Zur Kenntnis der Hydroxidhalogenide des Bariums. Kristallstruktur und Schwingungsspektren von $\text{Ba}[\text{O}(\text{H},\text{D})]\text{X} \cdot 2(\text{H},\text{D})_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

Barium Hydroxide Halides. Crystal Structure and Vibrational Spectra of
 $\text{Ba}[\text{O}(\text{H},\text{D})]\text{X} \cdot 2(\text{H},\text{D})_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

Heinz Dieter Lutz*, Thomas Kellersohn und Konrad Beckenkamp

Universität-GH Siegen, Anorganische Chemie I, D-5900 Siegen, FRG

Herrn Prof. Dr. Reginald Gruehn zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **44b**, 928–935 (1989); eingegangen am 6. Februar/7. April 1989

Crystal Structure, Barium Hydroxide Halides, Infrared Spectra, Raman Spectra,
System: $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{--BaX}_2\text{--H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

The quaternary systems $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{--BaCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ and $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{--BaBr}_2\text{--H}_2\text{O}$ were studied with the help of X-ray and neutron diffraction as well as IR, Raman, DTA, and TG methods. The following compounds have been established or confirmed: $\text{Ba}(\text{OH})\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1/2, 2$) and $\text{Ba}(\text{OH})\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1/2, 2$). The crystal structures (of hitherto unknown structure type) of $\text{Ba}(\text{OH})\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ba}(\text{OD})\text{Cl} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ were determined by single crystal X-ray methods and neutron powder diffraction (space group $P4/nmm$, $Z = 2$, 621 unique reflections, $R = 8.8$ and 1.9% , respectively). Whereas the hydroxide ion in this layer structured compound is non-hydrogen bonded, *i. e.* no H-bond donor group, nor it is bound to the Ba^{2+} ions, the water molecules are involved in strong H-bonds to adjacent OH^- ions. The coordination of the barium ions is monocapped tetragonal antiprismatic ($4\text{H}_2\text{O}$ and 5 halide ions). The IR and Raman spectra of $\text{Ba}(\text{OH})\text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) are assigned and discussed in terms of hydrogen bonding, isotopic shifts, and intermolecular coupling of the bands observed. The stretching modes of the OH^- ions (3672 and 3667 cm^{-1} , 95 K) are shifted to higher wavenumbers by about 100 cm^{-1} as compared with those of free OH^- ions.

Einleitung

Hydroxidionen sind sehr starke Wasserstoffbrückenakzeptoren, aber nur relativ schwache Wasserstoffbrücken(H-Atom)-Donorgruppen [1–3]. In festen Hydroxiden findet man daher von wenigen Ausnahmen abgesehen nur folgende Struktur motive: 1. starke Wasserstoffbrücken der Kristallwassermoleküle des Typs $\text{HOH} \cdots \text{OH}^-$ in nahezu allen Hydroxid-Hydraten, 2. relativ schwache H-Brücken der Hydroxidionen des Typs $\text{OH}^- \cdots \text{OH}^-$ in wasserfreien Hydroxiden, wie $\text{Sr}(\text{OH})_2$, und 3. nicht-wasserstoffbrückengebundene Hydroxidionen, d. h. nicht als H-Atom-Donor fungierend, in wasserfreien Hydroxiden, wie $\text{Mg}(\text{OH})_2$, und Hydroxidhydraten, wie $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*oP*16 und *mP*16) [2]. Schwache Wasserstoffbrücken des Typs $\text{OH}^- \cdots \text{OH}_2$ wurden bisher nur bei sehr wenigen Verbindungen, z. B. $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [4], beobachtet. Unabhängig von der Art der Wasserstoffbrücken sind die OH^- -Ionen und Kristallwassermoleküle in Hydroxiden und Hydro-

