

Auswertemethode bei Bandenüberlagerung einer kritischen Diskussion. Eine Bestätigung ist möglich, wenn sowohl $\Delta^2\mu$ als auch $\Delta^1\mu$ klein ist und die Auswertung von δ' nach Gl. (99) und von γ' nach Gl. (102) zum gleichen Ergebnis führt.

Die von LABHART⁴ nach dieser Methode untersuchten Verbindungen besitzen alle mindestens näherungsweise die Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} . Wenn weiterhin die Veränderungen $\Delta^2\mu$ der Dipolmomente (bei Anregung in eine Bande mit 2m senkrecht zu μ) klein genug sind und auch die von α , $\Delta\alpha$, R und S abhängigen Glieder vernachlässigt werden können, darf die oben dargestellte Methode zur Bandenseparierung verwendet werden. Bei den ausführlich gebrachten experimentellen Beispielen

dürften diese Bedingungen erfüllt sein, so daß die durch die Separierung erhaltenen Banden tatsächlich existieren werden. Allerdings könnte in 1,8-Dichloranthrachinon die Zunahme von δ im Bereich bei $28\,000\text{ cm}^{-1}$ durch das dritte Glied in Gl. (99) verursacht sein, wenn $\Delta^2\mu$ für die Bande bei ca. $30\,000\text{ cm}^{-1}$ (2m senkrecht zu μ) negativ ist. In diesem Falle wäre die Bande bei ca. $29\,000\text{ cm}^{-1}$ (mit 1m parallel zu μ) nur vorgetäuscht. Eine Aussage über das Vorzeichen von $\Delta^2\mu$ ist auf Grund der veröffentlichten Daten aber nicht möglich.

Herrn Prof. G. BRIEGLEB und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Schwingungsspektrum des hexagonalen Lanthanäthylsulfats $\text{La}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

H. P. GESERICH *, K. H. HELLWEGE und G. SCHAACK

Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforschg. **20 a**, 289—296 [1965]; eingegangen am 20. November 1964)

Infrared reflection spectra and RAMAN-spectra of single crystals of $\text{La}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ have been studied between 400 cm^{-1} and 4000 cm^{-1} at 90°K and at 300°K , using polarized radiation. Frequencies and symmetry species of the active vibrational modes ($f=0$) have been determined.

The observed transitions are assigned to internal and external vibrations of the water of crystallization and to internal vibrations of the ethylsulfate ion. The orientation of the water dipoles surrounding the rare earth ion, which cannot be determined by X-ray methods, is derived from the RAMAN-spectra of the crystalline water.

Die Deutung des Absorptionsspektrums eines kristallinen Salzes einer Seltenen Erde (SE) im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich wird häufig erschwert durch das Auftreten von „Schwingungslinien“, die als Kombinationen von elektronischen Übergängen innerhalb der 4f-Schale des SE-Ions und Änderungen des Schwingungszustandes der das SE-Ion umgebenden Hydrathülle oder eines Molekelkomplexes oder des Gitters gedeutet werden müssen. Derartige Schwingungslinien wurden erstmals von JOOS und EWALD¹ erkannt und seither in einer Reihe von Arbeiten anderer Autoren analysiert. Für eine sichere Deutung einer beobachteten Absorptionslinie ist demnach die Kenntnis von Lage und Symmetrie-

typ der Schwingungsterme des Kristalls notwendig. Die vorliegende Arbeit berichtet über die Ergebnisse einer Untersuchung dieser Terme im Lanthanäthylsulfat (vgl. ²) für Werte $f=0$ der Ausbreitungsvektoren der Kristallschwingungen.

Die isomorphe Reihe der hochsymmetrischen Äthylsulfate der SE stellt eine für die Bestimmung der Zustände der dreiwertigen Ionen dieser Elemente sehr wichtige Verbindungsgruppe dar. Die optischen, magnetischen und kalorischen Eigenschaften dieser Salze sind in zahlreichen Arbeiten eingehend untersucht. Die niedrig liegenden Frequenzen der äußeren Gitterschwingungen sind aus den im optischen Absorptionsspektrum des Praseodym-, Neodym- und

* Jetzt Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule Karlsruhe.

¹ G. JOOS u. H. EWALD, Naturwiss. **25**, 636 [1937]. — H. EWALD, Ann. Phys., Lpz. **34**, 209 [1939].

² H. G. HÄFELE, Z. Phys. **148**, 262 [1957].



Erbiumäthylsulfats beobachteten Schwingungsüberlagerungen kürzlich bestimmt worden³. Zusammen mit unseren Ergebnissen sind für dieses Gitter jetzt nahezu alle optisch aktiven Schwingungsfrequenzen für $f = 0$ bekannt.

