

Another interesting point is that such an inaccurate Coriolis constant yields as accurate a mean amplitude U_{YY} as the experimental value (and even then 20% of the error comes from that on v_2), whilst a far better value for U_{XY} , which is not very sensitive to the force field, is obtained. As the error on v_2 gets added into the F_2 force field when calculating this from experimental mean amplitudes, it is seen that the Coriolis constant can here give a much better defined force field than mean amplitudes.

Finally SnCl_4 shows the drawbacks of the method, the force field being possibly incorrect: yet not by much for it is quite insensitive to the Coriolis coupling here, the value obtained being much better

than the, almost certainly, wildly incorrect Vol'kenstein field, or that from the, albeit very inaccurate, mean amplitudes.

It would thus appear that if Coriolis constants can be measured they are the best method of defining the force field, but they may be measured incorrectly in some difficult cases. Certainly a further measurement of the mean amplitudes of SnCl_4 is much needed and might help clear up the confusion over the force field of this molecule.

We wish to thank Prof. O. GLEMSER for his generous support and Prof. W. LÜTTKE, who allowed us to use his Perkin Elmer instruments.

Das Kombinationsschwingungsspektrum von Gips im Bereich von 10 000—1200 cm^{-1}

V. HOHLER und H. D. LUTZ

Institut für Physikalische Chemie, Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 23 a, 708—715 [1968]; eingegangen am 15. Februar 1968)

The IR-spectrum of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) in the frequency range from 10 000 to 1200 cm^{-1} has been investigated with polarized light at room temperature. Between 3700 and 1200 cm^{-1} , the measurements confirm the data of HASS and SUTHERLAND and as well as those of SCHAAK derived from IR and reflection measurements. The IR-spectrum shows a great number of bands, most of which can be assigned to combination and fundamental vibrations in terms of normal vibrations of the water molecules and the sulfate ions. The influence of the lattice vibrations is briefly discussed. The existence of hydrogen bonds between the water molecules and the sulfate ions gives rise to combinations of fundamental vibrations of both complexes.

Der monokline Gips ist seit vielen Jahren Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten gewesen^{1—4}, wobei in den spektroskopischen Arbeiten neueren Datums von HASS und SUTHERLAND⁵ und SCHAAK^{6, 7} vor allem den inneren Schwingungen der SO_4 -Ionen und der auf Gitterplätzen definiert eingebauten H_2O -Moleküle besondere Aufmerksamkeit geschenkt wurde.

Die genannten Autoren sind sich darüber einig, daß der definierte Einbau des Kristallwassers sowie die Wechselwirkung der H_2O -Moleküle mit dem Gitter den H-Brückenbindungen zuzuschreiben ist, die zwischen den H-Atomen der Wassermoleküle und den O-Atomen der tetraedrischen SO_4 -Ionen bestehen. Diese Wechselwirkung äußert sich spektroskopisch sowohl in einer starken Verbreiterung be-

stimmter H_2O -Banden infolge der relativ starken Ankopplung an die Gitterschwingungen als auch in einer teilweise sehr starken Temperaturabhängigkeit der Bandenbreiten und -intensitäten, wie dies von SCHAAK⁶ beobachtet wurde und durch den speziellen Aufbau des Gitters erklärt werden kann.

Außer den Grundfrequenzen der inneren Schwingungen wurden von verschiedenen Autoren^{5, 6} in Reflexion und im Raman-Effekt auch einige Frequenzen äußerer Schwingungen gemessen, wobei allerdings erwähnt werden muß, daß die äußeren Schwingungen nicht in der Vollständigkeit bekannt sind, wie dies für die inneren Schwingungen der SO_4 -Ionen und H_2O -Moleküle der Fall ist.

Die Absicht dieser Arbeit ist es, das Spektrum der Kombinationsschwingungen näher zu untersu-

¹ C. SCHAEFER u. K. SCHUBERT, Ann. Phys. (4) **50**, 283 [1916].

² T. LIEBISCH u. RUBENS, Sitz.-Ber. Preuss. Akad. Wiss., Berlin **1**, 198 [1919].

³ J. LOUISFERT, J. Chim. Phys. **15** 44 [1948].

⁴ M. ATOJI u. R. E. RUNDLE, J. Chem. Phys. **29**, 1306 [1958].

⁵ E. HASS u. M. SUTHERLAND, Proc. Roy. Soc. London **236 A**, 467 [1956].