xidhydraten an die Metallionen koordiniert. Wie schwingungsspektroskopische Untersuchungen gezeigt haben, ist die intraionische OH-Bindung sehr sensitiv nicht nur gegenüber der Stärke der vorhandenen Wasserstoffbrücken, sondern auch gegenüber einer Wechselwirkung mit den koordinierenden Metallionen [5], wie dies insbesondere bei nicht-wasserstoffbrückengebundenen Hydroxidionen beobachtet werden kann.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Strukturchemie von Hydroxiden und Hydroxidhydraten (s. z. B. [2]) haben wir in $\text{Ba}(\text{OH})\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und wahrscheinlich auch in $\text{Ba}(\text{OH})\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Verbindungen gefunden, in denen nicht-wasserstoffbrückengebundene Hydroxidionen vorliegen, die *nicht* an Metallionen koordiniert sind. (Ein weiteres Beispiel dieser Art ist $\text{RbOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6].) Die Stärke der intraionischen Bindung der OH^- -Ionen in diesen Verbindungen im Vergleich zu der freier Hydroxidionen war daher von besonderem Interesse. Hierüber sowie über die Kristallstruktur dieser Hydroxidhalogenide und über weitere Verbindungen des Typs $\text{Ba}(\text{OH})\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) soll in der vorliegenden Arbeit berichtet werden.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. D. Lutz.

In den oben genannten Systemen werden, wie z. T. schon sehr lange bekannt, folgende Verbindungen gebildet: $\text{Ba}(\text{OH})\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7–11], $\text{Ba}(\text{OH})\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7], $\text{Ba}(\text{OH})\text{Cl} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ [7], $\text{Ba}(\text{OH})\text{Br} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ [7], $\text{Ba}(\text{OH})\text{Cl}$ [7, 10] und $\text{Ba}(\text{OH})\text{Br}$ [7]. Diese Verbindungen wurden jedoch bisher abgesehen von Röntgenpulverdaten ($\text{Ba}(\text{OH})\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 2$ und 0 [10]) und thermoanalytischen Untersuchungen [9, 10] nur sehr unvollständig charakterisiert.

Experimentelles

Darstellung von $\text{Ba}(\text{OH})\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}(\text{OH})\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Zu einer nahezu gesättigten Lösung des Bariumhalogenids (z. B. 0,2 mol in 110 bzw. 83 cm³ Wasser) gibt man in der Siedehitze portionsweise $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bis zu einem molaren Verhältnis von 10:1. Die Lösung wird einige Minuten zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und dann bei 40–60 °C kristallisieren lassen. Eine weitgehende Befreiung von der Mutterlauge nach dem Dekantieren ist nur mit Filtrierpapier möglich. Beim Waschen, z. B. mit Ethanol, erfolgt Zersetzung. Wegen der großen Empfindlichkeit gegenüber CO₂ müssen alle Operationen unter Schutzgas erfolgen. Deuterte Präparate können durch entsprechende Kristallisation aus D₂O- bzw. H₂O/D₂O-Gemischen erhalten werden. Polykristalline Präparate werden zweckmäßiger (Vermeidung der Verunreinigung durch Mutterlauge) durch Rückbewässerung der wasserfreien Verbindungen über die Gasphase mit H₂O bzw. D₂O bei Raumtemperatur dargestellt. Die wasserfreien Hydroxidhalogenide erhält man durch Zusammenschmelzen einer äquimolaren Mischung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und BaX_2 (X = Cl, Br) bei 500 °C unter Argon.

Analyse der erhaltenen Präparate

Die Bestimmung des Bariumgehalts erfolgte komplexometrisch, die des Hydroxidgehalts alkalimetrisch, die des Wassergehalts thermogravimetrisch.

Die Aufnahme der *Infrarot-* und *Ramanspektren* erfolgte in Nujol, Fluorolub und KBr mit dem Gitterspektrophotometer Perkin-Elmer 580 (Auflösung <1 cm⁻¹) bzw. mit dem Vielkanaldetektor-Ramanspektrographen Dilor Omars 89 (90°-Anordnung, Argonionenlaser 514,5 nm, Auflösung <3 cm⁻¹), Einzelheiten s. [4, 12]. Die *thermoanalytischen Messungen* wurden im offenen Tiegel im Stickstoffstrom mit dem Thermoanalyzer Linseis L62 sowie der Thermowaage Linseis L81 vorgenommen (Vergleichssubstanz NaCl). Die *Röntgenpulveraufnahmen* ($\text{CuK}\alpha_1$ - und $\text{CrK}\alpha_1$ -Strahlung, innerer Standard α -Quarz) wurden mit den Kameras Guinier IV der Firma Enraf-Nonius und dem Guiniersystem 600 der Firma Huber angefertigt, die Einkristallaufnahmen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) mit einer Präzessionskamera der Firma Enraf-Nonius. Die Gitterkonstanten wurden mit Hilfe des Indizierungsprogramms „ITO“ bzw. aus den Präzessionsaufnahmen bestimmt und auf der Basis von Guinier-Pulverdaten nach einem Verfahren der kleinsten Quadrate „LSUCR“ verfeinert.

