Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Hydroxokomplexen des Zinks und Cadmiums

Vibrational Spectroscopic Investigations of Hydroxy Complexes of Zinc and Cadmium

H. P. FRITZ und W. TREPTOW

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. 25 b, 1338—1344 [1970]; eingegangen am 23. Juli 1970)

The infrared and Raman spectra of aqueous alkaline Zn(II) solutions and of crystalline tri-, tetra- and hexahydroxo zincate(II) and tetra- and hexahydroxocadmiate(II) salts, respectively, are reported and discussed. Between 5 M and 15 M NaOH concentrations only the tetrahedral $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ion is present in solution. Direct coordination of H_2O to Zn(II) does not take place in an essential order of magnitude at any concentration.

Zink wird häufig als Elektrodenmaterial in Brennstoff-Elementen, Akkumulatoren und Primärelementen verwendet, die als Elektrolyte konzentrierte Laugen enthalten. Die Ergebnisse von EMK-¹, IR-², Raman-^{2,3} und NMR-Untersuchungen¹ an solchen alkalischen Lösungen wurden durch Annahme eines Tetrahydroxozinkat(II)-Ions in Lösung gedeutet, so daß allgemein formuliert wird:

Arbeiten über den Mechanismus der elektrochemischen Reaktionen des Zinks nehmen neben dem $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ je nach Laugenstärke die Ionen $[\text{Zn}(\text{OH})_4\text{aq}]^{2-}$ oder $[\text{ZnO}_2\text{aq}]^{2-}$ an^{4,5} oder machen eine mehrstufige Reaktion von $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ über $\text{Zn}(\text{OH})_2$ zum Zn plausibel⁶⁻⁹.

Bei der schwingungsspektroskopischen Untersuchung der alkalischen Zinkat-Lösungen fanden LIPPINCOTT et al.³ nur drei der vier Raman-Linien, die für das von ihnen postulierte, tetraedrische $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ -Ion zu erwarten sind. Dieses Ergebnis entspricht jedoch ebenso gut einer quadratisch planaren Struktur; FORDYCE und BAUM² beobachteten gleichfalls nur drei Raman-Linien, von denen sie eine sehr breite zwei Normalschwingungen zuordneten.

Im Rahmen unserer elektrochemischen Untersuchungen schien es somit sinnvoll, nachdem ATR- und Laser-Raman-Spektroskopie verfügbar wurden, das Strukturproblem erneut aufzugreifen. Es sollten daher die Raman-Spektren von verschiedenen konzentrierten wäßrigen, alkalischen Zinkatlösungen untersucht werden sowie auch deren ATR-Spektren im FIR. Zu Vergleichszwecken waren ferner die IR- und Raman-Spektren bekannter kristalliner Hydroxozinkate und -cadmate aufzunehmen.

Experimentelles

ZnO p.a. wurde in siedenden, stickstoffgesättigten, aus NaOH p.a. dargestellten Laugen verschiedener Konzentration unter N_2 -Schutz gelöst. Die Konzentrationen sind im folgenden für NaOH und Zn^{2+} in Molaritäten (für letzteres genauer in g-Ionen) angegeben.

Der durch Feststoffteilchen (d.h. eventuelle Spuren eines Carbonatniederschlags) hervorgerufene Streulichtanteil der Laugen wurde mittels Druckfiltration über Sartorius-Spezial-Membranfilter aus PVC (Porenweite $0,45 \mu$) bei 1,5 atm N_2 beseitigt.

Die bekannte Neigung von Zinkatlösungen zur Übersättigung wurde bei der Darstellung von hochkonzentrierten alkalischen Lösungen durch anodische Oxydation von Zink ausgenützt. Als Diaphragma zwischen Kathode und Anode diente ein mit einem Copolymerisat

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. P. FRITZ, Anorgan.-chem. Laboratorium d. T.H. München, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

¹ G. H. NEWMAN u. G. E. BLOMGREN, J. chem. Physics **43**, 2744 [1965].

² J. S. FORDYCE u. R. L. BAUM, J. chem. Physics **43**, 843 [1965].

³ E. R. LIPPINCOTT, J. A. PSELLOS u. M. C. TOBIN, J. chem. Physics **20**, 536 [1952].

⁴ N. A. HAMPSON, G. A. HERDMANN u. R. TAYLOR, J. electroanal. Chem. [Amsterdam] **25**, 9 [1970].

⁵ R. D. ARMSTRONG u. G. M. BULMAN, J. electroanal. Chem. [Amsterdam] **25**, 121 [1970].

