

IR-SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DES KRISTALLWASSERS IN SYNTHETISCHEN VERBINDUNGEN DER KIESERITGRUPPE, $\text{Me}^{2+}\text{XO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}^{2+} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$; $\text{X} = \text{S, Se}$), MIT EINEM VERGLEICH VON EINKRISTALL- UND PULVERSPEKTREN

WILDNER, M. & BERAN, A.

Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien, Geozentrum, Althanstraße 14, A-1090 Wien.

Im Zuge der Untersuchung von d-d Elektronenübergängen des Co^{2+} -Ions in $\text{CoSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoSeO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Kieserittyp) mittels UV-VIS-NIR-Mikroskop-spektroskopie (WILDNER, 1997), konnten auch die Kombinations- und Oberschwingungen des H_2O -Moleküls bei etwa 4700 cm^{-1} bzw. 6400 cm^{-1} gemessen werden. Die Wellenzahlen dieser Schwingungen liegen deutlich unter den für Hydrate üblicherweise erwarteten Werten von 5200 cm^{-1} bzw. 7100 cm^{-1} . Zur Erfassung der H_2O -Grundschiwingungen wurden daher IR-Absorptionsspektren ($8000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) der Kobaltverbindungen und einiger weiterer Vertreter der Kieseritgruppe an einem Perkin-Elmer 1760X FTIR-Spektrometer gemessen.

Die Messungen erfolgten bisher sowohl an unpräparierten, etwa $100\text{ }\mu\text{m}$ dicken Einkristallplättchen, als auch an gepulverten Proben in Form von KBr-Preßlingen, jeweils unter Verwendung eines Csl-beam-condensors. Von $\text{CoSeO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ wurde weiters eine Vergleichsmessung einer Pulver- \rightarrow Polyöl \leftarrow -Suspension zwischen NaCl-Platten durchgeführt.

Abbildung 1 zeigt als Beispiel das Pulver- und Einkristallspektrum von $\text{CoSeO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Neben der durch zwei Maxima ($3395, 3180\text{ cm}^{-1}$) und zumindest eine Schulter (2965 cm^{-1}) strukturierten Streckschwingung (ν_1, ν_3), können auch die Banden um 4700 cm^{-1} und bei 5050 cm^{-1} (Kombinationsschwingung), sowie die Banden bei 1720 und/oder 1505 cm^{-1} (Knickschwingung ν_2) Schwingungen des Wassermoleküls zugeordnet werden. Der Vergleich von Einkristall- und Pulvermessungen zeigt – abgesehen von der auch in dünnen Einkristallplättchen zu hohen Intensität der H_2O -Streckschwingung – einige signifikante Unterschiede. Besonders auffallend ist in den Pulverspektren das Auftreten der sehr scharfen, intensiven Bande bei 1500 cm^{-1} , die in den Einkristallspektren (mit Ausnahme von $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) gar nicht oder nur andeutungsweise zu erkennen ist. Beide Spektrentypen weisen deutliche Unterschiede zu älteren Literaturdaten auf (OSWALD, 1965).

Bei den bisher untersuchten Vertretern zeigt sich für die einzelnen Bandensysteme ein unterschiedliches Maß an Korrelation mit den Längen der Wasserstoffbrücken, die aus Einkristallstrukturuntersuchungen genau bekannt sind (WILDNER & GIESTER, 1991; GIESTER & WILDNER, 1992). Während diese Korrelation beim Bandensystem der Streckschwingung und – etwas weniger ausgeprägt – bei der niederenergetischen Komponente der Kombinationsschwingung (um $\approx 4700\text{ cm}^{-1}$) etwa den Erwartungen entspricht, treten bei den Banden um $\approx 5050\text{ cm}^{-1}$ und speziell bei 1500 cm^{-1} nur geringe bzw. praktisch keine Verschiebungen auf. Hingegen ist die Bande im Bereich zwi-