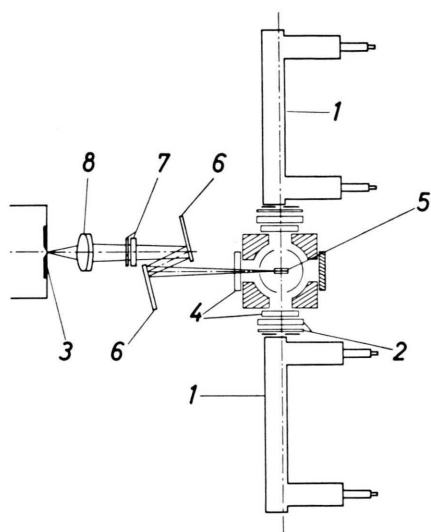


Abb. 1. RAMAN-Apparatur für Einkristalluntersuchungen bei tiefen Temperaturen. 1: Hg-Hochdrucklampe Q 700 der Quarzlampengesellschaft, Hanau, in „end-on“-Stellung. 2: Doppelband-Interferenzfilter für die Erregerlinie $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ und Wärmefilter. 3: Eintrittsspalt des Spektrographen (Steinheil, 3-Prismen-Glas-Spektrograph GH mit „RAMAN“-Optik $D = 45 \text{ \AA/mm}$ bei $\lambda = 5000 \text{ \AA}$). 4: Kryostatenfenster und AHRENS-Prismen bei linear polarisierter Anregung. 5: Probe. 6: Interferenzfilter in Reflexionsstellung bzw. Spiegel. 7: WOLLASTON-Prisma und $\lambda/2$ -Plättchen zur Analyse des Streulichtes. 8: Kondensor.

Experimentelles

Klare, für die RAMAN-Spektroskopie brauchbare Kristalle von etwa 2 cm Größe wurden durch Aufhängen von Kristallkeimen an Nylonfäden in der gesättigten Lösung bei konstanter Temperatur gezüchtet.

Für die Beobachtung des RAMAN-Spektrums wurden zwei Verfahren benützt. Abb. 1 stellt einen Querschnitt durch die Anordnung zur Untersuchung von Einkristallen in polarisiertem Licht dar. Der orientierte und sorgfältig polierte Kristall kann auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgekühlt werden und befindet sich dann im Hochvakuum im Inneren eines Kryostaten. Zur Aufnahme des RAMAN-Spektrums an unorientierten Proben (Pulverspektrum) bei Zimmertemperatur und mit großer Dispersion wurden nach dem Verfahren von BERGMANN und THIMM⁴ ein Glaskölbchen von etwa 1 cm

Durchmesser mit Kristalliten gefüllt und von außen vollständig mit MgO belegt bis auf zwei kleine Öffnungen zum Ein- und Austritt der Strahlung (ULBRICHTSCHE Kugel). Zur Zerlegung des durch die violette Hg-Linie $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ (Brenner: Osram HQA 300; 75 W) erregten Streulichts diente hier ein STEINHEIL-Drei-Prismen-Spektrograph GH mit normaler Optik ($D = 17 \text{ \AA/mm}$ bei $\lambda = 5000 \text{ \AA}$).

Die Anordnung zur Messung der Ultrarot-Reflexionspektren bei 300°K und 90°K mit einem Gerät der Fa. LEITZ ist bereits an anderer Stelle beschrieben⁵. Versuche, das Absorptionsspektrum im ultraroten Spektralbereich zu untersuchen, scheiterten, da selbst die dünnsten durch Schleifen aus dem relativ weichen Kristallmaterial herstellbaren einkristallinen Schichten genügender Größe noch kontinuierliche Absorption zeigten.

Ergebnisse

Die Äthylsulfate der SE kristallisieren nach der Raumgruppe C_{6h}^2 ($P6_3/m$)^{6,7} mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die SE-Ionen haben die Platzsymmetrie C_{3h} , die Äthylsulfat-Ionen die Platzsymmetrie C_s . Für die Kristallwassermolekeln existieren zwei verschiedene Platzsymmetrien, zweimal je drei Molekeln haben die Symmetrie C_s , zweimal je sechs Molekeln die Symmetrie C_1 . Für die erste Gruppe der Symmetrie C_s existieren zwei mögliche Anordnungen der H-Atome, die sich röntgenographisch nicht unterscheiden lassen. Es kann die Ebene dieser Kristallwassermolekeln entweder mit der Spiegelebene zusammenfallen (a) oder senkrecht zu dieser stehen (b). Beide a priori möglichen Strukturen (von denen sich später die Struktur b als die mit unseren Messungen verträgliche erweisen wird) werden in Tab. 1 berücksichtigt, die eine Übersicht über die inneren Schwingungen der einzelnen Komplexe mit der angegebenen Platzsymmetrie und die daraus durch die Resonanzkopplung zwischen homologen Komplexen entstehenden inneren Schwingungen der Elementarzelle gibt.

Insgesamt ergeben sich 156 verschiedene innere Schwingungen der Molekeln in der Elementarzelle, die in Tab. 2 auf die einzelnen Symmetrietyphen der Faktorgruppe C_{6h} verteilt sind. Diese Schwingungen lassen sich bezüglich der horizontalen Spiegelebene (σ_h) unterteilen in symmetrische (A_g, E_{2g}, B_u, E_{1u}) und antisymmetrische (B_g, E_{1g}, A_u, E_{2u}) Bewegungen.

³ E. Y. WONG u. E. H. ERATH, J. Chem. Phys. **39**, 1629 [1963].

⁴ G. BERGMANN u. G. THIMM, Naturwiss. **45**, 359 [1958].

⁵ G. SCHAACK, Phys. kondens. Materie **1**, 245 [1963].

⁶ J. A. A. KETELAAR, Physica **4**, 619 [1937].

⁷ D. R. FITZWATER u. R. E. RUNDLE, Z. Kristallogr. **112**, 362 [1959].