Die *Intensitätsbestimmung* der *Röntgenreflexe* des $\text{Ba}(\text{OH})\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,5×0,5×0,01 mm) erfolgte auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Einkristalldiffraktometer mit Graphitmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Die Intensitäten wurden für Lorentz-, Polarisations- und empirisch [13] für Absorptionseffekte korrigiert. Die Strukturen wurden mit Hilfe des Programmsystems SDP [14] nach der Schweratommethode bestimmt und unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome über sukzessive Fouriersynthesen sowie anschließend nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Die *Neutronenbeugungsmessungen* von $\text{Ba}(\text{OD})\text{Cl} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ (s. Abb. 1) wurden am Pulverdiffraktometer SV7 des FRJ2 der Kernforschungsanlage Jülich durchgeführt. Die verwendete Neutronenwellenlänge betrug 109 pm. Die Struktur wurde mit der Profilanpassungsmethode nach Rietveld [15] verfeinert. Die verwendeten Streulängen waren $b(\text{Ba}) =$

Abb. 1. Neutronenpulverdiffraktogramm und Differenzdiagramm ($I_0 - I_c$) von $\text{Ba}(\text{OD})\text{Cl} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$. (Punkte: beobachtete (I_0), durchgezogene Linie: berechnete (I_c) Intensitäten).

$0,525(4) \cdot 10^{-14}$, $b(O) = 0,5803(4) \cdot 10^{-14}$, $b(Cl) = 0,9577(1) \cdot 10^{-14}$ und $b(D) = 0,6671(4) \cdot 10^{-14}$ m [16].

Ergebnisse

Systeme $Ba(OH)_2 - BaX_2 - H_2O$ ($X = Cl, Br$)

Die Existenz der obengenannten in der Literatur beschriebenen Hydroxidhalogenide des Bariums kann in dieser Arbeit bestätigt werden. $Ba(OH)Cl \cdot 2 H_2O$ und $Ba(OH)Br \cdot 2 H_2O$, dünne quadratische Tafeln, kristallisieren nach Präzessionsaufnahmen in der tetragonalen Raumgruppe $P4/nmm-D_{4h}^7$, Nr. 129 ($Z = 2$). Kristalldaten s. Tab. I.

Nach thermoanalytischen Untersuchungen (DTA, DTG) entwässern die isotypen Dihydrate bei etwa 140 °C (Peakmaxima) in einer Stufe zu den wasserfreien Verbindungen. Die Halbdhydrate können entweder durch sehr langsames Entwässern der Dihydrate bei möglichst niederen Temperaturen oder durch Rückbewässerung der wasserfreien Verbindungen erhalten werden.

Die wasserfreien Hydroxidhalogenide, die am besten durch Zusammenschmelzen von $Ba(OH)_2$ und BaX_2 dargestellt werden, sind isotyp. Sie kristallisieren orthorhombisch (Raumgruppe $Pnma$, $Z = 4$) im $Pb(OH)Cl$ (Laurionit)-Typ.

Kristallstrukturen des $Ba(OH)Cl \cdot 2 H_2O$ und $Ba(OD)Cl \cdot 2 D_2O$

Die Struktur des Bariumhydroxidchlorid-Dihydrats wurde anhand von Röntgeneinkristalldaten nach der Schweratommethode bestimmt und auf der Basis von 621 beobachteten ($I \geq 2\sigma_I$) Reflexen bis zu einem R -Wert von 0,088 verfeinert. Die Struktur des $Ba(OD)Cl \cdot 2 D_2O$ wurde anhand von Neutronenpulverdaten mit den Koordinaten der Schweratome als Startparameter bis $R_p = 0,019$ und $R_{wp} = 0,024$ ermittelt. Für weitere Strukturbestimmungsdaten s. Tab. II. Die im letzten Zyklus der Verfeinerung erhaltenen Atomkoordinaten und anisotropen Temperaturparameter sind in Tab. III zusammengestellt*. Die wichtigsten Atomabstände und -winkel enthält Tab. IV.