schen 1624 cm^{-1} ($\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) und 1852 cm^{-1} ($\text{NiSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) sehr stark negativ mit der Wasserstoffbrückenlänge korreliert. Fraglich ist, ob die Bande bei 1500 cm^{-1} , oder die mit der Brückenlänge variierende, höherenergetische Bande die Knickschwingung ν_2 repräsentiert, oder ob es sich dabei um eine Aufspaltung handelt. OSWALD (1965), der die höherenergetische Bande nicht beobachtete, interpretiert die Bande bei 1500 cm^{-1} als $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$. Dieser Wert liegt aber deutlich unter dem Erwartungswert von etwa 1630 cm^{-1} . Andererseits liegt die in den aktuellen FTIR-Messungen beobachtete höherenergetische Bande in den Co-, Zn- und Ni-Verbindungen wiederum deutlich über diesem Wert.

Die Bandenstrukturierungen und -aufspaltungen stehen im Widerspruch zur C_2 -Symmetrie des Wassermoleküls in den Strukturen des Kieserittyps, die neben den Grundschwingungen keine weiteren Aufspaltungen erwarten läßt. Im Bereich der Streckschwingung liegen die Aufspaltungen der beiden Absorptionsmaxima zwischen 180 cm^{-1} ($\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) und 245 cm^{-1} ($\text{CoSeO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), was eher gegen eine direkte Zuordnung zu ν_1 bzw. ν_3 spricht. Die offenen Fragen sollen durch Deuterierungsversuche geklärt werden.

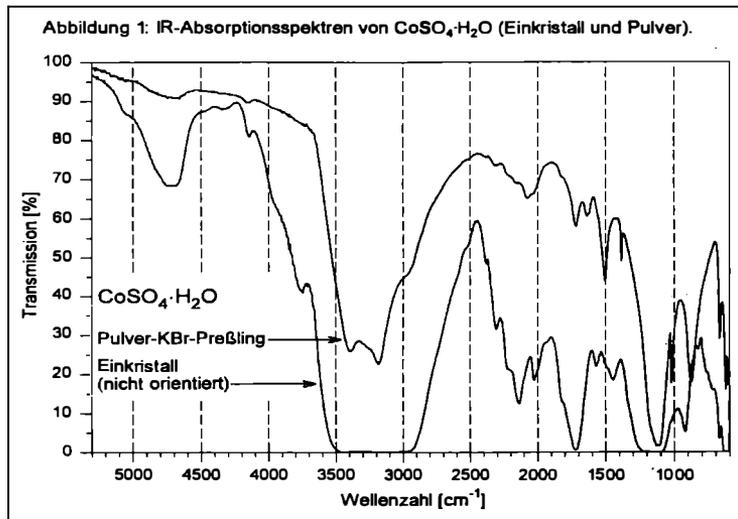


Abb. 1:
IR-Absorptionsspektren von $\text{CoSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Einkristall und Pulver).

- GIESTER, G., WILDNER, M. (1992): The crystal structures of kieserite-type compounds. II. Crystal structures of $\text{Me(II)SeO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Me = Mg, Mn, Co, Ni, Zn). - N. Jb. Mineral. Mh., 135–144.
- OSWALD, H.R. (1965): Über die Bindung der Wassermolekel in den Verbindungen $\text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Me}^{\text{II}}\text{SeO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$: Infrarotspektrographische und kernmagnetische Resonanz-Untersuchungen. - Helvetica Chim. Acta, **48**, 600–608.
- WILDNER, M., GIESTER, G. (1991): The crystal structures of kieserite-type compounds. I. Crystal structures of $\text{Me(II)SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Me = Mn, Fe, Co, Ni, Zn). - N. Jb. Mineral. Mh., 296–306.
- WILDNER, M. (1997): Polarized electronic absorption spectra of Co^{2+} ions in the kieserite-type compounds $\text{CoSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoSeO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. - Phys. Chem. Minerals [im Druck].