⁶ G. SCHAAK, Phys. kondens. Mat. **1**, 245 [1963].

⁷ G. SCHAAK, Z. Phys. **176**, 67 [1963].



chen. Neben den „reinen“ Kombinationen, wo verschiedene Grundschwingungen derselben Molekülsorte miteinander koppeln, sind wegen der eingangs erwähnten H-Brücken auch Kombinationen von inneren Schwingungen der SO_4^{4-} -Ionen und der H_2O -Moleküle zu erwarten⁸.

Es wurde mit polarisiertem Licht das Transmissionsspektrum im Gebiet von $10\,000 - 1200\text{ cm}^{-1}$ gemessen. Die Meßergebnisse stimmen mit denen von HASS und SUTHERLAND innerhalb der Fehlergrenzen überein, sofern sie sich auf denselben Spektralbereich beziehen. Die bei HASS und SUTHERLAND und SCHAACK unterschiedliche Festsetzung der Bandenschwerpunkte auf Grund verschiedener theoretischer Annahmen spielt bei den später zu diskutierenden Zuordnungen der beobachteten Kombinationsbanden insofern keine Rolle, als die geringen Unterschiede in den Frequenzangaben ohnehin klein gegen die Bandenbreiten und ohne Bedeutung für die Zuordnung sind.

Theorie

Die kristallographischen Angaben beziehen sich in Anlehnung an die Arbeiten von SCHAACK^{6, 7} auf die Elementarzelle nach de Jong und Bouman, die in Abb. 1 dargestellt ist. Die Basiszelle ist gerade halb so groß und enthält 2 Ca^{++} , 2 SO_4^{4-} -Ionen

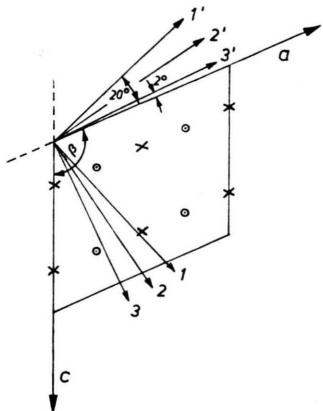


Abb. 1. Elementarzelle des Gips in der monoklinen (010)-Ebene nach de Jong und Bouman. \times Durchstoßpunkte der zweiseitigen Dreihalbse durch die (010)-Ebene; \odot Durchstoßpunkte der zweiseitigen Schraubenachse durch die (010)-Ebene; $a = 6,28\text{ \AA}$, $b = 15,15\text{ \AA}$, $c = 5,68\text{ \AA}$, $\beta = 114^\circ 14'$; 1, 2, 3, bzw. 1', 2', 3' = Polarisationsrichtungen der Kombinationsbanden in der (010)-Ebene (B_u -Komponenten).

⁸ H. D. LUTZ, Diplomarbeit, Physikal. Inst. d. Univ. Freiburg 1967.