⁶ H. GERISCHER, Z. physik. Chem. [Leipzig] **202**, 302 [1953].

⁷ J. P. G. FARR u. N. A. HAMPSON, J. electroanal. Chem. [Amsterdam] **18**, 407 [1968].

⁸ J. P. G. FARR u. N. A. HAMPSON, Trans. Faraday Soc. **62**, 3493 [1966].

⁹ J. P. G. FARR u. N. A. HAMPSON, J. electroanal. Chem. [Amsterdam] **13**, 433 [1967].

aus Divinylbenzol und Maleinsäure getränktes Asbestpapier von 0,3 mm Dicke, als Kathode ein Kupferdraht. So ließ sich der Zinkgehalt der Lösungen um etwa ein Drittel des normalerweise durch Auflösen von ZnO erreichbaren erhöhen. Die Darstellung der kristallinen Tri-, Tetra- und Hexahydroxozinkate erfolgte nach l. c.^{10, 11} durch Einbringen von ZnO in reine NaOH oder in eine Lösung von $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ in NaOH. Die Tetra- bzw. Hexahydroxocadmate wurden durch Einbringen von $\text{Cd}(\text{OOCCH}_3)_2$ in eine konzentrierte Lösung von $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Si}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ in NaOH dargestellt¹¹. Da die kristallinen Substanzen zum Teil außerordentlich CO_2 - und H_2O -empfindlich sind, mußte stets unter getrocknetem Stickstoff gearbeitet werden.

Die IR-Spektren der kristallinen Substanzen wurden im Bereich von 670 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Modell 21 und zwischen 33 cm^{-1} und 700 cm^{-1} mit einem Gitterspektrometer IR-11 der Firma Beckman Instruments aufgenommen. Im kurzwelligen Bereich wurden die Substanzen als KBr-Preßlinge und im langwelligen Bereich mit Nujol angerieben vermessen. Die Intensitäten sind geschätzt und wie üblich angegeben. Die ATR-Spektren im fernen Infrarot wurden mit einer kommerziellen Einheit der Firma RIIC mit KRS-5-Kristall und sechsfacher Reflexion aufgenommen.

Na[Zn(OH) ₃] IR Raman		Na[Zn(OH) ₃] · 3H ₂ O IR Raman	
3378 vs		3378 vs, br	
2958 s		2958 vs, br	
2463 vw		2300 vw	
1766 vw			
1650 w		1669 m	
1483 vs		1483 s, sh	
1453 vs		1460 vs	
1410 s		1412 w	
1069 vw			
901 w			
865 vs		865 m	
687 w			
638 vw		640 s	
623 vw			
576 ms		560 w	
508 w, sh			
	465 (3)		460 (1)
450 vs	440 (1)	440 vs	450 (1)
390 w	400 (1)	400 vs	400 (1)
	370 (1)		
	355 (4)		360 (2)
355 s	300 (1)	300 w	300 (1)
295 s	280 (1)		
	240 (1)	260 m	
268 s			
212 s			
182 s		198 vs, br	
149 ms	160 (1)	165 m	
133 w		96 vw	
115 ms		74 vw	
73 vw		66 vw	

Tab. 1. IR- und Raman-Spektren der untersuchten kristallinen Trihydroxozinkate.

Die Raman-Spektren der kristallinen Verbindungen wie der Hydroxozinkat-Lösungen wurden mit einem Spectraphysics He/Ne-Laser Mod. 125 angeregt und mit einem Raman-Spektrometer PH 1 der Firma Coderg von 200 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} aufgenommen. Der Meßfehler sollte jeweils maximal $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ betragen. Die für die polykristallinen Proben beobachteten Spektren sind in den Tabn. 1–4 zusammengefaßt.

Diskussion

Bei der Betrachtung der spektralen, symmetriebedingten Resultate ist es zweckmäßig, zwischen den Normalschwingungen des jeweiligen vollständigen Komplexions, $[\text{M}(\text{OH})_n]^{2-n}$ oder $[\text{M}(\text{OH})_{\text{aq}}]^{2-n}$, und denen der innersten Koordinationssphäre, $[\text{MO}_n]$, zu unterscheiden. Die wesentlichen Aussagen zur Koordinationsform sind aus diesen Gerüstfrequenzen zu erwarten, die sämtlich unterhalb ca. 500 cm^{-1} auftreten. Im folgenden werden daher vor allem die langwelligen Raman-Linien bzw. IR-Banden diskutiert, wenn die Symmetrie des betreffenden Komplexes festzulegen ist.