Zahl der Molekeln in der Elementarzelle (E.Z.)	Art	Lage-symmetrie	Schwingungs-typen in der Lagesymmetrie	Zahl der inneren Schwingungen einer Molekel	Schwingungstypen der E.Z., die aus einer Molekel-schwingung mit Lagesymmetrie hervorgehen
6	$C_2H_5SO_4^-$	C_s	A' A''	18 12	$A_g, E_{2g}, B_u, E_{1u};$ $B_g, E_{1g}, A_u, E_{2u};$
6	H_2O	C_s	A' A''	$\begin{array}{c c} a & b \\ \hline 3 & 2 \\ 0 & 1 \end{array}$	$A_g, E_{2g}, B_u, E_{1u};$ $B_g, E_{1g}, A_u, E_{2u};$
12	H_2O	C_1	A	3	$A_g, B_g, E_{1g}, E_{2g},$ $A_u, B_u, E_{1u}, E_{2u}.$

Tab. 1. Zahl und Symmetriotyp der inneren Schwingungen mit Lagesymmetrie und Einheitszellen-Symmetrie im $La(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$.

Symmetrie-typ	Zahl der inneren Schwingungen der Elementarzelle, die zurückgehen auf			optische Aktivität
	$(C_2H_5SO_4)^-$	H_2O (Strukt. a)	H_2O (Strukt. b)	
A_g	18	6	5	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
B_g	12	3	4	inakt.
E_{1g}	12	3	4	$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$
E_{2g}	18	6	5	$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$
A_u	12	3	4	p_z
B_u	18	6	5	inakt.
E_{1u}	18	6	5	(p_x, p_y)
E_{2u}	12	3	4	inakt.

Tab. 2. Zahl, Symmetriotyp und optische Aktivität der inneren Schwingungen einer Elementarzelle von $La(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$. α_{ij} sind die Komponenten des Tensors der Polarisierbarkeit, p_i die Komponenten des Vektors des Übergangsmomentes, Bezeichnungen gemäß ⁸. z-Achse parallel zur optischen Kristallachse.

Zur Kennzeichnung der einzelnen Orientierungsmöglichkeiten eines optisch einachsigen Kristalls in RAMAN-spektroskopischen Experimenten sei ein Koordinatensystem eingeführt, dessen X-Achse der Einfallsrichtung der erregenden Strahlung entgegenweist, dessen Y-Achse in die Richtung der analysierten Streustrahlung zeigt und dessen Z-Achse orthogonal zu den beiden vorgenannten Richtungen steht. Die optische (z-) Achse des Kristalls kann jetzt parallel zu jeder dieser drei Achsen orientiert werden. Tab. 3 gibt Auskunft über die Größe des Intensitätsverhältnisses

$$Q = |\mathcal{E}_X|^2_{\text{Str.}} / |\mathcal{E}_Z|^2_{\text{Str.}}$$

der Streustrahlung (Depolarisationsverhältnis) für die einzelnen RAMAN-aktiven Eigenschwingungen in den drei Orientierungsmöglichkeiten bei unpolarisierter Einstrahlung.

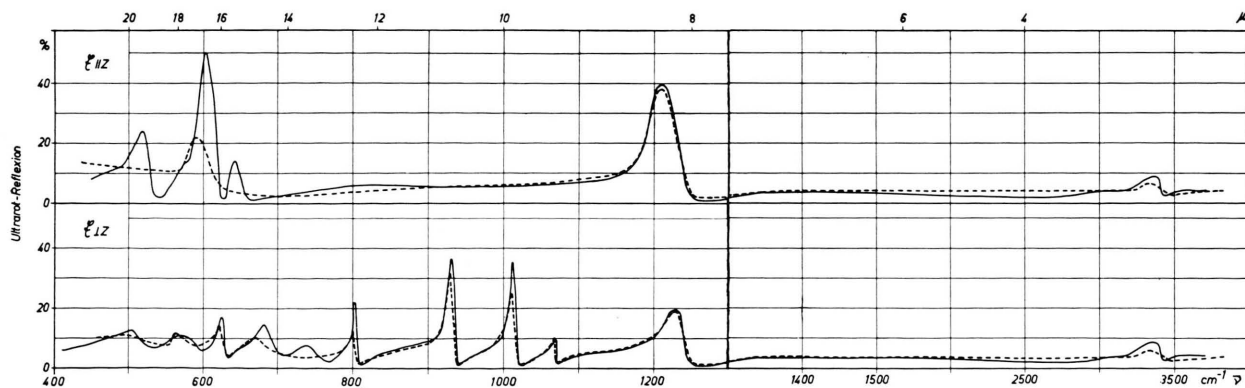


Abb. 2. Ultrareflexionsspektren von $La(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$ -Einkristallen in polarisiertem Licht bei 300 °K (gestrichelt) und 90 °K (durchgezogen). Man beachte die Änderung des Abszissenmaßstabes bei 1500 cm^{-1} .

⁸ E. B. WILSON JR., J. C. DECUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955.

Orien- tie- rung	\mathcal{E} -Vektor der Primär- Strahlg. parallel zu	Symm.- Typen d. Punkt- gruppe C_s C_{6h}	für Streustrahlung wirksame Kom- ponente in X- Z- Richtung		Depolari- sations- verhältnis ρ
$z \parallel Z$	$z, x(y)$	$A' \begin{cases} A_g \\ E_{2g} \end{cases}$	—	$(\alpha_{zz})^2$	0
		$A'' \begin{cases} E_{1g} \end{cases}$	$(\alpha_{xx})^2$	—	∞
$z \parallel X$	x, y	$A' \begin{cases} A_g \\ E_{2g} \end{cases}$	—	$(\alpha_{yz})^2$	1
		$A'' \begin{cases} E_{1g} \end{cases}$	$(\alpha_{yz})^2$	—	0
$z \parallel Y$	$x(y), z$	$A' \begin{cases} A_g \\ E_{2g} \end{cases}$	—	$(\alpha_{xx})^2$	0
		$A'' \begin{cases} E_{1g} \end{cases}$	$(\alpha_{xx})^2$	—	1

Tab. 3. Depolarisationsverhältnisse der RAMAN-aktiven Schwingungen in einem Kristall der Klasse C_{6h} für verschiedene Orientierungsmöglichkeiten.

