundlage einer verschiedenen Dichte von H und D im Zentrum eines Doppelminimum-Potentials für die Wasserstoffbrückenbindung gedeutet^{252, 253}. Weitere Banden im IR-Spektrum von γ -BOOH und γ -BOOD werden hauptsächlich B-O-Schwingungen zugeordnet, Absorptionen im IR-Bereich $<400 \text{ cm}^{-1}$ rühren vermutlich von den Valenzschwingungen der Wasserstoffbrücke $\nu_{O-H \cdots O}$ bzw. $\nu_{O-D \cdots O}$, her²⁵¹.

CrOOH (Raumgruppe $R\bar{3}m$)

Das rhomboedrische Chromoxidhydroxid α -CrOOH kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit einer Formeleinheit in der Einheitszelle¹⁰³. Neutronenbeugungsaufnahmen^{104, 105} und ^1H -NMR-Breitlinienspektren¹⁰⁶ ergaben, daß sich das Proton auf der Mitte der Wasserstoffbrücke der Länge $2,49 \text{ \AA}$ aufhält. Jedoch kann mit solchen Messungen eine Protonenbewegung in einem symmetrischen Doppelminimum-Potential nicht von einer Bewegung in einem symmetrischen Potential mit nur einem Minimum in der Mitte der Brücke unterschieden werden. Im IR-Spektrum^{241, 254, 255} (Abb. 10) tritt eine sehr breite Bande mit einem Maximum bei 1650 cm^{-1} auf, die einer OH-Valenzschwingung zugeordnet wird. Im IR-Spektrum von α -CrOOD treten dagegen zwei OD-Valenzschwingungsbanden bei 1600 und 1920 cm^{-1} auf. Die Potentialkurven für die O-H-O- und die O-D-O-Bindungen sind also offensichtlich verschieden. Berechnungen darüber sind durchgeführt worden²⁵⁴. Danach befindet sich bei α -CrOOH die Barriere zwischen den beiden Potentialminima in der O-H-O-Bindung, sofern sie überhaupt vorhanden ist, unterhalb des Schwingungsniveaus im Grundzustand. Dagegen ist die Potentialbarriere in der O-D-O-Bindung beträchtlich höher, vermutlich in der Nähe des dritten oder vierten angeregten Zustands. Somit ist vom Standpunkt des IR-Spektrums die O-H-O-Bindung in α -CrOOH symmetrisch, wohingegen die O-D-O-Bindung in α -CrOOD asymmetrisch ist. Dies erklärt auch den im Vergleich zum O(H)O-Abstand um $0,06 \text{ \AA}$ längeren O(D)O-Abstand. Bei 1229 cm^{-1} tritt eine OH-Deformationsschwingungsbande auf, bei 832 cm^{-1} eine OD-Deformationsschwingungsbande, neben Banden von Chrom-Sauerstoff-Schwingungen im fernerem IR-Bereich. Sehr

ähnliche Verhältnisse liegen bei dem mit α -CrOOH isostrukturellen CoOOH vor^{260, 261}.

CrOOH (Raumgruppe Pnnm)

Von der in der Raumgruppe Pnnm mit 2 Formeleinheiten in der Einheitszelle kristallisierenden Modifikation des CrOOH sind die Lagen der Cr- und O-Atome mittels Röntgenbeugung an Pulver bestimmt worden¹⁰². Isomorph mit dieser Modifikation von CrOOH ist InOOH. Alle O—H—O-Gruppen sind strukturell äquivalent. Es tritt ein extrem kurzer O(H)O-Abstand von $2,4 \pm 0,2$ Å auf. Die Lage der Protonen ist unbekannt. Die Struktur der wahrscheinlich in der Raumgruppe Pnnm kristallisierenden CrOOD-Modifikation ist noch nicht bestimmt worden. Röntgenaufnahmen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren ergaben für dieses CrOOD ein dem in der Raumgruppe Pnnm auftretenden CrOOH sehr ähnliches Beugungsdiagramm²⁵⁶. Anscheinend sind die Synthesebedingungen von CrOOH und CrOOD etwas verschieden²⁵⁷. Im IR-Spektrum von CrOOH^{256, 257} (Abb. 10) erscheint im „Bereich der OH-Valenz- und der OH-Deformationsschwingungen“ eine sehr breite Absorption. Wegen des Fehlens von diskreten Banden ist eine Zuordnung von Absorptionen zu OH-Valenz- und OH-Deformationsschwingungen offensichtlich nicht möglich. Das IR-Spektrum von CrOOD ist in diesem Bereich davon grundlegend verschieden, was mit einem normalen H—D-Isotopeneffekt nicht erklärt werden kann. Die bei -170 °C aufgenommenen IR-Spektren zeigen in diesem Bereich gegenüber den bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektren starke Intensitätsunterschiede. Das IR-Spektrum von CrOOD ähnelt in bezug auf die Bandenlagen im Bereich der OD-Valenz- und der OD-Deformationsschwingungen dem IR-Spektrum von InOOD, im Hinblick auf die Bandenform dem IR-Spektrum von InOOH. Bei CrOOD dürften für die Wasserstoffbrücke ähnliche Bindungsverhältnisse wie bei InOOH vorliegen. Im fernen IR-Bereich auftretende Banden werden hauptsächlich Chrom-Sauerstoff-Schwingungen zugeordnet.