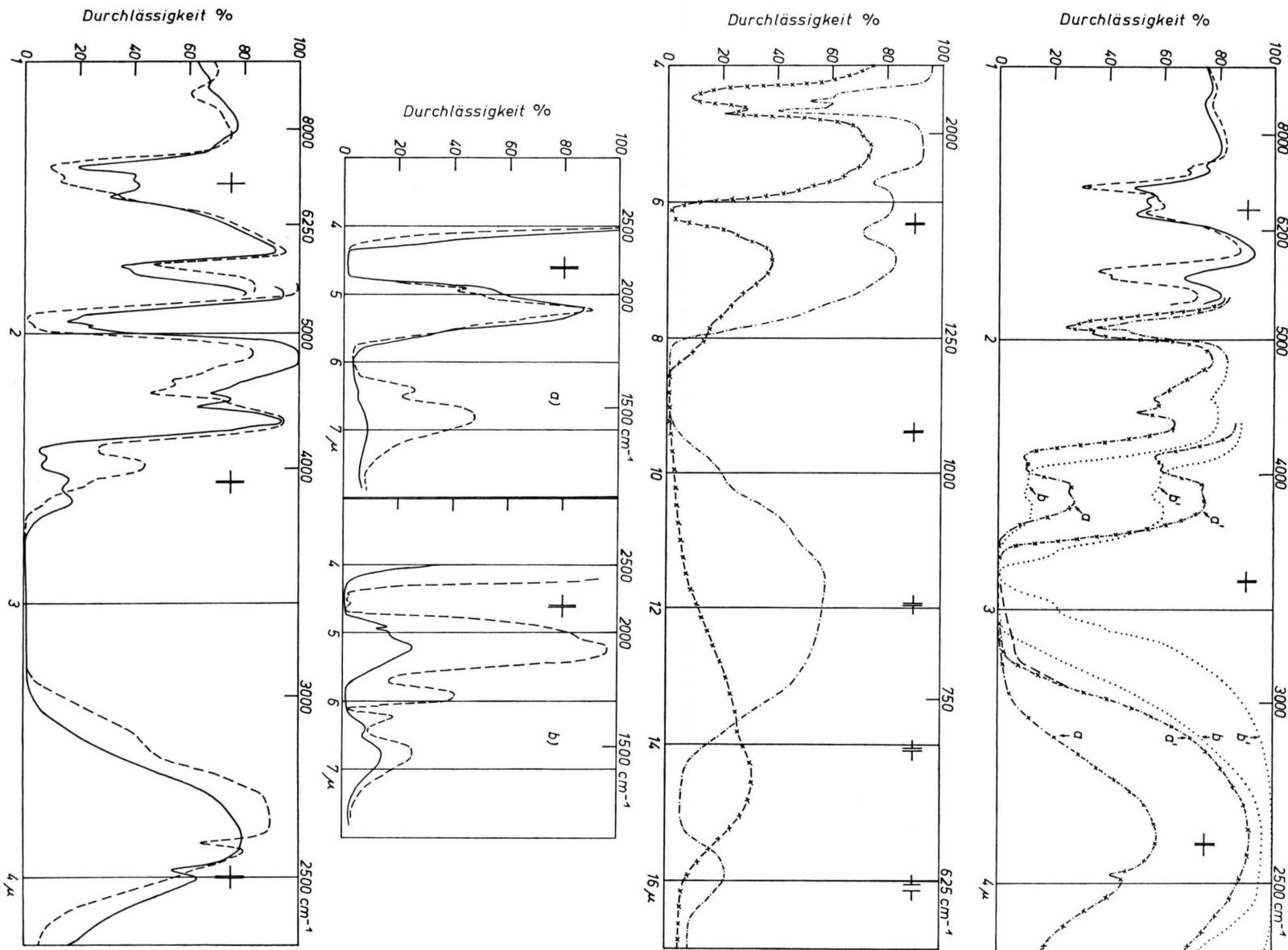
sowie 4 H_2O -Moleküle, also insgesamt 24 Atome. Im allgemeinen Fall entspricht dies 72 Normalschwingungen. Die Symmetrieeigenschaften der Basiszelle, die für die Auswahlregeln bezüglich IR- oder Raman-Aktivität der möglichen Kombinationsschwingungen bestimend sind, werden durch diejenigen der Raumgruppe C_{2h}^6 bzw. der dazu isomorphen Punktgruppe C_{2h} (E, C_2, i, σ_h) beschrieben. Es treten vier Schwingungstypen A_g , A_u , B_g , B_u auf, wobei A_g , B_g RA-aktiv und IR-inaktiv sind. Für A_u , B_u gilt das Gegenteil, also RA-inaktiv und IR-aktiv. Entsprechend gilt für die Schwingungstypen der IR-aktiven Kombinationsschwingungen:

$$\begin{aligned} A_g + A_u &\rightarrow A_u, & A_g + B_u &\rightarrow B_u, \\ B_g + A_u &\rightarrow B_u, & B_g + B_u &\rightarrow A_u. \end{aligned}$$

Dabei sind die A_u -Typen parallel, die B_u -Typen senkrecht zur C_2 -Achse polarisiert, die parallel zur monoklinen b -Achse liegt.