Die Ergebnisse der RAMAN-spektroskopischen Untersuchungen am Einkristall sind in Tab. 4 eingetragen. Die theoretisch ermittelten Polarisationsverhältnisse sind im Experiment nicht streng erfüllt, da Streuzentren im Kristallmaterial und beim Abkühlen nicht zu vermeidende Sprünge für eine gewisse Depolarisation der Streustrahlung sorgen.

Die bei 300 °K und 90 °K gemessenen Ultrarot-Reflexionsspektren sind in Abb. 2 dargestellt. Der Einfluß sinkender Temperatur macht sich meist in einer Abnahme der Breite der Reflexionsmaxima und

in einer Zunahme ihrer Höhe bemerkbar, entsprechendes gilt für das RAMAN-Spektrum. Besonders deutlich ist dieser Einfluß im Bereich zwischen 800 cm^{-1} und 500 cm^{-1} . Dort liegen, wie schon an anderen Substanzen beobachtet^{5,9}, Pendelschwingungen der Kristallwassermolekeln um ihre Hauptträgheitsachsen, deren Frequenzen durch die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung entscheidend bestimmt wird und die sich als besonders temperatur-empfindlich erweisen.

Die Eigenfrequenzen der ultrarotaktiven Schwingungen sind durch die Frequenz des Maximalwerts der Hauptachsen des Tensors (ϵ''), des Imaginärteils der komplexen Dielektrizitätskonstante

$$(\epsilon) = (\epsilon') - i(\epsilon'')$$

gegeben^{9a}. Diese Größe wurde mittels der KRONIG-KRAMERSschen Relationen elektronisch aus dem gemessenen Reflexionsspektrum berechnet (vgl. 5). Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Tab. 5 aufgenommen, die eine Übersicht über alle beobachteten optisch aktiven Schwingungen und die zugeordneten Symmetriotypen gibt. In der Spalte, die die Werte für 300 °K enthält, sind auch die Ergebnisse der RAMAN-spektroskopischen Messungen an unorientierten Proben mit aufgenommen. Sie sind am Fehlen einer Angabe des Symmetriotyps erkennbar.

Wellenzahl $\bar{\nu}$ cm^{-1}	Intensitätsverhältnisse, geschätzt, für						Symm.-Typ, Schwingung	
	$z \parallel Z$		$z \parallel X$		$z \parallel Y$		symmetrisch	anti-sym.
	$ \mathcal{E}_X ^2_{\text{str.}}$	$ \mathcal{E}_Z ^2_{\text{str.}}$	$ \mathcal{E}_X ^2_{\text{str.}}$	$ \mathcal{E}_Z ^2_{\text{str.}}$	$ \mathcal{E}_X ^2_{\text{str.}}$	$ \mathcal{E}_Z ^2_{\text{str.}}$	zu σ_h	zu σ_h
426			0		0	0		E_{1g}
580			0		00	00		E_{1g}
805		1	2	8	2	7	A_g, E_{2g}	
1009	1	2	1	5	2	3	A_g, E_{2g}	
1070		7	4	10	2	7	$A_g, (E_{2g})$	
1202			1					E_{1g}
1284			1					E_{1g}
1393				0		00	$A_g, (E_{2g})$	
1446	1		3	2	2	2	$(A_g), E_{2g}$	(E_{1g})
2880				0		0	$A_g, (E_{2g})$	
2939	0	4b	2b	8b	1b	5b	$A_g, (E_{2g})$	
2981	3b	5b	8b	5b	3b	4b	A_g, E_{2g}	E_{1g}
3301				0		0	$A_g, (E_{2g})$	
3371	1	2b	4b	3	2b	3b	A_g, E_{2g}	E_{1g}
3430	1b	10b	4b	10b	3b	8b	$A_g, (E_{2g})$	

Tab. 4. Wellenzahlen, Intensitätsverhältnisse und Symmetriotypen der im RAMAN-Effekt am Einkristall bei 90 °K beobachteten Schwingungen. b: breite Linie, () eingeklammerte Symmetriotypen bezeichnen Schwingungen, deren Auftreten im RAMAN-Effekt nicht völlig gesichert ist, da sie nur mit kleiner Intensität beobachtet werden. σ_h =horizontale Spiegelebene (xy -Ebene), Index Str: Streustrahlung.

⁹ H. BOUTIN, G. J. SAFFORD u. H. R. DANNER, J. Chem. Phys. **40**, 2670 [1964].

^{9a} G. SCHAACK, Phys. kondens. Materie **1**, 232 [1963].