Zusammenfassung

Betrachtet man zusammenfassend diese typischen Beispiele von strukturell einfach aufgebauten Hydroxiden, bei denen die OH-Gruppen im Kristallgitter alle die gleiche Umgebung haben, so kann

man folgendes feststellen: Bei Hydroxiden ohne Wasserstoffbrücken liegt die Wellenzahl der OH⁺-Valenzschwingung ungefähr im Bereich von 3700 bis 3600 cm⁻¹, die Wellenzahl der OH⁺-Librationsschwingung zwischen 300 und 500 cm⁻¹. Das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindung übt einen merklichen Einfluß auf die Schwingungen der OH-Gruppen aus. Mit zunehmender Stärke dieser Bindung — mit abnehmendem O(H)...O-Abstand — wird die Wellenzahl der OH-Valenzschwingung erniedrigt, die entsprechenden Banden im IR-Spektrum werden immer breiter. Das Maximum der Absorption verschiebt sich von etwa 3600 bis 1600 cm⁻¹. Gleichzeitig ändert sich für das Proton in der Wasserstoffbrücke immer mehr auch die Form der Fläche der potentiellen Energie, die — neben den Symmetrieverhältnissen in der primitiven Einheitszelle — die Zahl der IR-aktiven Schwingungen bedingt und einen zunehmenden Beitrag zur detaillierten Bandenform liefert. Dipol-Dipol-Kopplung der OH-Gruppen in der Einheitszelle und Fermi-Resonanz zwischen Obertönen und Kombinationen von Gitterschwingungen, insbesondere dem ersten Oberton der OH(OD)-Deformationsschwingungen, und der OH(OD)-Valenzschwingung dürfte ebenfalls zu komplizierten breiten OH(OD)-Valenzschwingungsbanden führen. Messungen der IR-Spektren von partiell deuterierten Hydroxiden liefern Schwingungsbanden von isolierten OH-Gruppen, deren Bewegungen nicht mehr mit Bewegungen anderer strukturell äquivalenter OH(OD)-Gruppen in der Einheitszelle koppeln. Die Wellenzahl der OH-Deformationsschwingung wird mit abnehmendem O(H)...O-Abstand erhöht. Bei sehr starker Wasserstoffbrückenbindung sind die Potentialflächen für die O—H—O- und die O—D—O-Bindung verschieden. Aus der Lage der OH-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum läßt sich — allerdings nur größenordnungsmäßig — die Länge des O...O-Abstandes in der Wasserstoffbrücke entnehmen. Aus Anzahl, Wellenzahl und Intensität der OH-Valenzschwingungsbanden läßt sich in sehr günstig gelagerten Fällen der Typ der Potentialfläche für die Bewegung des Protons bzw. Deuterons in der Wasserstoffbrücke ableiten, woraus die Symmetrie dieser Brücke folgt. Diese hier bei Hydroxiden mit nur strukturell äquivalenten OH-Gruppen angestellten Betrachtungen können nun auch auf die anderen Hydroxide mit verschiedenen OH-Gruppen in der Einheitszelle und auf Verbindungen, die Wasser-

moleküle oder hydratisierte Protonen im Kristallgitter enthalten, angewandt werden.

Herrn Professor Dr. O. GLEMSEER danke ich sehr für die Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre Unterstützung.