1. Raman-Spektrum des in H_2O gelösten NaOH

Für reine, wäßrige NaOH ergibt sich zwischen 1 M und 19 M das folgende Raman-Spektrum (Mittelwerte der Frequenzen in cm^{-1}): 175 (2)p, 300 (3)p, 1650 (1)dp, 3200 (2)p, 3400 (1)dp und 3600 (1)p.

Bei allen untersuchten Normalitäten wird somit die von Fordyce und Lippincott bei etwa 250 bis 350 cm^{-1} beschriebene breite Linie gefunden. Sie ist polarisiert und muß daher und wegen ihrer Lage den langwelligen, totalsymmetrischen Streckschwingungen von H-Brücken $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ zugeordnet werden. Mit sinkender Konzentration an NaOH verschiebt sich das Maximum dieser ν_o von 314 cm^{-1} bei 19 M NaOH nach 260 cm^{-1} für 1 M NaOH und die Intensität nimmt ab. Es liegt also eine für H-Brückensysteme typische Konzentrationsabhängigkeit vor¹². Auch die große Halbwertsbreite der Raman-Linie bestätigt diese Zuordnung. Wegen der Überlagerung mit zwei Raman-aktiven H_2O -Normalschwingungen ($\nu_1 = 3219$ und $\nu_3 = 3445 \text{ cm}^{-1}$) kann im Bereich von 3000 bis 4000 cm^{-1} ein parallel laufendes Anwachsen der $\nu_s(\text{O}-\text{H})$ nicht gesichert beobachtet werden. Die Linie bei 3600

¹⁰ R. SCHOLDER, Z. anorg. u. allgem. Chem. **215**, 355 [1933].

¹¹ R. SCHOLDER, Angew. Chem. **46**, 509 [1933].

$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$		$\text{Ba}[\text{Zn}(\text{OH})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		$\text{Ba}[\text{Zn}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Sr}[\text{Zn}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
		3550 vs		3600 ms, sh		3600 vs	
		3450 vs		3460 vs		3550 vs	
		3290 m, sh				3460 w, sh	
3000 vs, br		2950 w, sh		2925 vs, br		2900 vs, br	
2225 m				2300 m, br		2300 w	
2000 m, br						1940 w	
1590 vw		1640 w		1630 w		1612 ms	
1420 vs		1452 m		1447 ms		1452 ms	
1370 w, sh		1395 w, sh		1392 vw		975	
1030		1073		950		948	
876 } s, br		1035 } s, br		892 } s, br		878	
808 }		970 }		778 }		855	
		927 }		638 m		822	
692 vw		810				755	
638 m		638 w					
554 vw		560 w	485 (4)	560 w	485 (5)	526 ms, br	505 (3)
	465 (5)	498 vw			450 (1)		
452 w	450 (1)	461 m	460 (1)	452 s	435 (1)	461 s	460 (2)
421 w	430 (1)	433 m					
	400 (1)	390 w	400 (2)	421 m, sh	400 (1)	412 s	400 (1)
335 m	360 (1)	300	350 (1)		350 (1)		350 (1)
238 vs, br	245 (1)	250 } vs, br	305 (1)			318	
186 m		143 }	250 (1)	245 vs, br	250 (1)	277 } s, br	250 (1)
						240	
						228 m	
				178 w		180 m	
				147 w		124 s	
				140 w			
127 w		105 m, sh		117 w		105 s	
				92 w		95 m, sh	
				81 w			
74 w		74 vw		74 w			

Tab. 2. IR- und Raman-Spektren der untersuchten kristallinen Tetrahydroxozinkate.

cm^{-1} muß einer nur wenig durch H-Brückenbindung beeinflussten $\nu_s(\text{O}-\text{H})$ zugeordnet werden. Sie verschiebt sich wenig, aber gesichert beobachtbar von 3600 cm^{-1} in 19 M NaOH nach 3620 cm^{-1} in 5 M NaOH. Die Raman-Linie bei 175 cm^{-1} ist polarisiert. Da sie sich auch im Spektrum von reinem Wasser findet, wird sie von uns der symmetrischen Streckschwingung der längeren Bindung der H-Brücken zwischen Wassermolekülen zugeschrieben.