Faßt man die SO_4^{4-} -Ionen und H_2O -Moleküle als im Kristall isolierte Komplexe auf, wozu man wegen der weitaus stärkeren Bindung innerhalb dieser Gebeide als zwischen denselben in guter Näherung berechtigt ist, so kann man von den obigen 72 Freiheitsgraden 2×3 (von den Ca -Ionen) $+ 4 \times 6$ (von den H_2O -Molekülen) $+ 2 \times 6$ (von den SO_4^{4-} -Ionen) $= 42$ Freiheitsgrade äußerer Schwingungen zuordnen, die wegen ihrer energetischen Lage im betrachteten Spektralbereich als Einphonon-Prozesse nicht beobachtet werden können. Auf innere Schwingungen der in der Basiszelle enthaltenen SO_4^{4-} -Ionen und H_2O -Moleküle entfallen damit nur noch 30 Freiheitsgrade. Diese teilen sich auf in 12 innere Schwingungen der 4 H_2O -Moleküle und 18 der SO_4^{4-} -Ionen, wobei im Gegensatz zum freien Molekül, wo bereits einige Normalschwingungen eines einzelnen SO_4^{4-} -Radikals wegen seiner T_d -Symmetrie entartet sind, im Kristall die Entartung auf Grund der Wechselwirkung der Gitterbausteine untereinander vollkommen aufgehoben ist⁷. Es existieren 6 IR-aktive innere Schwingungen der H_2O -Moleküle, 3 vom A_u - und 3 vom B_u -Typ sowie 6 RA-aktive Schwingungen (3 A_g , 3 B_g).

Ebenso gibt es 9 IR-aktive innere Schwingungen der SO_4^{4-} -Ionen (5 A_u , 4 B_u) und die entsprechende Anzahl RA-aktiver Schwingungen. Mit Ausnahme der beiden A_u -Typen von $\nu_2(\text{SO}_4)$ und der A_g - und B_g -Typen von $\nu_2'(\text{H}_2\text{O})$ sind sämtliche Frequenzen der oben angeführten inneren Schwingungen bekannt (Bezeichnung nach Herzberg).



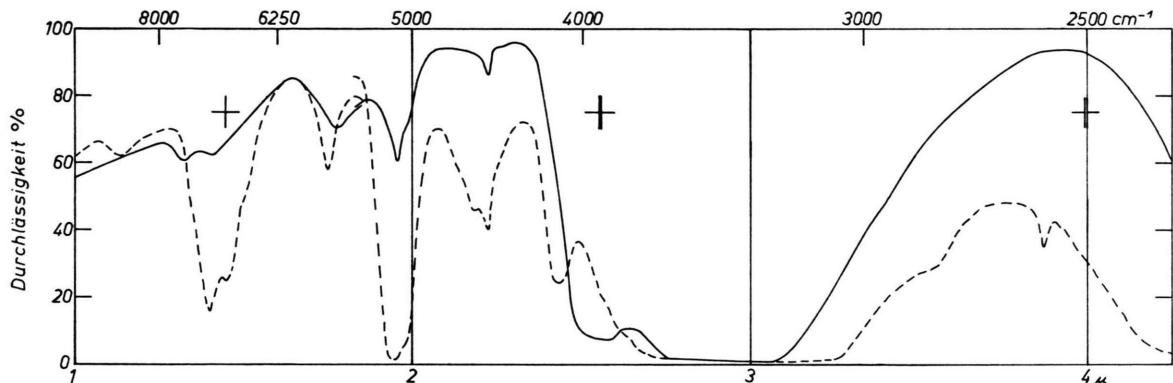


Abb. 2. Die in polarisiertem Licht gemessenen Spektren. a) Probenfläche \parallel (010)-Ebene; die verschiedenen Stricharten geben die Richtungen an, denen ein maximaler Dichroismus der einzelnen Banden entspricht (bezogen auf Abb. 1): — 1, - - - 1', -x-x- 2, - - - 2', -x-x- 3, - - - 3'. Verschiedene Dicken d der Kristalle: $d=1,25$ mm im Bereich $1-1,75 \mu$, $d=0,3$ mm (a, b) bzw. $d=55 \mu$ (a', b') im Bereich $1,75-4,25 \mu$. b) Probenfläche \parallel (010)-Ebene; Strichbezeichnung wie in a); $d=85 \mu$. c) Probenfläche \parallel C_2 -Achse und Richtung 2' (s. Abb. 1); — $\perp b(2')$, - - - $\parallel b$; Dicke $d=0,85$ mm, im Bereich $1-1,75 \mu$, $d=0,38$ mm im Bereich $1,75-4,25 \mu$. d) Probenfläche \parallel C_2 -Achse und Richtung 2; — $\perp b(2)$, - - - $\parallel b$; $d=1,5$ mm im Bereich $1-1,75 \mu$, $d=0,45$ mm im Bereich $1,75-4,25 \mu$. e) Dieselben Orientierungen wie in c) bzw. d) im Bereich von $4-8 \mu$ mit den Dicken: $d=0,38$ mm bzw. $0,45$ mm. Strichbedeutung wie in c) bzw. d).