$T = 300^\circ\text{K}$			$T = 90^\circ\text{K}$			Zuordnung
$\bar{\nu}$ cm^{-1}	Symmetriotyp	geschätzte Inten- sität d. RAMAN- Linie	$\bar{\nu}$ cm^{-1}	Symmetriotyp	Maximal- wert von ε''	
296						?
357						?
418						} $\nu_2, (\text{SO}_4^{--})$
431			426	E_{1g}		
			490	E_{1u}	0,88	
			503	A_u	0,95	} H_2O
560	E_{1u}	0	566	E_{1u}	0,78	
575	E_{1g}		580	E_{1g}		
579	A_u		592	A_u	1,78	} $\nu_4, (\text{SO}_4^{--})$
616	E_{1u}		620	E_{1u}	1,15	
			637	A_u	0,63	
666	E_{1u}		678	E_{1u}	1,09	} H_2O
			735	E_{1u}	0,74	
799	E_{1u}		802	E_{1u}	1,22	
802	A_g	8	805	A_g, E_{2g}		} $\nu_3, (\text{C}_2\text{H}_6)$
883		0				
923	E_{1u}		925	E_{1u}	2,36	} $\nu_9, (\text{C}_2\text{H}_6)$ (Rock.)
923		0				
972		1				} $\nu_{12}, (\text{C}_2\text{H}_6)$ (Rock.)
1007	A_g, E_{2g}, E_{1u}	5	1007	E_{1u}	1,90	
			1009	$A_g, (E_{2g})$		
1065	E_{1u}		1066	E_{1u}	0,77	} $\nu_1, (\text{SO}_4)$
1069	$A_g, (E_{2g})$	10	1070	$A_g, (E_{2g})$		
1109		0				} $\nu_3, (\text{SO}_4)$
1202	A_u		1202	E_{1g}	2,50	
1203		1	1204	A_u		} $\nu_{11}, (\text{C}_2\text{H}_6)$
1223	E_{1u}		1227	E_{1u}	1,14	
1282		1	1284	E_{1g}		} $\nu_8(\text{CH-Def.})$
1393		0	1393	A_g, E_{2g}		
1445		3	1446	$(A_g), E_{2g}, (E_{1g})$		} $\nu_{50}, \nu_1, (\text{C}_2\text{H}_6)$ $\nu_{10}, (\text{C}_2\text{H}_6)$
1467		1				
2875		0	2880	$A_g, (E_{2g})$		} $\nu_7, (\text{C}_2\text{H}_6)$ (CH-Val.)
2940		8b	2939	$A_g, (E_{2g})$		
2983		8b	2981	$A_g, E_{2g}, (E_{1g})$		} $\nu_1, (3\text{H}_2\text{O});$ $\nu_1, (6\text{H}_2\text{O}) +$ $\nu_3, (3\text{H}_2\text{O});$ $\nu_3, (6\text{H}_2\text{O})$
			3301	$A_g, (E_{2g})$		
			3371	A_g, E_{2g}, E_{1g}		
3430		2sb	3430	$A_g, (E_{2g})$		

Tab. 5. Schwingungsspektrum des $\text{La}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_5 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Die Schätzwerte für die Intensität der RAMAN-Linien sind den Aufnahmen an unorientierten Kristallen bei großer Dispersion entnommen. Die Unsicherheiten der angegebenen Wellenzahlen betragen etwa $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ($\bar{\nu} < 2000 \text{ cm}^{-1}$) und $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ($\bar{\nu} > 2000 \text{ cm}^{-1}$). Die ultrarotspektroskopischen Werte haben, bedingt durch die erforderliche Umrechnung auf ε'' , eine etwas kleinere Genauigkeit. Die Werte für ε'' sind auf $\pm 15\%$ genau.

Bezeichnungen in der letzten Spalte nach ¹⁰. b = breit, sb = sehr breit.

Diskussion

Die Veränderung des Schwingungsspektrums bei sinkender Temperatur ist gering und äußert sich meist in einer geringfügigen Erhöhung der Eigenfrequenzen. Lediglich im Bereich der Schwingungen des Kristallwassers unterhalb 700 cm^{-1} und oberhalb 3000 cm^{-1} tritt bei tiefen Temperaturen eine deutliche Struktur des Spektrums hervor.

Die Resonanzaufspaltung, d. h. die Frequenzdifferenz zwischen solchen Eigenschwingungen der Elementarzelle verschiedenen Symmetrietyps, die aus

derselben Schwingung der Einzelmolekel mit Lage-symmetrie hervorgehen, ist in keinem Falle größer als die Meßunsicherheit. Für den Anteil an der Resonanzaufspaltung, der auf die COULOMBSche Wechselwirkung zwischen den Übergangsdipolmomenten zurückgeführt werden kann, ist dies auf die geringe Größe dieser Momente im Lanthanäthylsulfat zurückzuführen ¹¹.

¹⁰ G. HERZBERG, Infrared and RAMAN Spectra of Polyatomic Molecules, D. van Nostrand Co., 2. Aufl., New York 1945.

¹¹ G. SCHAAK, Z. Physik **176**, 67 [1963].

a) Innere Schwingungen des Kristallwassers

Die röntgenographischen Strukturanalysen^{6,7} haben gezeigt, daß 6 Wassermolekeln der Platzsymmetrie C_1 auf den Ecken eines dreiseitigen Prismas das zentrale Lanthanion umgeben, drei Wassermolekeln der Symmetrie C_s markieren die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks in der Ebene des Lanthanions. Da nur die Lage der Sauerstoffatome röntgenographisch bestimmt werden kann, haben FITZWATER und RUNDLE⁷ eine Hypothese für die Anordnung der H-Atome aufgestellt, bei der Wasserstoffbrückenbindungen $-O-H \dots O$ zwischen dem Kristallwasser und Sauerstoffatomen der benachbarten Sulfatgruppen der $(C_2H_5SO_4)^-$ -Komplexe angenommen werden. Dabei sind speziell die Wasserstoffatome der Molekeln mit C_s -Symmetrie mit den zwei nicht in der Spiegelebene liegenden O-Atomen des nächsten Sulfattetraeders verknüpft, und die Molekel in C_1 -Symmetrie verbindet ein Sauerstoffatom in der Spiegelebene mit einem außerhalb dieser Ebene in einer anderen Sulfatgruppe. Extrapoliert man die von FITZWATER und RUNDLE für