2. Spektrum des in NaOH gelösten Zinkat-Ions

Raman-Spektren der wäßrigen NaOH-Lösungen des Zinkat-Ions wurden von allen in Tab. 5 angeführten $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$ -Verhältnissen aufgenommen. Gegenüber der reinen Lauge zeigen sich (im Gegensatz zu den Literaturangaben) vier neue Linien im Bereich der Gerüstschwingungsfrequenzen, entsprechend einer tetraedrischen Symmetrie des Komplexgerüsts.

Tab. 6 gibt diese vier in 15 M NaOH bei $2,78\text{ M Zn}^{2+}$ gefundenen Raman-Linien und ihre Zuordnung nach T_d -Symmetrie wieder.

Die Lage der vier Normalschwingungen des Hydroxokomplexes hängt von der Konzentration der Lauge ab. So verschieben sich beim Übergang von 19 M NaOH/1,52 M Zn^{2+} nach 5 M NaOH/1,1 M Zn^{2+} ν_1 von 480 nach 460 cm^{-1} , ν_3 von 430 nach 410 cm^{-1} und ν_4 von 311 nach 280 cm^{-1} . Diese Verschiebungen können durch Annahme von H-Brückenbindungen zwischen den OH-Gruppen der inneren und äußeren Koordinationssphäre des Zinkkomplexes erklärt werden, ebenso wie die recht großen Halbwertsbreiten von ν_1 und ν_3 von 40 bzw. 60 cm^{-1} .

Da die Interpretation der ATR-Spektren durch die verschiedenen H_2O -Absorptionen erschwert wird, wurden die Spektren von folgenden Lösungen mit größtmöglicher Zink-Konzentration aufgenommen: 5 M NaOH/1,66 M Zn^{2+} ; 8 M NaOH/1,22 M Zn^{2+} , 15 M NaOH/2,78 M Zn^{2+} und 19 M NaOH/1,52 M Zn^{2+} sowie ferner reine 5 M, 8 M und 15 M NaOH. Stets findet sich eine bei reiner NaOH nicht beobachtbare, mittelstarke Absorption bei 410 cm^{-1} , die mit der Raman-Linie bei etwa 430 cm^{-1} koinzidiert.

Sr ₂ [Zn(OH) ₆]		Ba ₂ [Zn(OH) ₆]	
IR	Raman	IR	Raman
3600 vs		3500 vs	
3550 vs, br			
2900 vs		2850 vs, br	
2300 w		2320 w	
1945 w		1820 vw	
1620 w		1680 w	
1445 w		1450 w	
978 } 875 } 822 } 753 }	s, br	996 } 810 }	s, br
638 s		638 ms	
606 s		560 w	
452 s			
418 s	400 (2)	450 w	400 (2)
	375 (1)	384 w	375 (1)
315 sh	320 (1)	318 sh	320 (1)
277 vs, br		270 }	
243 s		236 } s, br	
220 m		139 }	
180 m			
173 w, sh			
130 m			
111 s			
107 s		96 w, br	
75 vw		58 w, br	

Tab. 3. IR- und Raman-Spektren der untersuchten kristallinen Hexahydroxozinkate.

Na ₂ [Cd(OH) ₄]		X ₂ [Cd(OH) ₆] X = Ba, Sr	
IR	Raman	IR	Raman
3580 ms		3550 m, sh	
3500 ms		3370 m, br	
3230 s		2920 m, br	
		2280 vw	
1780 vw		1950 vw	
1600 w		1610 vw	
1430 m		1430 s	
		1040 m	
955 ms		965 ms	
918 w		910 sh, vw	
882 vw		895 ms	
830 }		880 m	
710 }	s, br	712 w	
683 }		640 m	
638 }		628 m	
560 w, sh		598 w, sh	
			570 (2)
		550 m	
		526 m	
		487 m	
452 w, sh		427 vw	
401 s, sh	385 (2)	400 vw	375 (1)
292 vs, br	310 (1)	330 m	320 (1)
235 w, sh	240 (1)	258 vs, br	
180 vw		186 m	
163 m	160 (1)	146 w	
148 w			
127 w		130 w	
		113 w	
116 w		98 vw	
73 vw		73 vw	

Tab. 4. IR- und Raman-Spektren der untersuchten kristallinen Hydroxocadmäte.

aktiven ν_1 des $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ -Ions gegen die relative Zink-Konzentration, d. h. gegen das Verhältnis der tatsächlichen gegen die in der betreffenden NaOH-Lösung maximal erreichbaren Zn^{2+} -Konzentration, aufgetragen, vgl. Abb. 1.