- ¹ O. GLEMSEER, *Angew. Chem.* **73**, 785 [1961].
- ² H. E. PETCH, *Canad. J. Physics* **35**, 983 [1957].
- ³ H. E. PETCH, *Physic. Rev.* **99**, 1635 [1955].
- ⁴ J. D. BERNAL u. H. D. MEGAW, *Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A* **151**, 384 [1935].
- ⁵ H. E. PETCH u. H. D. MEGAW, *J. opt. Soc. America* **44**, 744 [1954].
- ⁶ R. S. MITCHELL, *Z. Kristallogr.* **125**, 272 [1967].
- ⁷ W. R. BUSING u. H. A. LEVY, *J. chem. Physics* **26**, 563 [1957].
- ⁸ H. E. PETCH, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **14**, 950 [1961].
- ⁹ D. M. HENDERSON u. H. S. GUTOWSKY, *Amer. Mineralogist* **47**, 1231 [1962].
- ¹⁰ W. I. KWIŁOWIDSE u. L. N. RASCHKOWITSCH, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **146**, 1322 [1962].
- ¹¹ G. AMINOFF, *Z. Kristallogr.* **56**, 506 [1921].
- ¹² H. BOUTIN u. W. BASSETT, *Amer. Mineralogist* **48**, 659 [1963].
- ¹³ F. ZIGAN u. R. ROTHBAUER, *Neues Jb. Mineralog., Mh.* **1967**, 137.
- ¹⁴ D. D. ELLEMAN u. D. WILLIAMS, *J. chem. Physics* **25**, 742 [1956].
- ¹⁵ A. N. CHRISTENSEN, *Acta chem. scand.* **19**, 1765 [1965].
- ¹⁶ G. NATTA u. E. CASAZZA, *Rend. Acc. Naz. Lincei* **5**, 803 [1927].
- ¹⁷ W. LOTMAR u. W. FEITKNECHT, *Z. Kristallogr.* **93**, 386 [1936].
- ¹⁸ W. FEITKNECHT u. W. BEDERT, *Helv. chim. Acta* **24**, 676 [1941].
- ¹⁹ R. W. CAIRNS u. E. OTT, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 527 [1933].
- ²⁰ W. FEITKNECHT, *Helv. chim. Acta* **21**, 766 [1938].
- ²¹ W. FEITKNECHT, *Kolloid-Z.* **92**, 257 [1940].
- ²² W. FEITKNECHT, *Kolloid-Z.* **93**, 67 [1940].
- ²³ T. ERNST, *Z. physik. Chem. B* **20**, 65 [1933].
- ²⁴ H. DACHS, *Z. Kristallogr.* **112**, 60 [1959].
- ²⁵ T. CHIBA, *J. chem. Physics* **47**, 1592 [1967].
- ²⁶ T. CHIBA, *J. chem. Physics* **47**, 5461 [1967].
- ²⁷ T. ERNST, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl., math.-physik.-chem., Abt.* **1946**, 76.
- ²⁸ H. STEHR, *Z. Kristallogr.* **125**, 332 [1967].
- ²⁹ W. R. BUSING, *J. chem. Physics* **23**, 933 [1955].
- ³⁰ O. GLEMSEER, U. HAUSCHILD u. H. RICHERT, *Z. anorg. Chem.* **290**, 58 [1957].
- ³¹ R. S. MITCHELL, *Z. Kristallogr.* **123**, 459 [1966].
- ³² K. SCHUBERT u. A. SEITZ, *Z. Naturforschg.* **1**, 321 [1946].
- ³³ R. FRICKE u. A. SEITZ, *Z. anorg. Chem.* **254**, 107 [1947].
- ³⁴ P. W. KLEWZOW, R. F. KLEWZOWA u. L. P. SCHEINA, *J. Struct. Chem. [UdSSR]* **5**, 583 [1964].
- ³⁵ R. FRICKE u. W. DÜRRWÄCHTER, *Z. anorg. Chem.* **259**, 305 [1949].
- ³⁶ A. N. CHRISTENSEN, R. G. HAZELL u. A. NILSSON, *Acta chem. scand.* **21**, 481 [1967].
- ³⁷ R. ROY u. H. A. MCKINSTRY, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **6**, 365 [1953].
- ³⁸ W. H. ZACHARIASEN, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **1**, 265 [1948].
- ³⁹ W. H. ZACHARIASEN, *J. chem. Physics* **16**, 254 [1948].
- ⁴⁰ P. W. KLEWZOW u. L. P. SHEINA, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. neorgan. Mater.* **1**, 912 [1965].
- ⁴¹ M. ATOJI u. D. E. WILLIAMS, *J. chem. Physics.* **31**, 329 [1959].