Bei der Struktur dieses bisher noch nicht beschriebenen Strukturtyps handelt es sich um eine typische Schichtenstruktur (s. Abb. 2) mit der Schichtenfolge $Cl-Ba-OH_2-OH^- - HO^- - H_2O-Ba-Cl$ in $[001]$ -

* Weitere Struktureinheiten können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53681, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

	a [pm]	b [pm]	c [pm]	d_{ro} [g/cm ⁻³]	V [nm ³]	Z
$Ba(OH)Cl \cdot 2 H_2O$	453,33(4)	453,33(4)	1158,3(3)	3,15	0,23804(9)	2
$Ba(OH)Br \cdot 2 H_2O$	459,61(4)	459,61(4)	1182,6(2)	3,59	0,24981(6)	2
$Ba(OH)Cl$	738,97(7)	443,69(8)	914,0(3)	4,21	0,29968(7)	4
$Ba(OH)Br$	759,80(7)	438,76(5)	1030,8(1)	4,53	0,34362(5)	4

Tab. I. Gitterkonstanten, röntgenographische Dichten und Zellvolumina der Bariumhydroxidhalogenide.

	$Ba(OH)Cl \cdot 2 H_2O$	$Ba(OD)Cl \cdot 2 D_2O$
$2\theta_{max}$ [°]	100	87,5
μ [mm ⁻¹]	8,77	—
N_{REFL}	849	—
N_{OBS} ($I \geq 2\sigma_I$)	621	—
R/R_p	0,088	0,019
R_w/R_{wp}	0,154	0,024
Rietveld-Parameter u	—	0,845
v	—	−0,002
w	—	0,058
Asymmetrieparameter	—	0,088
Nullpunkt [°]	—	−0,003

Tab. II. Daten der Strukturbestimmung.

Tab. III. Relative Atomkoordinaten und Temperaturparameter (Standardabweichungen in Klammern) von Ba(OX)Cl·2 X₂O (X = H, D). Die anisotropen Temperaturparameter u_{ij} (angegeben als u_{ij}/10² pm²) sind definiert nach $T = \exp.(-2\pi^2 \sum_{i,j} u_{ij} h_i h_j |\hat{a}_i^*| |\hat{a}_j^*|)$, die isotropen Temperaturparameter B_{iso} (angegeben als B_{iso}/10⁴ pm²) nach $B_{iso} = 4/3 \sum \sum \beta_{ij} a_i a_j$.

Ba(OH)Cl·2 H ₂ O						
Atom	Ba	Cl	O ₁	O ₂		
Punktlage	2c	2c	4f	2c		
x	0,25	0,75	0,75	0,75		
y	0,25	0,75	0,25	0,75		
z	0,1792(2)	0,0933(7)	0,319(2)	0,428(3)		
u ₁₁	0,013(3)	0,019(5)	0,018(5)	0,017(3)		
u ₂₂	0,013(3)	0,019(5)	0,014(5)	0,017(3)		
u ₃₃	0,017(1)	0,020(5)	0,030(2)	0,031(8)		
u ₁₂ =u ₁₃ =u ₂₃	0	0	0	0		
Ba(OD)Cl·2 D ₂ O						
Atom	Ba	Cl	O ₁	O ₂	D ₁	D ₂
Punktlage	2c	2c	4f	2c	8i	2c
x	0,25	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
y	0,25	0,75	0,25	0,75	0,4304(11)	0,75
z	0,1792(2)	0,0934(7)	0,319(2)	0,428(3)	0,3693(4)	0,5058(12)
B _{iso}	1,0(2)	1,9(2)	1,7(2)	3,2(4)	1,5(1)	3,4(4)

Tab. IV. Abstände [pm] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern). Symmetrie-Code: 0 = x,y,z; 1 = x,y-1,z; 2 = x-1,y,z; 3 = x-1,y-1,z; 4 = 1-x,1-y,-z; 5 = y,x,z; 6 = y,x-1,z; 7 = x,y+1,z; 8 = 1-x,1-y,1-z; 9 = x,1/2-y,z; 10 = x,3/2-y,z.

