

## Das Gitterschwingungsspektrum des $\text{Sr}(\text{OD})_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$ und $\text{Ba}(\text{OD})_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$

H. D. LUTZ und R. HEIDER<sup>1</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln  
(Z. Naturforsch. **24 a**, 476–477 [1969]; eingegangen am 18. Januar 1969)

Die IR-Absorptionsspektren von  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurden in einer vorhergehenden Arbeit<sup>2</sup> aufgenommen und die Zahl sowie die Symmetriekoordinaten der Gitterschwingungen aus der Faktorgruppe ( $C_{2v}$ ) abgeleitet. Die Zuordnung der Absorptionsmaxima, insbesondere die Unterscheidung zwischen den Translations- und Librationschwingungen der ( $\text{H}_2\text{O}$ )-Moleküle und der ( $\text{OH}$ )-Ionen erfolgte vornehmlich auf Grund des von DUPUIS<sup>3</sup> angegebenen Spektrums des  $\text{Sr}(\text{OD})_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$ .

Die von DUPUIS<sup>3</sup> mitgeteilten Daten über die Strontiumdeuterioxide reichten jedoch für eine weitergehende Analyse der Spektren nicht aus. Um die Zuordnung der Spektren sicherzustellen und die Wechselwirkung der verschiedenen Schwingungen im Gitter aufzuzeigen, haben wir in der vorliegenden Arbeit die Gitterschwingungsspektren des  $\text{Sr}(\text{OD})_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$  und  $\text{Ba}(\text{OD})_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$  sowie von partiell deuterierten Präparaten untersucht.

Die Absorptionsmaxima der Erdalkalideuterioxide sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Aus der Isotopenverschiebung der Schwingungen, also dem  $\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}}$ -Verhältnis folgt, daß entgegen der ursprünglichen Interpretation der Hydroxidspektren<sup>2</sup> das Maximum bei 527 bzw. 546  $\text{cm}^{-1}$  einer  $\text{R}_{\text{OH}}$ -Schwingung zugeordnet werden muß (vgl. Tab. 1).

Die ( $\text{OD}$ )-Valenzschwingung des Kristallwassers ist beim  $\text{Ba}(\text{OD})_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$  gegenüber  $\text{Sr}(\text{OD})_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$  um ca. 20  $\text{cm}^{-1}$  langwellig verschoben. Dies bestätigt den schon aus den Hydroxidspektren vermuteten kürzeren Bindungsabstand der Wasserstoffbrücken in der Bariumverbindung.

Ein Vergleich der *Rotationsschwingungen* von  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{OD})_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Sr}(\text{OD})_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$  zeigt, daß die  $\text{R}_{\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})}$ -Schwingungen und die  $\text{R}_{\text{OH}(\text{OD})}$ -Schwingungen der Symmetrieklasse  $B_2$  (Rotationsachse in der Fläche  $ab$  des Gitters<sup>2,4</sup>) bei den Bariumverbindungen kurzwelliger liegen als bei dem Strontiumhydroxid bzw. -deuterioxid. Außerdem ist die Intensität der  $\text{R}_{\text{OH}(\text{OD})}$ -Schwingungen der Klasse  $B_2$  in den Spektren des  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ba}(\text{OD})_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$  wesentlich größer als bei den entsprechenden Strontiumverbindungen. Die Kraftkonstanten der Librationschwingungen werden also offensichtlich sehr stark von der auf Grund des größeren Ionenradius des Bariums veränderten Packung des Gitters beeinflußt.