Abb. 1. Intensitätsvergleich der ν_1 bei verschiedenen $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$ -Verhältnissen (Zn_0^{2+} : maximal erreichbare $[\text{Zn}^{2+}]$).Tab. 5. Untersuchte $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$ -Verhältnisse in wäßriger Lösung.

NaOH [M]		Zn^{2+} [M]		
5	1,66	1,1	0,8	0,5
8	1,22	0,92	0,58	0,1
15	2,78	1,4	1,12	0,5
19	1,52	1,3	0,95	0,65

Tab. 6. Raman-Spektrum einer 15 M NaOH/2,78 M Zn^{2+} -Lösung und Frequenzzuordnung nach T_d -Symmetrie des $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

477 cm ⁻¹ (p)	$\nu_1 (A_1), \omega (\text{Zn-O})$
230 cm ⁻¹ (dp)	$\nu_2 (E), \Delta (\text{ZnO}_4)$
426 cm ⁻¹ (dp)	$\nu_3 (F_2), \omega (\text{Zn-O})$
311 cm ⁻¹ (dp)	$\nu_4 (F_2), \Delta (\text{ZnO}_4)$

Die Existenz weiterer Komplexe außer dem $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ bei höheren NaOH-Konzentrationen müßte sich am besten an den totalsymmetrischen ZnO_n -Schwingungen erkennen lassen, und zwar sollte sich zumindest eine Intensitätsänderung ergeben. Es wurde daher die Maximalintensität der Raman-

Bei allen betrachteten Raman-Linien sind die Halbwertsbreiten konstant, so daß die Verwendung der Maximalintensitäten als gute Näherung statthaft

ist. Die unterschiedlichen Steigungen der Kurven sind auf die verschiedenen, durch Auflösen von ZnO erreichbaren Maximalkonzentrationen an Zn^{2+} in den verschieden konzentrierten NaOH-Lösungen zurückzuführen. Wie man sieht, ist erst in 19 M NaOH der Zusammenhang von $I_{\max}$ mit $[\text{Zn}^{2+}]$ nicht mehr linear, so daß man auf das Vorhandensein noch anderer Koordinationsformen außer $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ schließen muß.

3. Spektren der kristallinen Trihydroxozinkate

Nach einer Röntgenstrukturanalyse von v. SCHNERING¹³ ist das Zn(II) im Trihydroxozinkatkomplex im Gitter trigonal-bipyramidal koordiniert. Je zwei Komplexionen sind im Gitter über zwei *mittelstarke* Wasserstoffbrücken mit einem O—O-Abstand von 2,58 Å verbunden. Bei lokaler D_{3h} -Symmetrie sind für die Gerüstschwingungen sechs Raman-aktive (A_1' , E' , E'') und fünf IR-aktive Schwingungen (A_2'' , E') zu erwarten. Tab. 7 zeigt die Zuordnung der gefundenen Spektren nach D_{3h} .

Na[Zn(OH) ₃]		Na[Zn(OH) ₃] · 3 H ₂ O		Zuordnung und ungefähre Schwingungsform
Raman	IR	Raman	IR	
465	—	460	—	$\nu_1(A_1')$, ω
355	—	350	—	$\nu_2(A_1')$, ω
440	450	450	440	$\nu_5(E')$, ω
400	390	400	400	$\nu_6(E')$, Δ
300	295	300	300	$\nu_7(E')$, Γ
370	—	(360)	—	$\nu_8(E'')$, Γ

Tab. 7. Zuordnung der Gerüstschwingungen des kristallinen Trihydroxozinkat-Ions [in cm^{-1}].

Im Bereich von 1600 bis 3700 cm^{-1} finden sich bei den Trihydroxozinkaten und bei allen im folgenden diskutierten Hydroxokomplexen starke und

sehr breite Absorptionsbanden. Wie auch bei den einfachen Hydroxiden¹⁴ beobachtet man mehrere Absorptionen, die auf kaum beeinflusste OH-Gruppen, z. B. im $\text{Ba}[\text{Zn}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$: $\nu(\text{O}-\text{H}) = 3600 \text{ cm}^{-1}$, oder mittelstarke H-Brücken hinweisen, z. B. im $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$: $\nu(\text{O}-\text{H}) = 2958 \text{ cm}^{-1}$.