Ba(OH)Cl·2 H ₂ O		Ba(OD)Cl·2 D ₂ O	
Ba ⁰ -Cl ^{0,1,2,3}	335,6(3)	O ₁ ⁰ -D ₁ ^{0,9}	100(1)
Ba ⁰ -Cl ⁴	315,6(8)	D ₁ ⁰ -D ₁ ⁹	164(1)
Ba ⁰ -O ₁ ^{0,2,5,6}	279(1)	D ₁ ⁰ -O ₁ ⁰ -D ₁ ⁹	109(2)
Ba ⁰ -O ₂ ^{0,4,...}	431(2)	D ₁ ⁰ -O ₂ ⁰	160(2)
Ba ⁰ -O ₂ ^{8,...}	455(4)	O ₁ ⁰ -D ₁ ⁰ -O ₂ ⁰	170(2)
Cl ⁴ -Cl ^{0,1,2,3}	386,6(6)	O ₂ ⁰ -D ₂ ⁰	90(4)
O ₁ ⁰ -Cl ^{0,1,...}	346(2)	D ₂ ⁰ -O ₂ ^{8,...}	329,6(9)
Cl ⁰ -O ₂ ⁰	388(4)	D ₂ ⁰ -O ₁ ^{8,...}	304(2)
O ₁ ⁰ -O ₁ ^{5,6,...}	320,6(1)	D ₂ ⁰ -O ₁ ^{0,7,...}	313(2)
O ₂ ⁰ -O ₁ ^{0,...}	260(2)	D ₂ ⁰ -Ba ⁸	365(1)
O ₂ ⁰ -O ₂ ^{8,...}	361(2)	D ₂ ⁰ -D ₂ ^{8,...}	320,8(1)
O ₁ ⁰ -O ₂ ⁰ -O ₁ ⁷	122(2)		

Richtung. Barium (Punktlage 2c) ist verzerrt monocapped-tetragonal antiprismatisch bzw. tricapped-trigonal prismatisch von fünf Chloridionen (Punktlage 2c) sowie 4 Wassersauerstoffatomen (O₁, Punktlage 4f) umgeben (s. Abb. 3). Die symmetrisch gebundenen Wassermoleküle (Lagesymmetrie C_{2v}) bilden starke Wasserstoffbrücken (O₁···O₂-Abstand 260, D₁···O₂-Abstand 160 pm) zu benachbarten Hydroxidionen aus (s. Abb. 2 und 4).

Die Hydroxidionen (O₂, Punktlage 2c) fungieren als Wasserstoffbrückenakzeptoren von vier quadra-

tisch angeordneten Wassermolekülen (s. Abb. 4). Sie sind nicht an die Bariumionen koordiniert (kleinster Ba···OH⁻-Abstand 431 pm) und nicht-wasserstoffbrückegebunden (kleinster O₂···O₂-Abstand

Abb. 2. Schematische Projektion der Kristallstruktur von Ba(OH)Cl·2 H₂O auf die ac-Ebene (O₁ (○): Wassersauerstoffatome, O₂ (●): Sauerstoffatome der Hydroxidionen; in Klammern: relative Atomlage in b-Richtung).

Abb. 3. Koordination der Ba²⁺-Ionen (Röntgendaten, Symmetriecode Tab. IV).

361 pm, kleinster O₂...Cl-Abstand 388 pm). Die OD- und D...O-Abstände siehe Tab. IV.

Abb. 4. Koordination der Hydroxidionen (Neutronenbeugungsdaten, Symmetriecode Tab. IV).