| $\text{Sr}(\text{OD})_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$ | $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}}$ | $\text{Ba}(\text{OD})_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$ | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}}$ | Zuordnung  |
|---|---|---------------------------------|---|---|---------------------------------|--|
| 2656 s sp   | 3606 s sp   | 1,36                            | 2637 s sp   | 3581 s sp   | 1,36                            | $\nu_{1\text{OH}}(\text{A}_1, \text{B}_1)$             |
| 2645 s sp   | 3591 s sp   | 1,36                            | 2628 s sp   | 3568 s sp   | 1,36                            | $\nu_{2\text{OH}}(\text{A}_1, \text{B}_1)$             |
| 2590 w sh   | 3492 ww   |                                 | 2570 w sh   | 3520 ww   |                                 | $\nu_{\text{OH}} - \text{T}'_{\text{HOH}}$             |
| 2365 m b  | 3100 s sh   |                                 | 2375 m b  | 3050 s sh   |                                 | $\nu_{\text{HOH}} + \text{T}'_{\text{HOH}}$            |
| 2140 ss b   | 2860 ss bb  | 1,34                            | 2120 ss b   | 2850 ss bb  | 1,34                            | $\nu_{\text{HOH}}(\text{A}_1, \text{B}_1, \text{B}_2)$ |
|   | 2385 m b  |                                 | 1747 m b  |   |                                 | $\delta_{\text{HOH}} + \text{R}_{\text{HOH}}$          |
| 1720 m bb   | 2318 m b  |                                 | 1675 w b  | 2335 m b  |                                 | $\delta_{\text{HOH}} + \text{R}_{\text{HOH}}$          |
|   | 1840 w b  |                                 |   | 1833 w b  |                                 | $\delta_{\text{HOH}} + \text{T}'_{\text{HOH}}$         |
| 1253 s  | 1693 s  | 1,35                            | 1235 s  | 1676 m-s  | 1,36                            | $\delta_{\text{HOH}}(\text{A}_1, \text{B}_1)$          |
| 759 s   | 1025 s  | 1,35                            | 725 s   | 974 s   | 1,34                            | $R_{\text{C}_{\text{HOH}}}(\text{A}_1, \text{B}_1)$    |
| 513 m   | 696 s sh  | 1,36                            | 538 m   | 739 w-m   | 1,37                            | $R_{\text{HOH}}(\text{B}_2)$                           |
|   | 605 s sh  |                                 |   | 610 s sh  |                                 | $R_{\text{HOH}}(\text{B}_2)$                           |
| 436 ss  | 597 ss  | 1,37                            | 432 ss b  | 584 ss-s  | 1,35                            | $\text{R}_{\text{OH}}(\text{A}_1, \text{B}_1)$         |
| 386 s   | 527 s-m   | 1,37                            | 398 s sh  | 546 s-ss  | 1,37                            | $\text{R}_{\text{OH}}(\text{B}_2)$                     |
| 300 sh  | 305 s sh  | 1,02                            | 300 s sh  | 305 s sh  | 1,02                            | $\text{T}'_{\text{OH}}(\text{A}_1, \text{B}_1)$        |
| 280 s sh b  | 272 ss sh   | 0,97                            | 270 s sh  |   | 0,85                            | $\text{T}'_{\text{HOH}}(\text{A}_1, \text{B}_1)$       |
| 250 ss b  |   | 1,02                            | 202 ss b  |   | 1,14                            | $\text{T}'_{\text{OH}}(\text{B}_2)$                    |
|   | 254 ss  |                                 |   | 230 ss bb   |                                 |  |
| 220 sh  |   | 1,15                            | 245 sh  |   | 0,91                            | $\text{T}'_{\text{HOH}}(\text{B}_2)$                   |
| 195 s sh  | 202 m sh  | 1,03                            | 163 s sh b  |   | 0,99                            | $\text{T}'_{\text{Me}}(\text{A}_1, \text{B}_1)$        |
| 136 s   |   | 1,15                            |   | 161 s-m sh  |                                 | $\text{T}'_{\text{HOH}}(\text{A}_1, \text{B}_1)$       |
|   | 157 s   |                                 | 132 s   |   | 1,22                            |  |
| 154 s   |   | 1,02                            |   | 131 s   | 0,99                            | $\text{T}'_{\text{Me}}(\text{A}_1, \text{B}_1)$        |
| 121 m b sh  | 135 sh  | 1,10                            | 111 m sh  | 119 s-m sh  | 1,07                            | $\text{T}'_{\text{OH}}(\text{B}_2)$                    |
| 100,5 m sp  | 102 m sp  | 1,01                            | 76,5 m sp   | 79 m sp   | 1,03                            | $\text{T}'_{\text{Me}}(\text{B}_2)$                    |

ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, ww = sehr schwach, b = breit, sp = scharf, sh = Schulter,  $\nu$  = Valenzschwingung,  $\delta$  = Deformationsschwingung, R = Rotationsschwingung, T' = Translationsschwingung.

Tab. 1. Die IR-Absorptionsmaxima des Strontium- und Bariumdeuterioxids ( $\text{cm}^{-1}$ ).

<sup>1</sup> R. HEIDER, Teil der geplanten Dissertation, Köln 1969.

<sup>2</sup> H. D. LUTZ, Spektrochim. Acta, London **24 A**, 2107 [1968].

<sup>3</sup> TH. DUPUIS, C. R. HEBD, Séances Acad. Sci. **257**, 405 [1963]; Mikrochim. Acta (Wien) **1963**, 976.

<sup>4</sup> H. BÄRNIGHAUSEN u. J. WEIDLEIN, Acta Cryst. **22**, 252 [1967].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Die Translationsschwingungen von  $\text{Sr}(\text{OD})_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$  und  $\text{Ba}(\text{OD})_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$  zeigen nur eine geringe Isotopenverschiebung. Die Zuordnung der Absorptionsmaxima (vgl. Tab. 1) erfolgte neben der Berücksichtigung der Kombinationsschwingungen und der unterschiedlichen Masse von Barium und Strontium unter der Annahme, daß die Schwingungen der Wasserstoffbrücken ( $\text{T}'_{\text{HOH}}$ -Schwingungen)<sup>2</sup> eine im Vergleich zu den übrigen Translationsschwingungen verhältnismäßig große Isotopenverschiebung aufweisen. Darüberhinaus sind die  $\text{T}'_{\text{HOH}}$ -Schwingungen wegen der stärkeren Wasserstoffbindung beim Bariumhydroxid bzw. -deuteroxid gegenüber den Strontiumverbindungen kurzwellig verschoben.