Da in diesen Bereich auch die OH-Valenzschwingungen des zum Teil vorhandenen Kristallwassers fallen (3000–3500 cm^{-1}), wird eine Zuordnung der einzelnen Absorptionen ohne genaue Kenntnis der genauen Protonenlagen im Gitter sehr erschwert. Schwingungskopplung und der bei starken Wasserstoffbrückenbindungen auftretende Tunnelprozeß des Protons in einem Potential mit Doppelminimum führen zur weiteren Komplizierung des Spektrums. Ein ähnliches Bild ergibt sich zwangsläufig im Bereich der OH-Deformationsschwingungen (ca. 500–1700 cm^{-1}). Nach anderen Erfahrungen^{12, 14–16} können die breiten und starken Absorptionen, die ihr Maximum im Bereich von 800–900 cm^{-1} besitzen, der τ von Wasserstoffbrücken zugeordnet werden. Die Frequenzen bei 1450 cm^{-1} ordnen wir der ebenen Schwingung der OH-Liganden des D_{3h} -Zinkkomplexes zu.

Im fernen Infrarot sind neben den Schwingungen des Zinkkomplexes Librationsschwingungen des Kristallwassers (300–500 cm^{-1}) und die symmetrischen Streck- und Deformationsschwingungen der Wasserstoffbrücken um etwa 250 cm^{-1} zu erwarten. Ferner treten unterhalb 150 cm^{-1} erwartungsgemäß Gitterschwingungen auf.

4. Spektren der kristallinen Tetrahydroxozinkate

Das in stark alkalischer Lösung tetraedrische $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ -Ion liegt dem Schwingungsspektrum nach auch im kristallinen Tetrahydroxozinkat(II) tetraedrisch vor. Die intensive Raman-Linie liegt

$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$		$\text{Ba}[\text{Zn}(\text{OH})_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$		$\text{Ba}[\text{Zn}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Sr}[\text{Zn}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$		Zuordnung und ungefähre Schwingungsform
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
465	—	485	—	485	—	505	—	$\nu_1(A_1)$,
360	—	350	—	350	—	350	—	$\nu_2(E)$,
450 }	452	460	461	450 }	452	460	461	$\nu_3(F_2)$,
430 }				435 }				
400	421	420	433	400	421	400	412	$\nu_4(F_2)$,

Tab. 8. Zuordnung der Gerüstschwingungen von kristallinen Tetrahydroxozinkaten [in cm^{-1}].

¹² G. C. PIMENTEL u. A. L. MCCALLAN, The Hydrogen Bond, W. H. Freeman and Co., London 1960.

¹³ H. G. v. SCHNERING, Naturwissenschaften **48**, 665 [1961].

¹⁴ E. SCHWARZMANN, Z. Naturforsch. **24b**, 1104 [1969].

¹⁵ H. D. LUTZ, R. HEIDER u. R. A. BECKER, Z. Naturforsch. **24b**, 1657 [1969].

¹⁶ K. VENKATESWARLU, Z. physik. Chem. [Leipzig] **212**, 145 [1959].

je nach dem eingesetzten Kation zwischen 465 und 505 cm^{-1} und wird, da sie im IR-Spektrum nicht auftritt, der totalsymmetrischen Schwingung des tetraedrischen Komplexes zugeordnet. Die übrigen Raman- und IR-aktiven Schwingungen lassen sich ebenfalls zwanglos zuordnen (s. Tab. 8).

Auffällig ist die Abhängigkeit der Lage der $\nu_1(A_1)$ vom Kation: $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$: 465; $\text{Ba}[\text{Zn}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\cdot 5 \text{H}_2\text{O}$: 485; $\text{Sr}[\text{Zn}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$: 505 cm^{-1} . Das heißt, daß sich im Kristallgitter unterschiedlich starke Wasserstoffbrücken ausbilden.

5. Spektren der kristallinen Hexahydroxozinkate

Nach den erhaltenen Spektren im langwelligen Bereich kommt dem $[\text{ZnO}_6]$ -System, d. h. der ersten Koordinationssphäre des Hexahydroxozinkat(II)-Ions, eindeutig O_h -Symmetrie zu. Die zu erwartenden zwei IR-Absorptionen und drei Raman-Linien sind in Tab. 9 zugeordnet. Das jeweilige Kation hat keinen merklichen Einfluß auf die Lagen der Raman-Linien.

$\text{Ba}[\text{Zn}(\text{OH})_6]$		$\text{Sr}[\text{Zn}(\text{OH})_6]$		Zuordnung und ungefähre Schwingungsform
Raman	IR	Raman	IR	
400	—	400	—	$\nu_1(A_{1g})$, $\omega(\text{Zn-O})$
375	—	375	—	$\nu_2(E_g)$, $\omega(\text{Zn-O})$
—	418	—	384	$\nu_3(F_{1u})$, $\omega(\text{Zn-O})$
—	277	—	270	$\nu_4(F_{1u})$, $\Delta(\text{ZnO}_6)$
320	—	320	—	$\nu_5(F_{2g})$, $\Delta(\text{ZnO}_6)$

Tab. 9. Zuordnung der Gerüstschwingungen der kristallinen Hexahydroxozinkate [in cm^{-1}].