$Er(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ und $Pr(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ berechneten $O \dots H-O$ -Abstände mit Hilfe der bekannten Ionenradien¹² für $La(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, so erhält man für diese Abstände den Wert 2,74 Å für die Molekeln mit C_s -Symmetrie und die zwei Werte 2,77 Å und 2,82 Å für eine Molekel mit C_1 -

Symmetrie. Diese Anordnung des Kristallwassers ist besonders einleuchtend, weil die Richtungen der statischen Dipolmomente der Kristallwassermolekeln nahezu mit dem elektrischen Feld zwischen SE-Ion und den Äthylsulfatkomplexen zusammenfallen und elektrostatisch die energetisch günstigste Konfiguration verwirklicht ist. Auf Grund der empirischen Beziehung zwischen der Länge von $O-H \dots O$ -Bindungen im Festkörper und der Abnahme der Frequenz der OH-Valenzschwingung (vgl. Anm. ¹³, Fig. 3-10) ist eine Wellenzahl von 3270–3300 cm^{-1} für die Schwingung ν_1 (Bezeichnung nach HERZBERG¹⁰) und eine Wellenzahl von 3370–3400 cm^{-1} für die Schwingung ν_3 der Wassermolekeln mit C_s -Symmetrie zu erwarten. Für die Molekeln mit C_1 -Symmetrie sollten die entsprechenden Werte bei 3360 cm^{-1} für ν_1 und 3460 cm^{-1} für ν_3 liegen. Da die Molekeln mit C_s -Symmetrie gemäß dem Vorschlag von FITZWATER und RUNDLE senkrecht zur Spiegelebene stehen, liefert für diese Gruppe ν_1 RAMAN-aktive Schwingungen vom Typ A_g-E_{2g} im Kristall und ν_3 vom Typ E_{1g} (Struktur b, Tab. 1), während die Molekeln mit C_1 -Symmetrie bevorzugt Schwingungen vom Typ A_g-E_{2g} zeigen sollten. Mit diesen Erwartungen sind unsere RAMAN-spektroskopisch gemessenen Frequenzen und Intensitätsverhältnisse in Übereinstimmung. Dabei rührt die bei 3371 cm^{-1} beobachtete Linie von der Überlagerung

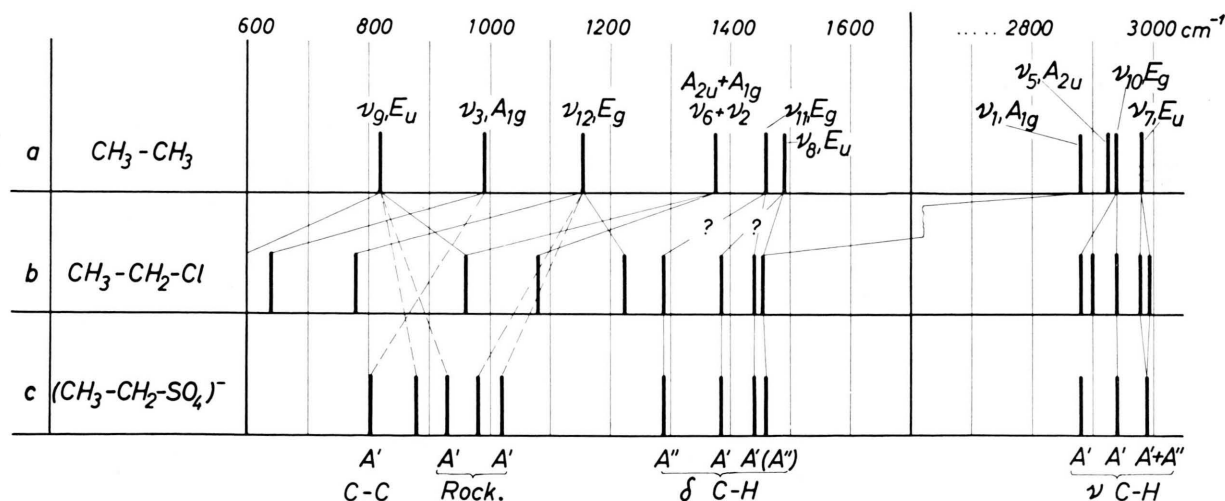


Abb. 3. Grundschwingungen der C_2H_6 -, der C_2H_5Cl -Molekel und der Äthylgruppe des $(C_2H_5SO_4)^-$ -Komplexes. Zuordnungen zwischen Zeile a und b nach ¹⁴.

¹² LANDOLT-BÖRNSTEIN, 6. Aufl., I, 4, S. 523, Verlag Springer, Berlin 1955.