- ⁴² R. C. RAV u. W. J. GLOVER JR., *J. Amer. ceram. Soc.* **47**, 382 [1964].
- ⁴³ R. F. KLEVTSOVA u. P. V. KLEVTSOV, *J. Struct. Chem.* **5**, 795 [1964].
- ⁴⁴ A. N. CHRISTENSEN, *Acta chem. scand.* **19**, 1504 [1965].
- ⁴⁵ A. N. CHRISTENSEN, *Acta chem. scand.* **20**, 2658 [1966].
- ⁴⁶ P. V. KLEVTSOV u. L. P. SHEINA, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Neorg. Materialy* **1**, 2219 [1965].
- ⁴⁷ A. N. CHRISTENSEN, *Acta chem. scand.* **19**, 1391 [1965].
- ⁴⁸ J. A. IBERS, J. KUMAMOTO u. R. G. SNYDER, *J. chem. Physics* **33**, 1164 [1960].
- ⁴⁹ R. G. SNYDER, J. KUMAMOTO u. J. A. IBERS, *J. chem. Physics* **33**, 1171 [1960].
- ⁵⁰ W. C. HAMILTON u. J. A. IBERS, *Hydrogen Bonding in Solids*, W. A. Benjamin, Inc., New York, Amsterdam 1968.
- ⁵¹ A. SEITZ, U. RÖSLER u. K. SCHUBERT, *Z. anorg. Chem.* **261**, 94 [1950].
- ⁵² H. G. SCHNERING, *Z. anorg. Chem.* **330**, 170 [1964].
- ⁵³ R. B. COREY u. R. W. G. WYCKOFF, *Z. Kristallogr. A* **86**, 8 [1933].
- ⁵⁴ A. BEZJAK u. I. JELENIĆ, *Acta Cryst.* **16** Suppl., A 45 [1963].
- ⁵⁵ G. YAMAGUCHI u. K. SAKAMOTO, *Bull. chem. Soc. Japan* **31**, 140 [1958].
- ⁵⁶ G. YAMAGUCHI u. K. SAKAMOTO, *Can. J. Chem.* **38**, 1395 [1960].
- ⁵⁷ K. SASVÁRI, *Magyar Kémiai Folyóirat* **61**, 314 [1955].
- ⁵⁸ R. ROTHBAUER, F. ZIGAN u. H. O'DANIEL, *Z. Kristallogr.* **125**, 317 [1967].
- ⁵⁹ H. SAALFELD, *Neues Jb. Mineralog.* **95**, 1 [1960].
- ⁶⁰ H. D. MEGAW, *Z. Kristallogr.* **87**, 185 [1934].
- ⁶¹ H. SAALFELD u. B. B. MEHROTRA, *Naturwissenschaften* **53**, 128 [1966].
- ⁶² H. STRUNZ, *Naturwissenschaften* **52**, 493 [1965].
- ⁶³ A. N. CHRISTENSEN u. N. C. BROCH, *Acta chem. scand.* **21**, 1046 [1967].
- ⁶⁴ K. SCHUBERT u. A. SEITZ, *Z. anorg. Chem.* **256**, 226 [1948].
- ⁶⁵ A. PALM, *J. physic. Colloid Chem.* **52**, 959 [1948].
- ⁶⁶ A. D. GENKIN u. I. V. MURAVEVA, *Zapiski Vses. Min. Obshch.* **92**, 445 [1963].
- ⁶⁷ H. D. LUTZ, *Z. Naturforschg.* **20b**, 491 [1965].
- ⁶⁸ H. BÄRNIGHAUSEN u. J. WEIDLEIN, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **19**, 1048 [1965].
- ⁶⁹ M. MICHAUD, *Rev. Chim. minérale* **5**, 89 [1968].
- ⁷⁰ P. BUCK u. H. BÄRNIGHAUSEN, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **B 24**, 1705 [1968].
- ⁷¹ H. R. OSWALD u. H. JAGGI, *Chimia* **14**, 22 [1960].
- ⁷² H. JAGGI u. H. R. OSWALD, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **14**, 1041 [1961].
- ⁷³ W. FEITKNECHT, *Chimia* **11**, 166 [1957].
- ⁷⁴ P. M. DE WOLFF, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **21**, 432 [1966].
- ⁷⁵ P. M. DE WOLFF, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **22**, 441 [1967].
- ⁷⁶ W. R. BUSING u. H. A. LEVY, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **11**, 798 [1958].
- ⁷⁷ W. HOPPE, *Z. Kristallogr. A* **103**, 73 [1941].
- ⁷⁸ W. HOPPE, *Z. Kristallogr.* **104**, 11 [1942].
- ⁷⁹ J. BÖHM u. G. KAHAN, *Z. anorg. Chem.* **238**, 350 [1938].
- ⁸⁰ A. N. CHRISTENSEN u. S. J. JENSEN, *Acta chem. scand.* **21**, 121 [1967].
- ⁸¹ H. T. EVANS, JR. u. S. BLOCK, *Amer. Mineralogist* **38**, 1242 [1953].