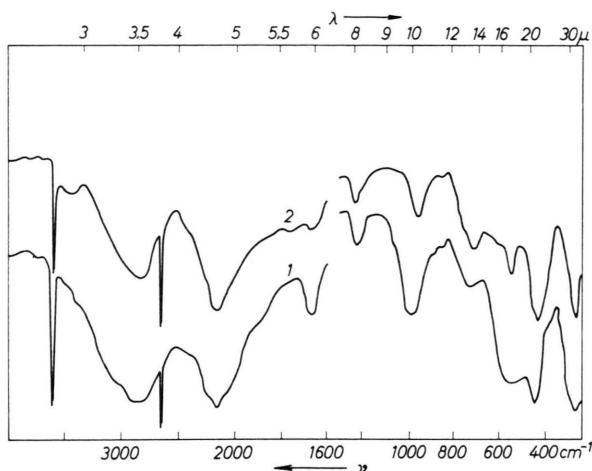


Abb. 1. Die IR-Absorptionsspektren von partiell deuteriertem  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1) und  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2) (KBr, Beckman IR 10).

In den Spektren der *partiell deuterierten Hydroxide* (vgl. Abb. 1) bleibt die Aufspaltung der Valenzschwingung der (OH)- und (OD)-Ionen auch dann erhalten, wenn die Probe nur wenig Hydroxid bzw. Deuteroxid enthält, also mehr oder weniger isolierte (OH)-Ionen in einer (OD)-Ionenumgebung oder umgekehrt vorhanden sind. Daraus ergibt sich, daß die Aufspaltung dieser Schwingung (vgl. Tab. 1) nicht ausschließlich von einer gegenseitigen Wechselwir-

kung im Kristallgitter herröhrt, sondern auch von der kristallographisch verschiedenen Lage der (OH)- bzw. (OD)-Ionen<sup>4</sup> verursacht wird. Das kurzwellige Maximum ( $\nu_{1\text{OH}}$ ) dürfte dabei in erster Linie der nicht an der Wasserstoffbindung mit dem Kristallwasser beteiligten Hydroxid- bzw. Deuteroxidgruppe<sup>2</sup> zukommen.

In den partiell deuterierten Proben sind neben den Schwingungen des  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  auch die des *Deuteriumhydroxids* (HDO) zu erwarten. Während die (OH)- und (OD)-Valenzschwingung des HDO im Bereich der Schwingungen des  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  absorbieren und deshalb nicht gesondert beobachtet werden können, sollte die HDO-Deformationsschwingung bei 1473 bzw. 1455  $\text{cm}^{-1}$  zu finden sein. Wegen der außerordentlich starken Carbonatbande bei 1470  $\text{cm}^{-1}$ , die selbst bei einem sehr geringen Carbonatgehalt noch zu beobachten ist, konnte jedoch das Absorptionsmaximum der  $\delta_{\text{HDO}}$ -Schwingung nicht mit Sicherheit identifiziert werden.

Die (HDO)-*Liberationsschwingungen* der partiell deuterierten Hydroxide sollten unter Zugrundelegung der Trägheitsmomente von  $\text{H}_2\text{O}$ , HDO und  $\text{D}_2\text{O}$  bei 880, 641 und 488  $\text{cm}^{-1}$  (Strontiumverbindung) bzw. 840, 672 und 483  $\text{cm}^{-1}$  (Bariumverbindung) auftreten. Die Absorption der  $R_{\text{cHDO}}$ -Schwingung (960 bzw. 940  $\text{cm}^{-1}$ ) ist jedoch gegenüber dem erwarteten Wert (880 bzw. 840  $\text{cm}^{-1}$ ) erheblich kurzwellig verschoben. Dadurch kommt es zu einer Überlagerung mit der  $R_{\text{cH}_2\text{O}}$ -Schwingung, so daß sich das Maximum der Absorption je nach dem H/D-Verhältnis der Probe zwischen den beiden Grenzwerten ( $R_{\text{cH}_2\text{O}}$  und  $R_{\text{cHDO}}$ ) bewegt. Die beiden langwelligen  $R_{\text{HDO}}$ -Schwingungen werden von den  $R_{\text{OH}}$ - und  $R_{\text{OD}}$ -Schwingungen verdeckt, so daß ihre genaue Lage nicht bestimmt werden kann.

#### Experimentelles

Die Aufnahme der IR-Absorptionsspektren (4000 bis 33  $\text{cm}^{-1}$ ) wurde in Nujol bzw. KBr-Preßlingen mit den Gitterspektrographen Beckman IR 10 und Beckman IR 11 sowie Perkin-Elmer 225 vorgenommen.

Herrn Prof. Dr. F. FEHÉR sind wir für die Überlassung von Institutsmitteln zu großem Dank verpflichtet. Frau Prof. Dr. M. BAUDLER danken wir für die Aufnahmen mit dem Spektrographen Perkin-Elmer 225. — Ferner danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie für materielle Unterstützung.