Infrarot- und Ramanspektren

Die Infrarot- und Ramanspektren der Hydroxidhalogenid-Dihydrate zeigen Abb. 5 und 6. Gruppentheoretisch ($\vec{k} = 0$, Basiszellengruppe D_{4h}) sind nach

$$\Gamma = 7A_{1g}(\nu_s, \delta, \nu_{OH^-}, 4T') + 1A_{2g}(R_t) + 3B_{1g}(\nu_s, \delta, T') + 1B_{2g}(R_t) + 9E_g(\nu_{as}, 2R_r\gamma, R_{OH^-}, 5T') + 1A_{1u}(R_t) + 7A_{2u}(\nu_s, \delta, \nu_{OH^-}, 3T') + 1B_{1u}(R_t) + 3B_{2u}(\nu_s, \delta, T') + 9E_u(\nu_{as}, 2R_r\gamma, R_{OH^-}, 4T')$$

Abb. 5. IR-Absorptionsspektren (KBr-Preßlinge, --- 295 K, — 95 K, bei den nicht in Tab. V aufgeführten Schwingungsbanden handelt es sich um Kombinationsschwingungen bzw. Obertöne).

Abb. 6. Ramanspektren von $\text{Ba(OH)Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba(OH)Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (--- 295 K, — 95 K).

je eine Streckschwingung und Libration der OH^- -Ionen IR- und ramanaktiv (Alternativverbot) sowie je eine antisymmetrische Streckschwingung, wagging- und rocking-Libration und je zwei symmetrische Streckschwingungen, Deformationsschwingungen und twisting-Librationen der Kristallwassermoleküle IR- und ramanaktiv. Die Schwingungen der Rassen A_{2g} , A_{1u} , B_{1u} und B_{2u} sind inaktiv. Die Zuordnung der beobachteten Schwingungsmaxima wurde mit Hilfe von Deuterierungsexperimenten sowie von Ramaneinkristallmessungen am $\text{Ba(OH)Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Einzelheiten der Methode s. [17]) vorgenommen (s. Tab. V).

Aufgrund der sehr starken Wasserstoffbrücken der Kristallwassermoleküle sind die Wasserbanden (Streckschwingungen) wie bei anderen Hydroxidhydraten breit, wenig strukturiert und sehr stark zu

kleinen Wellenzahlen verschoben (s. Abb. 5). Die beobachteten Schwingungsfrequenzen korrespondieren gut zu den erhaltenen $\text{O} \cdots \text{O}$ - und $\text{D} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenabständen. Ob wie bei den Hydroxiden des Typs $\text{M(OH)}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Ba}$ und Sr [18] mit ähnlich stark wasserstoffbrückengebundenen H_2O -Molekülen die symmetrische Streckschwingung der Kristallwassermoleküle (im Gegensatz zu den meisten übrigen Hydraten und freien Wassermolekülen) bei höheren Wellenzahlen auftritt als die antisymmetrische Streckschwingung muß durch weitere Ramaneinkristallmessungen geprüft werden.

Die Hydroxidionen zeigen sehr scharfe Banden, deren Frequenzen im Bereich von 3660 cm^{-1} und deren Temperaturabhängigkeit ($d\nu/dT < 0$) [12] erkennen lassen, daß sie keine Wasserstoffbrücken ausbilden, d. h. nicht als Wasserstoffbrücken-Donorgrup-

Ba(OH)Cl · 2 H ₂ O			Ba(OH)Br · 2 H ₂ O			Zuordnung
IR	Raman	ν_H/ν_D^*	IR	Raman	ν_H/ν_D^*	
3672	3672	1,35/1,36	3667	3666	1,35/1,35	$\nu_{OH} (OH^-)$
3000		1,35	3020		1,38	$\nu_{OH} (H_2O)$
2940?			2920?			$\nu_{OH} (HDO)^{**}$
2720		1,34	2700		1,34	$\nu_{OH} (H_2O)$
1645		1,36	1630		1,36	$\delta (H_2O)$
1455			1430			$\delta (HDO)^{**}$
855		1,33	853		1,34	$R_r\gamma (H_2O)$
715			715			$R_r\gamma (HDO)^{**}$
675			678			$R_r (HDO)^{**}$
415	468	1,24/1,29	421	469	1,24/1,29	$R_{r,y} (OH^-)$
293	284	1,12/1,08	280	274	1,08/1,07	T'
(198)	245	1,04	(189)	241	1,03	T'
(106)	211	1,03	(108)	206	1,03	T'
	204	1,00	(86)	195	1,10	T'
	160	1,01		120	1,04	T'
	129	1,01		107	0,97	T'
	119	1,03		101	1,00	T'
	78	1,03		73	1,01	T'