- ⁸² H. T. EVANS, JR. u. M. E. MROSE, *Amer. Mineralogist* **40**, 861 [1955].
- ⁸³ R. L. COLLIN u. W. N. LIPSCOMB, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **2**, 104 [1949].
- ⁸⁴ L. S. DENT GLASSER u. L. INGRAM, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* B **24**, 1233 [1968].
- ⁸⁵ W. O. MILLIGAN u. J. L. MCATEE, *J. physic. Chem.* **60**, 273 [1956].
- ⁸⁶ P. P. REICHERTZ u. W. J. YOST, *J. chem. Physics* **14**, 495 [1946].
- ⁷⁶ C. H. HOLM, C. R. ADAMS u. J. A. IBERS, *J. physics Chem.* **62**, 992 [1958].
- ⁸⁸ H. AUER-WELSBACH u. K. SEIFERT, *Mh. Chem.* **93**, 1110 [1962].
- ⁸⁹ F. HUND, *Naturwissenschaften* **46**, 320 [1959].
- ⁹⁰ F. J. EWING, *J. chem. Physics* **3**, 420 [1935].
- ⁹¹ W. H. ZACHARIASEN, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **16**, 380 [1963].
- ⁹² F. LIEBAU u. F. WODTKE, *Forschr. Mineralog.* **39**, 333 [1961].
- ⁹³ F. LIEBAU, *Z. Kristallogr.* **120**, 427 [1964].
- ⁹⁴ E. THILO, K.-H. JOST u. H. WORZALA, *Angew. Chem.* **76**, 714 [1964].
- ⁹⁵ K.-H. JOST, H. WORZALA u. E. THILO, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **21**, 808 [1966].
- ⁹⁶ H. T. EVANS, JR. u. M. E. MROSE, *Amer. Mineralogist* **45**, 1144 [1960].
- ⁹⁷ H. T. EVANS, JR. u. M. E. MROSE, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **11**, 56 [1958].
- ⁹⁸ H. T. EVANS, *Z. Kristallogr.* **116**, 482 [1961].
- ⁹⁹ M. E. THOMPSON, C. H. ROACH u. R. MEYROWITZ, *Amer. Mineralogist* **42**, 455 [1957].
- ¹⁰⁰ A. N. CHRISTENSEN, R. GRØNBOECK u. S. R. RASMUSSEN, *Acta. chem. scand.* **18**, 1261 [1964].
- ¹⁰¹ N. C. TOMBS, W. J. CROFT, J. R. CARTER u. J. F. FITZGERALD, *Inorg. Chem.* **3**, 1791 [1964].
- ¹⁰² A. N. CHRISTENSEN, *Inorg. Chem.* **5**, 1452 [1966].
- ¹⁰³ R. M. DUGLASS, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **10**, 423 [1957].
- ¹⁰⁴ W. C. HAMILTON u. J. A. IBERS, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **16**, 1209 [1963].
- ¹⁰⁵ W. C. HAMILTON u. J. A. IBERS, *Proc. physic. Soc. Japan* **17**, Suppl. B-II, 383 [1962].
- ¹⁰⁶ J. A. IBERS, C. H. HOLM u. C. R. ADAMS, *Physic. Rev.* **121**, 1620 [1961].
- ¹⁰⁷ I. D. KONDRACHEV u. N. N. FEDOROVA, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **94**, 229 [1954].
- ¹⁰⁸ M. J. BUERGER, *Z. Kristallogr.* **95**, 163 [1936].
- ¹⁰⁹ H. DACHS, *Z. Kristallogr.* **118**, 303 [1963].
- ¹¹⁰ H. DACHS, *J. physic. Soc. Japan* **17**, 387 [1962].
- ¹¹¹ J. K. DAWSON, E. WAIT, K. ALCOCK u. D. R. CHILTON, *J. chem. Soc. [London]* **1956**, 3531.
- ¹¹² E. SCHWARZMANN u. O. GLEMSER, *Z. anorg. Chem.* **315**, 305 [1962].
- ¹¹³ G. BERGSTRÖM u. G. LUNDGREN, *Acta chem. scand.* **10**, 673 [1956].
- ¹¹⁴ R. B. ROOF, JR., D. T. CROMER u. A. C. LARSON, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **17**, 701 [1964].
- ¹¹⁵ A. L. PORTE, H. S. GUTOWSKY u. J. E. BOGGS, *J. chem. Physics* **36**, 1700 [1962].
- ¹¹⁶ K. W. BAGNALL u. J. B. LAIDLER, *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 2693.
- ¹¹⁷ W. H. ZACHARIASEN, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **7**, 305 [1954].
- ¹¹⁸ B. M. CRAVEN u. T. M. SABINE, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **20**, 214 [1966].
- ¹¹⁹ J. M. COWLEY, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **6**, 522 [1953].
- ¹²⁰ J. M. COWLEY, *Nature [London]* **171**, 440 [1953].
- ¹²¹ K. KUME u. Y. KAKIUCHI, *J. physic. Soc. Japan* **15**, 1277 [1960].
- ¹²² J. A. IBERS u. C. H. HOLM, *J. physic. Soc. Japan* **16**, 839 [1961].
- ¹²³ K. KUME u. Y. KAKIUCHI, *J. physic. Soc. Japan* **16**, 843 [1961].
- ¹²⁴ D. F. HORNIG u. R. C. PLUMB, *J. chem. Physics* **26**, 637 [1957].
- ¹²⁵ S. FURBERG, *Acta chem. scand.* **9**, 1557 [1955].
- ¹²⁶ S. BURBERG, *Acta chem. scand.* **8**, 532 [1954].
- ¹²⁷ F. E. COLE, *Diss. Abs.* **27** B, 1850 [1966].
- ¹²⁸ R. PASCARD, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **7**, 638 [1954].
- ¹²⁹ R. PASCARD, *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **240**, 2162 [1955].
- ¹³⁰ C. PASCARD-BILLY, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **18**, 827 [1965].
- ¹³¹ A. F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Oxford at the Clarendon Press 1962.
- ¹³² M. T. ROGERS u. L. HELMHOLZ, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 278 [1941].
- ¹³³ A. HALÁSZ, A. JÁNOSI u. K. LÁBDY, *Veszpremi Vegyi pari Egyetem Köz.* **4**, 159 [1961].
- ¹³⁴ B. S. GARRETT, *Oak Ridge Nat. Lab. Report* Nr. 1745.
- ¹³⁵ C. R. PETERS u. M. E. MILBERG, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **17**, 229 [1964].
- ¹³⁶ C. A. COULSON, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **17**, 1086 [1964].
- ¹³⁷ V. LUZZATI, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **4**, 120 [1951].
- ¹³⁸ M. BAILEY u. A. F. WELLS, *J. chem. Soc. [London]* **1951**, 968.
- ¹³⁹ A. F. WELLS u. M. BAILEY, *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 1282.
- ¹⁴⁰ L. M. KIRKPATRICK u. L. PAULING, *Z. Kristallogr.* **63**, 502 [1926].
- ^{140a} G. BAYER, *J. less-common Metals [Amsterdam]* **16**, 215 [1968].
- ¹⁴¹ Y. D. FEIKEMA, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **14**, 315 [1961].
- ¹⁴² O. JARCHOW, *Chem. Zvesti* **13**, 741 [1959].
- ¹⁴³ Y. D. FEIKEMA, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **20**, 765 [1966].
- ¹⁴⁴ Y. D. FEIKEMA u. A. VOS, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **20**, 769 [1966].
- ¹⁴⁵ D. E. C. CORBRIDGE u. E. J. LOWE, *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 493 und 4555.
- ¹⁴⁶ S. FURBERG u. P. LANDWARK, *Acta chem. scand.* **11**, 1505 [1957].
- ¹⁴⁷ H. BEYER, O. GLEMSER u. B. KREBS, *Angew. Chem.* **80**, 286 [1968].
- ¹⁴⁸ S. MARIČIĆ u. J. A. S. SMITH, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 886.
- ¹⁴⁹ S. MARIČIĆ u. J. A. S. SMITH, *Acta chem. scand.* **10**, 1362 [1956].
- ¹⁵⁰ E. SCHWARZMANN u. O. GLEMSER, *Z. anorg. Chem.* **312**, 45 [1961].
- ¹⁵¹ W. JA. KABANOV u. W. F. TSCHUWAJEV, *J. physik. Chem. [UDSSR]* **38**, 1317 [1964].
- ¹⁵² I. LINDQUIST, *Acta chem. scand.* **4**, 650 [1950].
- ¹⁵³ I. LINDQUIST, *Acta chem. scand.* **10**, 1362 [1956].
- ¹⁵⁴ F. S. LEE u. G. B. CARPENTER, *J. physic. Chem.* **63**, 279 [1959].
- ¹⁵⁵ C. E. NORDMAN, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **15**, 18 [1962].
- ¹⁵⁶ M. R. TRUTER, *Acta cristallogr. [Copenhagen]* **14**, 318 [1961].
- ¹⁵⁷ H. G. SMITH u. H. A. LEVY, *Abstract für ACA meeting [1959]*. Zitiert in l. c. ¹⁵⁶.