Bei Betrachtung des vollständigen IR-Spektrums des $[\text{Zn}(\text{OH})_6]^{4-}$ -Ions erkennt man, daß eine niedrigere Symmetrie vorliegen muß, da wesentlich mehr $\nu(\text{O-H})$ und $\delta(\text{O-H})$ beobachtet werden, als für eine gestreckte Zn-O-H -Anordnung zu erwarten wären. Selbst bei Vernachlässigung der Torsion der OH-Gruppen ist eine Unterscheidung zwischen den plausiblen Alternativen D_{3d} und D_{2d} nicht ohne weiteres möglich, da infolge der großen Bandbreiten, den unter 3. und oben angeführten Gründen Zuordnungen nicht exakt durchzuführen sind.

6. Spektren von kristallinem Natriumtetrahydroxocadmat und Hexahydroxocadmat

Cadmium tritt in seinen Komplexen bevorzugt 6-fach koordiniert auf. Nach dem IR- und Raman-

Spektrum liegt sicher kubische Symmetrie vor, doch kann wegen des Nichterscheinens einer kurzwelligen $\omega(\text{Cd-O})$ keine sichere Aussage über die Struktur des Tetrahydroxocadmates gemacht werden. Die spektralen Abzählregeln für T_d -Symmetrie stimmen mit der Beobachtung überein.

Raman-aktive Schwingungen werden bei 385 und 310 cm^{-1} (ν_1 und ν_2), IR-aktive Schwingungen bei 452 und 401 cm^{-1} (ν_3 und ν_4) gefunden. Im Bereich der OH-Valenz- und Deformationsschwingungen treten wieder die von den Hydroxozinkaten her bekannten starken und breiten Absorptionsbanden auf. Oberhalb 3000 cm^{-1} erscheinen drei Absorptionen, die auf unbeeinflusste wie auch in starken Wasserstoffbrücken gebundene OH-Gruppen schließen lassen.

Infolge des hohen Streulichtanteils kann im Raman-Spektrum des Hexahydroxocadmates nur eine Linie ν_1 bei 570 cm^{-1} sicher erkannt werden. Die anderen beiden Linien, bei 375 und 320 cm^{-1} , sind in ihrer Lage unsicher. Im IR-Spektrum werden die Absorptionen bei 487 und 330 cm^{-1} den ν_3 und ν_4 des $[\text{Cd}(\text{OH})_6]^{4-}$ -Ions, entsprechend der Symmetrie O_h für die $[\text{CdO}_6]$ -Einheit zugeordnet. Ein Vergleich der Raman-Spektren des $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$ und des $[\text{Cd}(\text{OH})_6]^{4-}$ -Ions zeigt, daß die ν_1 um etwa 200 cm^{-1} verschoben ist. Zusammen mit der gegenüber dem IR-Spektrum des $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$ -Ions beobachteten starken Verbreiterung und langwelligen Verschiebung der $\nu_s(\text{O-H})$ des $[\text{Cd}(\text{OH})_6]^{4-}$ -Ions deutet dies auf wesentlich stärkere Bindungen der H-Atome zu Nachbarn im $[\text{Cd}(\text{OH})_6]^{4-}$ -Ion hin. Nach den vorliegenden Spektren besitzen $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$ und $[\text{Cd}(\text{OH})_6]^{4-}$ T_d - bzw. O_h -Symmetrie.

7. Vergleich der Spektren der kristallinen Hydroxozinkate und der alkalischen Lösungen des ZnO

Die Interpretation der Raman-Spektren der alkalischen Lösungen von ZnO ergibt, daß in allen untersuchten Lösungen das $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ -Ion als Hauptbestandteil vorliegt. Seine Struktur ist tetraedrisch. Ein Einfluß der 2. Koordinationssphäre auf die Schwingungen des Komplexes ist beobachtbar und führt zur Verschiebung und Verbreiterung der Raman-Linien. In 19 M NaOH muß das Vorliegen weiterer Hydroxozinkatkomplexe angenommen werden. Die bekannten kristallinen Hydroxozinkate be-

sitzen folgende allgemeine Formeln:

Ein Vergleich der IR- und Raman-Spektren dieser Substanzen untereinander zeigt, daß H_2O in keinem Fall in der 1. Koordinationssphäre des Zinkates gebunden ist. Um dies zu entscheiden, betrachtet man zweckmäßigerweise die Schwingungsfrequenzen der Rasse A_{1g} des Zinkkomplexes. Innerhalb der Gruppen der Tri-, Tetra- und Hexahydroxozinkate bleibt die Frequenz der $\nu_1(A_{1g})$ jeweils nahezu konstant und neue Raman-Linien treten bei den Kristallwasser enthaltenden Komplexen nicht auf.