¹³ G. C. PIMENTEL u. A. L. MCCLELLAN, The Hydrogen Bond, W. H. Freeman & Co., San Francisco u. London 1960.

zweier unabhängiger Schwingungen her, es geht nämlich der antisymmetrische (E_{1g})-Anteil auf die ν_3 -Schwingungen der Gruppe mit C_s -Symmetrie zurück, während der symmetrische Anteil zusammen mit der intensiven Linie bei 3430 cm^{-1} von der Gruppe mit C_1 -Symmetrie herrührt. Die schwache Linie bei 3301 cm^{-1} gehört dann zur ν_1 -Schwingung der C_s -Gruppe. Eine andere Orientierung der Wassermolekeln wäre nicht im Einklang mit unseren Messungen, da nur die höherfrequente, auf ν_3 zurückgehende Schwingung einer Kristallwassermolekel im $\text{La}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ eine antisymmetrische (E_{1g})-Komponente haben kann, die nur bei der Linie bei 3371 cm^{-1} sich sicher nachweisen läßt.

b) Innere Schwingungen des Äthylsulfatkomplexes

Die röntgenographischen Strukturuntersuchungen^{6,7} zeigen, daß der Äthylsulfatkomplex deutlich getrennt aus dem Sulfattetraeder, wie es von reinen Sulfaten bekannt ist, und dem Äthylrest ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$) besteht. Es ist deshalb zu erwarten, daß die Eigenschwingungen dieses Komplexes sich weitgehend auf die Schwingungen der einzelnen Bausteine, d. h. des SO_4 -Tetraeders (vgl.^{5,10}) und der C_2H_5 -Gruppe zurückführen lassen. Die Eigenschwingungen der C_2H_5 -Gruppe lassen sich durch Rückschlüsse auf Äthan C_2H_6 (vgl.¹⁰) und beispielsweise auf die monosubstituierten Halogenäthane^{14,15} ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$) oder Äthylmercaptan¹⁵ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) ermitteln (Abb. 3).

Im Bereich der C—H-Valenzschwingungen um 3000 cm^{-1} existieren im Äthan der Symmetrie D_{3d} je eine Schwingung vom Typ E_u , E_g , A_{2u} und A_{1g} . Bei der Substitution eines H-Atoms zu $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—X}$ verringert sich die Symmetrie zu C_s , es entstehen 3 Schwingungen vom Typ A' und zwei vom Typ A'' . Eine weitere A' -Schwingung, die im wesentlichen auf die C—X-Streckschwingung zurückgeht, verschiebt sich aus diesem Bereich zu niedrigeren Frequenzen. Die aus der höchstfrequenten Äthan-Schwingung¹⁶ vom Typ E_u bei 2980 cm^{-1} hervorgehenden Komponenten sind in den Äthylhalogeniden stark RAMAN-aktiv (2980 cm^{-1} und 2965 cm^{-1} im $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$). Im Äthylsulfat findet man bei 2981 cm^{-1} eine RAMAN-Linie, die sowohl symmetrische als auch antisymmetrische Anteile enthält. Offenbar ist die Deformation

der Äthylgruppe im Komplex nicht stark genug, um die meßbare Aufhebung der Entartung zu erzwingen. Die praktisch gleich intensive RAMAN-Linie bei 2939 cm^{-1} zeigt nur eine symmetrische Komponente und geht auf die E_g -Schwingung des Äthans bei 2940 cm^{-1} zurück. Die entsprechenden Linien im Äthylchlorid usw. liegen bei 2932 cm^{-1} . Die schwache Linie bei 2880 cm^{-1} läßt sich mit der A_{2u} -Linie des Äthans bei 2925 cm^{-1} oder der A_{1g} -Linie bei 2880 cm^{-1} verknüpfen, (2881 cm^{-1} im $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$).

Die C—H-Deformationsschwingungen des Äthans setzen sich genau wie die Valenzschwingungen aus je einer Schwingung vom Typ E_u , E_g , A_{2u} und A_{1g} zusammen. Bei der Substitution entstehen daraus vier A' - und zwei A'' -Schwingungen, von denen zwei Schwingungen wiederum zu tiefen Frequenzen wandern. Es erscheint zunächst naheliegend, die von DAASCH, LIANG und NIELSEN¹⁴ vorgeschlagene Deutung des $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ -Spektrums in diesem Gebiet auch für das Äthylsulfat zu übernehmen, zumal die beobachteten Frequenzen in diesem Gebiet bei beiden Substanzen gut übereinstimmen. Nach¹⁴ gehen aus der E_u -Schwingung des Äthans bei 1486 cm^{-1} die beiden Schwingungen bei 1450 cm^{-1} (A'') und bei 1382 cm^{-1} (A') des Äthylchlorids hervor (1467 cm^{-1} und 1393 cm^{-1} im Äthylsulfat) und aus der E_g -Schwingung bei 1460 cm^{-1} gehen die beiden Schwingungen bei 1442 cm^{-1} (A'') und 1280 cm^{-1} (A') hervor (1446 cm^{-1} und 1284 cm^{-1} im Äthylsulfat). Dieser Deutung widersprechen jedoch die in unseren Experimenten bestimmten Symmetriotypen der Terme bei 1446 cm^{-1} und 1284 cm^{-1} , wonach die umgekehrte Zuordnung (1446 cm^{-1} : A' ; 1284 cm^{-1} : A'') zu fordern ist. Es erscheint außerdem fraglich, ob durch die Substitution eines Protons durch die SO_4 -Gruppe im Äthylsulfat eine Aufspaltung der Deformationsschwingung des Äthans um 162 cm^{-1} eintreten kann, eine Größe, die sonst an keiner Stelle im Spektrum beobachtet wird. Im Gegensatz zur schwachen Linie bei 1467 cm^{-1} , die auch durch Verunreinigung durch Methylsulfatkomplexe erklärt werden kann¹⁶, ist die Schwingung bei 1284 cm^{-1} sicher dem Äthylsulfatkomplex zuzuordnen, da sie auch in anderen Äthylsulfatverbindungen beobachtet wird^{16,17}. Es erscheint deshalb sinnvoller, die beiden bei 1467 cm^{-1} und bei

¹⁴ L. W. DAASCH, C. Y. LIANG u. J. R. NIELSEN, J. Chem. Phys. **22**, 1293 [1954].