- 158 D. E. BETHELL u. N. SHEPPARD, J. chem. Physics **21**, 1421 [1953].
- 159 E. R. ANDREW u. N. D. FINCH, Proc. phys. Soc. **70** B, 980 [1957].
- 160 C. M. GABLE, H. F. BETZ u. S. H. MARON, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1445 [1950].
- 161 H. SAALFELD, H. MATTHIES u. S. K. DATTA, Ber. dtsh. keram. Ges. **45**, 212 [1968].
- 162 I. OLOVSSON, J. chem. Physics **49**, 1063 [1968].
- 163 A. F. BEECHAM, A. C. HURLEY, M. F. MACKAY, V. W. MASLEN u. MC L. MAHTIESON, J. chem. Physics **49**, 3312 [1968].
- 164 H. RABAUD u. R. GAY, Bull. Soc. franç. Minéralog. Cristallogr. **80**, 166 [1957].
- 165 H. RABAUD, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **241**, 1959 [1955].
- 166 R. PEPINSKY, Z. Kristallogr. A **102**, 119 [1940].
- 167 J. A. WUNDERLICH, Bull. Soc. franç. Minéralog. Cristallogr. **81**, 287 [1958].
- 168 J. CLASTRE, Acta cristallogr. [Copenhagen] **7**, 638 [1954].
- 169 H. BÄRNIGHAUSEN, Z. anorg. Chem. **342**, 233 [1966].
- 170 H. G. SMITH, Acta cristallogr. [Copenhagen] **6**, 604 [1953].
- 171 A. PREISINGER, Tschermaks mineralog. petrogr. Mitt. **5**, 123 [1954].
- 172 H. MANOHAR u. S. RAMASESHAN, Current Sci. **32**, 248 [1963].
- 173 W. H. ZACHARIASEN, Acta cristallogr. [Copenhagen] **16**, 385 [1963].
- 173a D. MOOTZ, J. GOLDMANN u. H. WUNDERLICH, Angew. Chem. **81**, 116 [1969].
- 174 H. WORZALA, Acta cristallogr. [Copenhagen] **24** B, 987 [1968].
- 175 R. PAETZOLD u. H. AMOULONG, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **65**, 708 [1961].
- 176 P. BOURRE-MALADIERE, C. R. hebd. Séances. Acad. Sci. **246**, 1063 [1958].
- 177 A. L. PORTE, H. S. GUTOWSKY u. J. E. BOGGS, J. chem. Physics **36**, 1695 [1962].
- 178 P. G. DICKENS u. R. HURDITCH, Nature [London] **215**, 1266 [1967].
- 179 M. J. SIENKO u. H. OESTERREICHER, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6568 [1968].
- 180 O. GLEMSE u. C. NAUMANN, Z. anorg. Chem. **265**, 288 [1951].
- 181 O. GLEMSE, J. WEIDELT u. F. FREUND, Z. anorg. Chem. **332**, 299 [1964].
- 182 O. GLEMSE u. G. LUTZ, Z. anorg. Chem. **264**, 17 [1951].
- 183 O. GLEMSE, U. HAUSCHILD u. G. LUTZ, Z. anorg. Chem. **269**, 93 [1952].
- 184 O. GLEMSE, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math. phys. Kl., Abt. II a, 121 [1955].
- 185 O. GLEMSE, G. LUTZ u. G. MEYER, Z. anorg. Chem. **285**, 173 [1956].
- 186 L. KILBORG, G. HÄGERSTRÖM u. A. RÖNNQUIST, Acta chem. scand. **15**, 1187 [1961].
- 187 E. SCHWARZMANN, Naturwissenschaften **49**, 103 [1962].
- 188 E. SCHWARZMANN u. O. GLEMSE, Z. anorg. Chem. **315**, 305 [1962].
- 189 E. SCHWARZMANN, Habilitationsschrift, Göttingen 1965.
- 190 E. SCHWARZMANN u. H. MARSMANN, Naturwissenschaften **53**, 349 [1966].
- 191 E. HARTERT u. O. GLEMSE, Naturwissenschaften **40**, 199 [1953].
- 192 E. HARTERT u. O. GLEMSE, Naturwissenschaften **40**, 552 [1953].
- 193 O. GLEMSE u. E. HARTERT, Z. anorg. Chem. **283**, 111 [1956].
- 194 E. HARTERT u. O. GLEMSE, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 746 [1956].
- 194a R. SAVOIE u. P. A. GIGUERE, J. chem. Physics **41**, 2698 [1964].
- 195 G. ZUNDEL u. H. METZGER, Z. physik. Chem. [Frankfurt] **58**, 225 [1968].
- 196 R. D. GILLARD u. G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1640.
- 197 M. J. SIENKO u. H. OESTERREICHER, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6568 [1968].
- 198 R. L. SOMORJAI, Dissertation, Princeton University 1963.
- 199 E. A. PSHENICHOV u. N. D. SOKOLOV, Opt. i. Spectroskopiya **17**, 344 [1964].
- 200 A. F. BEECHAM, A. C. HURLEY, M. F. MACKAY, V. W. MASLEN u. A. MC L. MATHIESON, J. chem. Physics **49**, 3312 [1968].
- 201 C. REID, J. chem. Physics **30**, 182 [1959].
- 202 K. A. WICKERSHEIM, J. chem. Physics **31**, 863 [1959].
- 203 R. A. BUCHANAN, H. H. CASPERS u. H. R. MARLIN, J. chem. Physics **40**, 1125 [1964].
- 204 R. A. BUCHANAN, J. chem. Physics **31**, 870 [1959].
- 205 S. S. MITRA, Solid State Physics, F. SEITZ u. D. TURNBULL (Herausgeber), Academic Press, New York 1962, 13, 1.
- 206 C. K. COOGAN, J. chem. Physics **43**, 823 [1965].
- 207 R. M. HEXTER, J. chem. Physics **34**, 941 [1961].
- 208 L. H. JONES, J. chem. Physics **22**, 217 [1954].
- 209 R. A. BUCHANAN, E. L. KINSEY u. H. H. CASPERS, J. chem. Physics **36**, 2665 [1962].
- 210 R. M. HEXTER, J. chem. Physics **38**, 1024 [1963].
- 211 R. A. BUCHANAN u. H. H. CASPERS, J. chem. Physics **38**, 1025 [1963].
- 212 A. I. STEHCANOW u. J. A. POPOWA, Optics and Spectroscopy **11**, 203 [1961].
- 213 J. GREENBERG u. L. J. HALLGREN, J. chem. Physics **35**, 180 [1961].
- 214 B. A. PHILLIPS u. W. R. BUSING, J. phys. Chem. **61**, 502 [1957].
- 215 D. KRISHNAMURTI, Proc. Indian Acad. Sci. A **1959**, 50.
- 216 Y. TA, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **221**, 467 [1940].
- 217 C. DUVAL u. J. LECOMTE, Bull. Soc. chim. France **8**, 713 [1941]; Bull. Soc. franç. Minéralog. Cristallogr. **66**, 284 [1943].
- 218 R. T. MARA u. G. B. B. M. SUTHERLAND, J. opt. Soc. Amer. **43**, 1100 [1953].
- 219 S. MITRA, Z. Kristallogr. **116**, 149 [1961].
- 220 H. A. BENESI, J. chem. Physics **30**, 852 [1959].
- 221 R. M. HEXTER, J. opt. Soc. Amer. **48**, 770 [1958].
- 222 R. A. BUCHANAN, H. H. CASPERS u. J. MURPHY, Appl. Optics **2**, 1147 [1963].
- 223 R. T. MARA u. G. B. B. M. SUTHERLAND, J. opt. Soc. Amer. **46**, 464 [1956].
- 224 S. S. MITRA, Crystallography and Crystal Perfection., Proc. Sympos. Madras, Academic Press Inc. Ltd., London 1963, p. 347.
- 225 G. SAFFORD, V. BRAJOVIC u. H. BOUTIN, J. phys. Chem. Solids **24**, 771 [1963].
- 226 I. PELAH, K. KREBS u. Y. IMRY, J. chem. Physics **43**, 1864 [1965].
- 227 W. R. BUSING u. H. W. MORGAN, J. chem. Physics **28**, 998 [1958].
- 228 O. OEHLER u. H. H. GÜNTARD, J. chem. Physics **48**, 2036 [1968].
- 229 P. V. KLEVTSOV, R. F. KLEVTSOVA u. L. P. SHEINA, J. Struct. Chem. **8**, 229 [1967].
- 230 E. SCHWARZMANN, Z. anorg. Chem. **317**, 176 [1962].
- 231 I. J. BEAR, G. M. LUKASZEWSKI u. A. G. TURNBULL, Austral. J. Chem. **18**, 1317 [1965].

