

IR-Spektren der Caesium-bis-sulfato-metallate(III)

Über Salze und Doppelsalze der Seltene Erden, 6. Mitt.¹

Nataša Bukovec*, Peter Bukovec und Jože Šiftar

Laboratorium für anorganische Chemie,
Universität Edvard Kardelj, 61001 Ljubljana, Jugoslawien

(Eingegangen 28. Juni 1979. Angenommen 14. September 1979)

*The Salts and Double Salts of Rare Earths, VI:
IR-Spectra of Caesium-bis-sulfato-metallates(III)*

Compounds of the type $CsLn(SO_4)_2$, ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) were prepared at 300 °C. IR spectra were recorded in the range 4,000-250 cm^{-1} and tentatively assigned. The number of observed bands exceeds the predicted number by site symmetry selection rules. Stretching bands show bathochromic shifts whereas the deformations exhibit hypsochromic shifts on going to heavier lanthanides. At the same time there is an increased splitting of these bands in the same direction. All these facts indicate an increased coupling in the layer structure which is in accordance with the lanthanide contraction.

(Keywords: Lanthanides; IR Spectra)

Einleitung

Über die Synthese und Kristallstruktur von $CsPr(SO_4)_2$ wurde vor kurzem berichtet². Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnna$ mit $a = 9,497$ (3), $b = 14,106$ (5), $c = 5,457$ (1) Å und $z = 4$. Praseodym ist mit acht Sauerstoffatomen in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas koordiniert. Die Polyedra sind durch die Sauerstoffatome zu Schichten verknüpft, die parallel zur xz -Ebene verlaufen.

In dieser Arbeit berichten wir über die IR-Spektren der $CsLn(SO_4)_2$, ($Ln = La—Lu$) Reihe.

Experimenteller Teil

Als Ausgangssubstanzen dienten $Cs[Ln(SO_4)_2(H_2O)_3] \cdot H_2O$, ($Ln = La—Lu$), die schon ausführlich beschrieben wurden³. Die Hydrate wurden bei 300 °C entwässert und bei der gleichen Temperatur 14 Tage getempert.

Die IR-Spektren wurden im Bereich von 4,000-250 cm^{-1} mit dem Gerät Perkin-Elmer-Modell 521 in Nujol aufgenommen.

Tabelle 1. Gemessene Wellenzahlen (cm^{-1}), Intensitäten und Zuordnung der Banden für die Caesium-bis-sulfato-metallate (III)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
ν_3 (SO_4)	1270 m	1150 m	1266 m, sh	1182 m, sh	1189 m, sh	1248 m, sh	1245 m	1150 s, sh
	1198 m, sh	1117 vs	1208 m, sh	1145 s, sh	1160 s, sh	1235 m, sh	1226 m	1125 vs
	1118 vs	1077 vs	1175 m	1134 vs, sh	1148 s, sh	1175 m, sh	1198 m, sh	1093 vs
	1097 s, sh		1142 vs	1117 vs	1122 vs	1145 s, sh	1158 s, sh	1080 s, sh
	1069 s, sh		1115 vs	1090 vs	1096 vs	1125 vs	1147 s, sh	1061 m, sh
1050 s, sh					1095 vs	1115 vs	1115 vs	
						1060 s, sh	1087 vs	
							1048 s, sh	
ν_1 (SO_4)	1015 m, sh	983 w, sh	1010 m, sh	1010 m, sh	987 m, sh	987 m	1015 m	1015 m, sh
	972 m	975 w	988 m	982 m, sh	1016 m, sh	975 m	988 m, sh	990 m, sh
ν_4 (SO_4)	665 w, sh	667 w, sh	650 m	645 m	663 w, sh	665 w, sh	667 w, sh	665 w, sh
	637 m	642 m	608 m	598 m	640 m	650 m	645 m	650 m
	596 m	620 w, sh		589 m, sh	615 w, sh	615 m, sh	615 m, sh	616 m, sh
		600 m			598 m	600 m	598 m	600 m
					589 m	570 m	587 m	590 m
ν_2 (SO_4)	475 w, sh	490 vw, sh	500 vw	496 vw	495 vw	500 vw	500 w	490 w
	465 w	476 w	485 w	480 w	480 w	486 w	487 w	456 w
	456 w, sh	455 w	460 w	453 w	452 w	457 w	454 w	447 w
	450 w	448 w, sh	450 w	442 w	440 w	445 w	443 w	

	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ν_3 (SO ₄)	1249 m 1230 m 1150 s, sh 1125 vs 1085 vs 1062 s, sh	1249 m 1233 m 1155 s, sh 1145 s, sh 1125 vs 1090 vs 1065 s, sh	1232 m 1145 s, sh 1118 vs 1085 vs 1055 s, sh	1238 m 1150 s, sh 1138 vs, sh 1133 vs 1090 vs 1060 s, sh	1275 s, sh 1339 s 1163 s, sh 1122 vs 1095 vs 1046 vs 1028 vs, sh	1230 m 1210 m, sh 1165 m, sh 1063 s 1030 s
ν_1 (SO ₄)	1014 m 990 m 980 m	1015 m 990 m 985 m, sh	1015 m, sh 985 m	990 m	995 s	1000 m, sh
ν_4 (SO ₄)	669 w, sh 655 s 618 m, sh 602 s 590 m	672 w, sh 668 m, sh 654 s 618 m 601 s 590 s	675 w, sh 665 m, sh 650 s 604 m, sh 599 s 588 s	673 w, sh 664 m, sh 655 m 616 m, sh 601 s 590 m	675 m, sh 667 m 657 m, sh 637 s 605 s 590 s	730 vw 720 vw 640 m 592 m
ν_2 (SO ₄)	490 w 460 w 448 w	495 w 460 w 450 w	492 m 458 w, sh 440 w	490 w 460 w 450 w	492 m 458 w, sh 440 m	491 w 440 w