¹⁵ N. SHEPPARD, J. Chem. Phys. **17**, 79 [1949].

¹⁶ LANDOLT-BÖRNSTEIN, 6. Aufl., I, 2, Molekeln I, S. 281 u. 551, Verlag Springer, Berlin 1951.

¹⁷ L. MÉDARD u. F. DÉGUILLON, C. R. Acad. Sci., Paris **203**, 1518 [1936].

1446 cm^{-1} (A') beobachteten Schwingungen der Schwingung ν_8 (E_u) des Äthans und die Schwingungen bei 1393 cm^{-1} (A') und 1284 cm^{-1} (A'') der Schwingung ν_{11} (E_g) zuzuordnen.

Die um 1200 cm^{-1} beobachteten, stark ultrarot-aktiven Schwingungen gehen auf die im freien Ion dreifach entartete Schwingung ν_3 (Bezeichnung nach ¹⁰) der Sulfatgruppe bei 1104 cm^{-1} zurück. Bei der Verringerung der Symmetrie von T_d auf C_s spaltet diese Schwingung in eine antisymmetrische (A'') und zwei symmetrische (A') Komponenten auf. Die beiden A' -Komponenten erscheinen jedoch im Spektrum nicht getrennt. Eine starke Stütze für diese Deutung ist die Form der Reflexionsbanden, die sich deutlich von der Form der Banden zwischen 1000 cm^{-1} und 800 cm^{-1} unterscheidet (Abb. 2) und der in reinen Sulfaten beobachteten Bandenform gleicht ⁵. Bemerkenswert ist die Verschiebung der Wellenzahl um über 100 cm^{-1} gegenüber der freien Molekel bei einer Aufspaltung zwischen der symmetrischen und der antisymmetrischen Komponente im Äthylsulfat um 23 cm^{-1} .

Zwischen 1100 cm^{-1} und 800 cm^{-1} liegen im freien SO_4 -Ion die totalsymmetrische (A_{1g}) Valenzschwingung ν_1 bei 983 cm^{-1} und im Äthan die totalsymmetrische C—C-Valenzschwingung bei 993 cm^{-1} und die beiden entarteten Schaukel- („Rocking“-) Schwingungen der beiden Methylgruppen (1155 cm^{-1} , E_g ; 821 cm^{-1} E_u). Den beiden A_{1g} -Schwingungen werden die starken RAMAN-Linien bei 1070 cm^{-1} (SO_4) und 805 cm^{-1} (C_2H_6) zugeordnet. Bei dieser Deutung entspricht die Verschiebung der Valenzschwingung der SO_4 -Gruppe im Äthylsulfat zu höheren Frequenzen der eben beschriebenen gleichsinnigen Verschiebungen von ν_3 (SO_4^{--}). Die C—C-Valenzschwingung in der Äthylgruppe liegt dagegen bei niedrigeren Frequenzen als in der freien Molekel. Die Deutung dieser beiden Linien wird unterstützt durch die Unterschiede in der Größe der Haupt-

achsen der abgeleiteten Polarisierbarkeitsellipsoide (α_{ij}). Während die Hauptachsen α_{ii} für die Linie bei 1070 cm^{-1} nahezu gleich sind (Tab. 4), sind für die Linie bei 805 cm^{-1} praktisch nur die Hauptachsen in der x — y -Ebene, in der die C—C-Bindung liegt, von Null verschieden. Den beiden Rocking-Schwingungen des Äthans entsprechen die ultrarot- und RAMAN-aktiven Schwingungen bei 1007 cm^{-1} und 925 cm^{-1} , wobei die im Kristall stärker RAMAN-aktive Schwingung bei 1007 cm^{-1} auf die symmetrische Schwingung des Äthans zurückzuführen ist. Die beiden nur im Pulverspektrum beobachteten schwachen RAMAN-Linien bei 883 cm^{-1} und 972 cm^{-1} können als die antisymmetrischen Aufspaltungskomponenten der beiden Rocking-Schwingungen aufgefaßt werden.

Die aus der zweiten dreifach entarteten Schwingung ν_4 des freien SO_4 -Ions bei 613 cm^{-1} hervorgehenden Komponenten findet man bei 592 cm^{-1} (A_u) und 620 cm^{-1} (E_{1u}). Der im freien SO_4 -Ion RAMAN-aktiven Grundschiwingung ν_2 bei 451 cm^{-1} können die beiden RAMAN-Linien bei 418 cm^{-1} und 431 cm^{-1} zugeordnet werden. Im Bereich tiefer Frequenzen sind noch die $(\text{C}_2\text{H}_5) - (\text{SO}_4)$ -Schwingungen und die Torsionsschwingung im Äthylrest zu erwarten. Eine entsprechende Zuordnung der bei 296 cm^{-1} und 357 cm^{-1} beobachteten RAMAN-Linien ist aber nicht möglich, da weitere gesicherte Anhaltspunkte fehlen.

Die besonders bei tiefen Temperaturen im Ultrarot-Reflexionsspektrum hervortretenden Schwingungen zwischen 500 cm^{-1} und 800 cm^{-1} werden, wie bereits dargelegt, Pendelschwingungen der Kristallwassermolekeln zugeschrieben ^{5, 9}.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung mit Geräten und dem Institut für Praktische Mathematik der Technischen Hochschule Darmstadt für Überlassung von Maschinenzeit an seiner Rechenanlage IBM 650.