- ²³² V. A. KOLESOVA u. Y. I. RYSKIN, Optics and Spectroscopy **7**, 165 [1959].
- ²³³ C. CABANNES-OTT, Ann. Chimie XIII **5**, 905 [1960].
- ²³⁴ O. K. SRIVASTAVA u. E. A. SECCO, Can. J. Chem. **45**, 585 [1967].
- ²³⁵ T. DUPUIS, Mikrochim. Ichnoanalyt. Acta **1963**, 976.
- ²³⁶ T. DUPUIS, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **257**, 405 [1963].
- ²³⁷ E. SCHWARZMANN u. L. LANGE, Publikation in Vorbereitung.
- ²³⁸ T. DUPUIS, Mikrochim. Ichnoanalyt. Acta **1964**, 228.
- ²³⁹ V. A. KOLESOVA u. Y. I. RYSKIN, J. Struct. Chem. **3**, 656 [1962].
- ²⁴⁰ C. CABANNES-OTT, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **244**, 2491 [1967].
- ²⁴¹ E. SCHWARZMANN u. H. MARSMANN, Naturwissenschaften **53**, 349 [1966].
- ²⁴² E. SCHWARZMANN u. H. SPARR, Z. Naturforschg. **24b**, 8 [1969].
- ²⁴³ A. CORNELIS-BENOIT, Spectrochim. Acta [London] **21**, 623 [1965].
- ²⁴⁴ K. A. WICKERSHEIM, J. chem. Physics **42**, 579 [1965].
- ²⁴⁵ E. JUNGMAHN, K. KLARIĆ, S. MARIĆIĆ u. Z. MEIĆ, Symposium sur les Bauxites, Oxydes et Hydroxydes d'Aluminium, Zagreb 1963.
- ²⁴⁶ J. J. FRIPIAT, H. BOSMANS u. P. G. ROUXHET, J. physic. Chem. **71**, 1097 [1967].
- ²⁴⁷ A. M. DEANE, J. Inorg. nuclear Chem. **21**, 238 [1961].
- ²⁴⁸ E. SCHWARZMANN, O. GLEMSE u. H. MARSMANN, Naturwissenschaften **52**, 344 [1965].
- ²⁴⁹ E. SCHWARZMANN, O. GLEMSE u. H. MARSMANN, Z. Naturforschg. **21b**, 1128 [1966].
- ²⁵⁰ J. L. PARSONS, A. H. SILVER u. M. E. MHLBERG, J. chem. Physics **34**, 2192 [1961].
- ²⁵¹ E. SCHWARZMANN, Publikation in Vorbereitung.
- ²⁵² E. SCHWARZMANN u. G. CHRISTOPH, Z. Naturforschg. **23b**, 1542 [1968].
- ²⁵³ E. SCHWARZMANN u. G. CHRISTOPH, Z. Naturforschg., im Druck.
- ²⁵⁴ R. G. SNYDER u. J. A. IBERS, J. chem. Physics **36**, 1356 [1962].
- ²⁵⁶ E. SCHWARZMANN u. L. LANGE, Z. Naturforschg. **23b**, 874 [1968].
- ²⁵⁷ L. LANGE, Dissertation, Göttingen 1968.
- ²⁵⁸ E. SCHWARZMANN u. H. MARSMANN, Z. Naturforschg. **20b**, 1124 [1965].
- ²⁵⁹ E. SCHWARZMANN u. H. MARSMANN, Z. Naturforschg. **21b**, 924 [1966].
- ²⁶⁰ A. BENOIT, Spectrochim. Acta [London] **19**, 386 [1963].
- ²⁶¹ A. BENOIT, Spectrochim. Acta [London] **19**, 2011 [1963].