Ergebnisse und Diskussion

Die Röntgenpulveraufnahmen der ganzen $CsLn(SO_4)_2$ -Reihe (außer jenen von Thulium, Ytterbium und Lutetium) sind gleich. Die *Guinier*-Daten dieser drei Verbindungen unterscheiden sich ebenfalls. Nach der Faktorgruppenanalyse ist die Gesamtzahl der Freiheitsgrade 144. Im Bereich des Gerätes treten fast ausschließlich die inneren Schwingungen der Sulfationen auf (Tab. 1). Die Korrelation von Punkt-, Lage- und Faktorgruppe (Tab. 2) ist deswegen nur für diese Schwingungen gegeben. Die wahrscheinliche Zuordnung der Banden wurde durch Vergleich mit bekannten Spektren ähnlicher Verbindungen festgestellt^{4, 5}.

Tabelle 2. Korrelationsschema für die inneren Schwingungen von Sulfat-Gruppen

Punktgruppe T_d	Lagegruppe C_1	Faktorgruppe D_{2h}^6 —Pnna
$\nu_1 A_1 (R)$	9 A (IR, R)	Ag (R) $\nu_1, 2 \nu_2, 3 \nu_3, 3 \nu_4$
$\nu_2 E (R)$		$B_{1g} (R) \nu_1, 2 \nu_2, 3 \nu_3, 3 \nu_4$
$\nu_3 F_2 (IR)$		$B_{2g} (R) \nu_1, 2 \nu_2, 3 \nu_3, 3 \nu_4$
$\nu_4 F_2 (IR)$		$B_{3g} (R) \nu_1, 2 \nu_2, 3 \nu_3, 3 \nu_4$
		$A_u \nu_1, 2 \nu_2, 3 \nu_3, 3 \nu_4$
		$B_{1u} (IR) \nu_1, 2 \nu_2, 3 \nu_3, 3 \nu_4$
		$B_{2u} (IR) \nu_1, 2 \nu_2, 3 \nu_3, 3 \nu_4$
		$B_{3u} (IR) \nu_1, 2 \nu_2, 3 \nu_3, 3 \nu_4$

Wie aus dem Korrelationsschema ersichtlich, erlaubt die Lagesymmetrie eine ν_1 -Valenzschwingung, die Faktorgruppe aber drei. Bei den letzten drei Lanthaniden erscheint ein einziges ν_1 -Band, in anderen Fällen aber zwei bis drei. Die Banden der leichteren Lanthaniden treten meistens als Schulter auf, indem die gleichen Schwingungen schwererer Elemente besser voneinander getrennt sind.

Eine ähnliche Situation findet man für die ν_3 -Valenzschwingungen. Die Lagesymmetrie erlaubt drei und die Faktorgruppe neun Banden. Die Zahl der beobachteten Banden ist zwar unterschiedlich, aber in den meisten Fällen stellt man fünf bis sieben Frequenzen fest. Die maximale Zahl von acht Banden wurde bei Gadolinium beobachtet.

Die dreifach entartete ν_4 -Deformationsschwingung von SO_4^{2-} zeigt drei bis sechs Banden. Bei diesen Schwingungen sind die Zunahme und die ausgeprägtere Aufspaltung der Banden vom Lanthan zu Lutetium hin besonders gut sichtbar.

Bei der ν_2 -Deformationsschwingung wurde die nach der Faktorgruppe maximale Zahl der Banden nicht beobachtet. Doch treten bei

allen Lanthaniden (die einzige Ausnahme ist Lu) mehr als zwei Banden auf.

Die Zahl der beobachteten inneren Schwingungen der Sulfat-Gruppe weist deutlich darauf hin, daß man die Faktorgruppenauswahlregeln berücksichtigen muß. Beim Übergang zu schwereren Lanthaniden haben sich die Valenzschwingungen nach höheren und die Deformationsschwingungen nach niedrigeren Frequenzen verschoben. In der gleichen Richtung merkt man auch die ausgeprägtere Spaltung der Banden, was durch die Abnahme der Ionenradien erklärbar ist.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Forschungsgemeinschaft Sloweniens.

Literatur

- ¹ N. Bukovec, P. Bukovec und J. Šiftar, Vest. Slov. Kem. Drus. **26**, 103 (1979).
- ² N. Bukovec, L. Golič, P. Bukovec und J. Šiftar, Mh. Chem. **109**, 1305 (1978).
- ³ N. Bukovec, P. Bukovec, L. Golič und J. Šiftar, Mh. Chem. **108**, 997 (1977).
- ⁴ C. Postmus und J. R. Ferraro, J. Chem. Phys. **48**, 3605 (1968).
- ⁵ J. A. Campbell, D. P. Ryan und L. M. Simpson, Spectrochim. Acta **26 A**, 2351 (1970).