Des weiteren besitzen die kristallinen Tetrahydroxozinkate ein ähnliches Raman-Spektrum

wie das gelöste $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2\ominus}$ -Ion, dem nach allem tetraedrische Struktur zukommt. Da ferner bei den kristallinen Hydroxozinkaten kein Hinweis auf direkt an Zink koordiniertes H_2O zu finden war, scheint auch in stark alkalischer Lösung (19 M) eine Koordination von sechs OH-Gruppen pro Zink(II)-Ion plausibler als eine Struktur $[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2\ominus}$. Über einen großen Konzentrationsbereich ist die tetraedrische Koordinationsform für Zink(II) in wäßriger NaOH unverändert, d. h. daß in alkalischen Zink-Zellen auch der Leitungsmechanismus nicht variiert und somit die Leitfähigkeit linear von der Zn(II)-Konzentration abhängt.

Der Deutschen Forschungsgesellschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, der Stiftung Volkswagenwerk für die Bereitstellung des Raman- und FIR-Spektrometers vielmals.

Zur Reaktion von Jodboranen mit Brom, Schwefel und Dimethylsulfoxid¹

MAX SCHMIDT, FALK RÜDIGER RITTIG und WALTER SIEBERT

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. **25 b**, 1344—1347 [1970]; eingegangen am 24. Juli 1970)

Redox-Reaktionen zwischen Jodboranen einerseits und Brom, Schwefel oder Dimethylsulfoxid andererseits liefern neben elementarem Jod Bromborane, 1.2.4.3.5-Trithiadiborolane, Borsulfine und Boroxine

Im Gegensatz zu den schon lange bekannten und gut untersuchten Substitutions- und Komplexbildungs-Reaktionen sind Redox-Reaktionen an Jodboranen erst in neuester Zeit untersucht worden². Die Anwendung dieses in der Halogenboran-Chemie neuen Reaktionsprinzips eröffnete neue Wege zur Synthese von Bor-Schwefel-, Bor-Selen-, Bor-Sauerstoff- und Bor-Halogen-Verbindungen.

1. Bromborane

Jodborane besitzen hinsichtlich ihrer Lewis-Acidität und leichten Oxydierbarkeit große Ähnlichkeit mit Jodwasserstoff. Dies läßt sich am Beispiel der Oxydation mit Brom sehr einfach demonstrieren:

Nach Gl. (2) können ein, zwei oder drei B—J-Bindungen in einem Molekül in B—Br-Bindungen überführt werden. Im Falle von $\text{R} = n$ -Butyl kommt es dabei jedoch immer zur Spaltung der B—C-Bindung³. Im Gegensatz dazu hält die Aryl-Bor-Bindung wegen der Bindungsverstärkung zwischen B—C durch π -Anteile dem Bromangriff stand⁴. Auf diese Weise kann Dijod-*p*-tolylboran ($\text{R} = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$) in über 80% Ausbeute in das entsprechende Bromboran umgewandelt werden. Ebenso glatt verlaufen die Oxydationen von $\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2$ und BJ_3 mit Brom zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{BBR}_2$, BBR_3 und Jod.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. MAX SCHMIDT, Institut f. Anorg. Chemie d. Univ. Würzburg, D-8700 Würzburg, Röntgenring 11.

¹ IX. Mitt. über Redox-Untersuchungen an Jodboranen; VIII. Mitt.: W. SIEBERT, Angew. Chem. **82**, 699 [1970].

² M. SCHMIDT u. W. SIEBERT, Angew. Chem. **78**, 607 [1966].

³ J. R. JOHNSON, H. R. SNYDER u. M. G. VAN CAMPEN, JR., J. Amer. chem. Soc. **60**, 115 [1938].

⁴ K. NIEDENZU u. J. W. DAWSON, J. org. Chemistry **26**, 1671 [1961].