Studies on beta-Lactams

BASANTA G. CHATTERJEE and RIAZ F. ABDULLA

Department of Applied Chemistry, Indian Institute of Technology, Kharagpur, W. Bengal, India

(Z. Naturforschg. **24b**, 1120—1127 [1969]; eingegangen am 13. Mai 1969)

Since the discovery¹¹ of the activating effect of the *N*-(*p*-Nitro-phenyl)-group on the methine hydrogen of halogenacetamino esters, it has been found that the *p*-Acetyl-phenyl and *m*-Nitro-phenyl groups exert a similar effect. It has been shown that the delocalisation of the *N*-non-bonded electrons across the orbitals of the *N*-Aryl substituent is the governing factor in the cyclisation of the above systems, and the effect of the bulk of the *N*-Aryl substituent is relegated to a minor position.

Discussion

After the presence of the beta-lactam ring and its biological significance was established in Penicillin¹, Cephalosporin and Pachysandra Terminalis^{2,3}, several new methods were developed for its synthesis⁴. Among these, the intra-molecular alkylation of *N*-substituted halogen acetamino malonates seemed to be the most general^{5,6}. The technique of SHEE-

HAN and BOSE was extended by CHATTERJEE and RAO, to systems in which the methine hydrogen atom was activated by groups other than two ester functions⁷⁻⁹. It was noted that the closely related intra-molecular alkylation of ω -halogen-alkylmalonic esters occurred in poor yields even in the presence of sodium ethoxide¹⁰, while the base of choice in the Bose Sheehan synthesis was triethylamine.

¹ H. T. CLARKE, J. R. JOHNSON and R. ROBINSON, The Chemistry of Penicillin, Princeton University Press, Princeton 1947.

² E. P. ABRAHAM and G. G. F. NEWTON, Biochem. J. **79**, 377 [1961].

³ T. KIKUCHI and S. UYETO, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 3473.

⁴ J. C. SHEEHAN and E. J. COREY, Org. Reactions **9**, 388 [1957].

⁵ J. C. SHEEHAN and A. K. BOSE, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5158 [1950].

⁶ J. C. SHEEHAN and A. K. BOSE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1261 [1951].

⁷ B. G. CHATTERJEE, P. N. MOZA, and S. K. ROY, J. org. Chemistry **28**, 1418 [1963].

⁸ B. G. CHATTERJEE, V. V. RAO, and B. N. G. MAZUMDAR, J. org. Chemistry **30**, 4101 [1965].

⁹ B. G. CHATTERJEE, V. V. RAO, S. K. ROY, and H. P. S. CHAWLA, Tetrahedron [London] **23**, 492 [1967].

¹⁰ H. N. WALBORSKY, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2941 [1949].