Tab. V. Zuordnung und Isotopenverschiebung (ν_H/ν_D) der Schwingungsbanden (cm^{-1} ; 95 K; Werte in Klammern, Raumtemperatur) (s. Abb. 5 und 6).

* Berechnet unter Zugrundelegung der Peakfrequenzen deuterierter Präparate;

** von Spektren isotonenverdünnter Präparate (5% D₂O).

pen fungieren. Die Schwingungsfrequenzen der Hydroxidionen zeigen im Vergleich zu freien Hydroxidionen ($\nu_{OH^-} = 3555,6 \text{ cm}^{-1}$ [19]) eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen um mehr als 100 cm^{-1} .

Diskussion

Die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind, daß in den isotypen Bariumhydroxidhalogenid-Dihydraten die Hydroxidionen nicht an die Metallionen koordiniert sind und die zugehörigen Schwingungsbanden im Vergleich zu freien Hydroxidionen sehr stark zu größeren Wellenzahlen verschoben sind.

Diese Verschiebung der Schwingungsbanden kann hier nicht wie bei anderen Hydroxiden mit nicht-wasserstoffbrückengebundenen OH^- -Ionen, z. B. $Mg(OH)_2$, durch Bindungswechselwirkung mit den benachbarten Metallionen verursacht werden (s. die Diskussion in [5]). Als mögliche Ursache bleiben nur das Abstoßungspotential des Gitters, die relativ kurzen interionischen $H \cdots H$ -Abstände ($D_2 \cdots D_2 = 320,8 \text{ pm}$) und der Befund, daß die Hydroxidionen in den hier untersuchten Verbindungen als Akzeptorgruppen für sehr starke Wasserstoffbrücken fungieren. Daß die Wirkung als H-Brückenakzeptorgruppe zu einer Verschiebung der Hydroxidbande zu höheren Wellenzahlen führen müsse, wurde zwar schon in [5] und [20] vermutet, ein Beweis hierfür stand jedoch noch aus. Bei Kristallwassermolekülen

bewirkt die Funktion als Wasserstoffbrücken-Akzeptorgruppe eine Verschiebung der zugehörigen Wasserbanden zu kleineren Wellenzahlen (kooperativer Effekt) [3].

Die H/D-Isotopenverschiebung der Streckschwingungen der Kristallwassermoleküle (s. Tab. V) ist wie bei anderen Hydroxidhydraten mit 1,34–1,38 wesentlich größer als bei Hydraten mit ähnlich starken Wasserstoffbrücken, jedoch anderen Wasserstoffbrücken-Akzeptorgruppen als OH^- -Ionen [21]. Man kann daraus schließen, daß OD^- -Ionen stärkere Wasserstoffbrücken-Akzeptoren sind als OH^- -Ionen.

Bei den entarteten Librationen der Kristallwassermoleküle der Rassen E_g und E_u handelt es sich nicht um Schwingungen, bei denen alle Wassermoleküle der Struktur entweder eine rocking- oder eine wagging-Schwingung ausführen, sondern um Schwingungen, bei denen je zwei Wassermoleküle sich im Sinne einer wagging-Libration und die beiden anderen im Sinne einer rocking-Libration bewegen, wie dies durch die tetragonale Symmetrie der Struktur vorgegeben wird. Erst die entkoppelten Schwingungen, z. B. der HDO-Moleküle in isotonenverdünnten Präparaten (s. Tab. V), lassen sich in wagging- und rocking-Librationen trennen. Die Faktorgruppenaufspaltung der beiden E_u - und E_g -Librationen der H_2O -Moleküle in nichtdeutierten Präparaten ist offensichtlich zu klein, um in den Spektren beobachtet zu werden.

Die interionische Kopplung der Librationen der Hydroxidionen ist ungewöhnlich groß. Dies zeigt sich einmal in der sehr großen Faktorgruppenaufspaltung (Rassen E_g und E_u) dieser Schwingungen von mehr als 50 cm^{-1} und in der sehr großen Verschiebung der entsprechenden ungekoppelten Schwingungen, z.B. R_{OD^-} von $\text{Ba}(\text{OH})\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 383 cm^{-1} (5% deuteriertes Präparat) gegenüber 340 cm^{-1} (volldeuteriertes Präparat, alle Werte IR und 95 K). Dies wird offensichtlich von den relativ kurzen lateralen interionischen $\text{H} \cdots \text{H}$ -Abständen

verursacht (s. Abb. 2 und Tab. V). Die interionische Kopplung der Streckschwingungen ($\nu_{\text{OH}}(\text{OH}^-)$) ist dagegen nur klein, d.h. $<5\text{ cm}^{-1}$.

Herrn Prof. Dr. G. Will, Bonn, und Dr. E. Jansen, KFA Jülich, danken wir für die Einräumung von Meßzeit am Neutronenpulverdiffraktometer, Herrn Dr. M. Jung und Herrn Dipl.-Chem. Th. Schmidt für ihre Mithilfe bei einem Teil der Versuche. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die materielle Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] P. A. Giguere, *Rev. Chim. Miner.* **20**, 588 (1983).
[2] W. Buchmeier und H. D. Lutz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **538**, 131 (1986).
[3] H. D. Lutz, *Structure Bonding* **69**, 97 (1988).
[4] H. D. Lutz, J. Henning, H. Jacobs und B. Harbrecht, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **92**, 1557 (1988).
[5] H. D. Lutz, J. Henning und H. Haeuseler, *J. Mol. Struct.* **156**, 143 (1987).
[6] H. Jacobs und A. Scharday, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **565**, 34 (1988).
[7] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Barium, 8. Aufl., Nr. 30, Teil B, Verlag Chemie, Weinheim (1960).
[8] T. G. Akhmetov und G. I. Polyakova, *Zhur. Neorg. Khim.* **17**, 1770 (1972); *Russ. J. Inorg. Chem.* **17**, 918 (1972).
[9] T. V. Mozharova und O. M. Kuznetsova, *Zhur. Neorg. Khim.* **19**, 1940 (1974); *Russ. J. Inorg. Chem.* **19**, 1060 (1974).
[10] O. A. Markova, *Zhur. Fizicheskoi Khim.* **48**, 35 (1975); *Russ. J. Phys. Chem.* **49**, 21 (1975).
[11] T. V. Mozharova und E. N. Pavlyuchenko, *Zhur. Neorg. Khim.* **24**, 2522 (1979); *Russ. J. Inorg. Chem.* **24**, 1401 (1979).
[12] H. D. Lutz, W. Eckers, G. Schneider und H. Haeuseler, *Spectrochim. Acta* **37A**, 561 (1981).
[13] A. C. T. North, D. C. Phillips und F. S. Mathews, *Acta Crystallogr.* **A24**, 351 (1968).
[14] Structure Determination Package (SDP) von B.-A. Frenz & Associates, Inc., College Station, Texas 77840, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Niederlande (1982).
[15] D. B. Wiles, Program for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns, Georgia Institute of Technology (1982).
[16] V. F. Sears, in: K. Sköld und D. L. Price (ed.): *Neutron Scattering Lengths and Cross-Sections*, Neutron Scattering, Methods of Experimental Physics **23A**, 521, Academic Press, New York (1986).
[17] J. Henning, Dissertation, Universität Siegen (1988).
[18] H. D. Lutz, P. Kuske und J. Henning, *J. Mol. Struct.* **176**, 149 (1988).
[19] J. C. Owrutsky, N. H. Rosenbaum, L. M. Tack und R. G. Saykally, *J. Chem. Phys.* **83**, 5338 (1985).
[20] H. D. Lutz, W. Eckers und H. Haeuseler, *J. Mol. Struct.* **80**, 221 (1982).
[21] W. Mikenda, *J. Mol. Struct.* **147**, 1 (1986).