Eine ausführliche Darstellung auf gruppentheoretischer Grundlage der hier anschaulich skizzierten Verhältnisse findet sich in einer Übersicht von MITRA und GIELISSE⁹, die sich ebenfalls auf die Messungen von HASS und SUTHERLAND beziehen.

Experimentelles

Für die Messungen stand ein Leitz-Zweistrahl-spektrograph mit Gitterausrüstung zur Verfügung. Im Bereich von $1-1,5 \mu$ mußte das NaCl-Prisma verwendet werden, da der Meßbereich des Gitters bei $1,5 \mu$ endet. Das Auflösungsvermögen $\lambda/\Delta\lambda$ im interessierenden Spektralbereich von $1-8 \mu$ variierte zwischen 500 und 100. Damit betrug die spektrale Spaltbreite $\Delta\lambda_{sp}$ im ungünstigsten Fall ein Drittel der Bandenbreite.

Für die Messungen in polarisiertem Licht stand ein Selenpolarisator mit einem Polarisationsgrad von 98% zur Verfügung. Bei den Polarisationsmessungen war der elektrische Lichtvektor um 45° gegen die Vertikale geneigt, wodurch der Einfluß der Apparaturpolarisation ausgeschaltet und ein einigermaßen „horizontaler“ Untergrund erreicht wird. Die Meßfehler liegen bei Durchlässigkeitsmessung unter 1% für $D > 15\%$ und erreichen maximal 15% für $D < 15\%$.

Die Messungen wurden an natürlichen Einkristallen durchgeführt. Da die Dipolmomente der beim Gips auftretenden IR-aktiven Grund- und Kombinations-schwingungen parallel oder senkrecht zur C_2 -Achse gerichtet sind, wurden parallel und senkrecht zur C_2 -Achse orientierte Proben verschiedener Dicke herge-

stellt. Gips zeigt parallel zur monoklinen (010)-Ebene extreme Spaltbarkeit. Es ließen sich deshalb dünne Proben von etwa 50μ Dicke leicht abspalten. Wegen dieser extremen Spaltbarkeit war es andererseits nicht möglich, bei den parallel zur C_2 -Achse geschnittenen Proben unter eine Dicke von 0,38 mm zu kommen. Die hier erzielten Probendicken reichen jedoch aus, um das Spektrum im interessierenden Bereich der Kombinationen innerer Schwingungen im wesentlichen deuten zu können.

Um möglicherweise auf Verunreinigungen beruhende Banden zu erkennen, wurden Proben verschiedener Herkunft gemessen.

Meßergebnisse und Diskussion

Die Spektren wurden in polarisiertem und unpolarisiertem Licht aufgenommen. Das im polarisierten Licht gemessene B_u -Spektrum parallel zur 010-Ebene geschnittener Proben zeigt für die in Abb. 1 mit 1, 2, 3 bezeichneten Polarisatorstellungen und den dazu senkrechten Richtungen 1', 2', 3' maximalen Dichroismus der Banden. Da es sich hier um das monokline Kristallsystem handelt, behält das eingestrahlte linear polarisierte Licht bei vorhandener Absorption seinen Polarisationszustand nur dann bei, wenn die Wellennormale in der monoklinen Ebene liegt. Andernfalls tritt elliptische Polarisierung auf, und es läßt sich auf Grund von Polarisationsmessungen nicht mehr ohne weiteres auf die Richtung der zu den Schwingungen gehörenden Dipolmomente schließen. Trotzdem kann hier bei

⁹ S. S. MITRA u. P. J. GIELISSE, Progress in Infrared Spectroscopy, Vol. 2, Plenum Press, New York 1964, S. 56 ff.

den Messungen an Proben, die parallel zur (010)-Ebene geschnitten sind, das linear polarisierte Licht auch nach dem Durchgang durch die Proben noch als genügend linear polarisiert angesehen werden, da elliptische Polarisation nur bei größeren Absorptionskoeffizienten, wie sie bei einem Teil der Grundschatzungen auftreten, eine Rolle spielt. Die Spektren in Abb. 2 zeigen, daß dies bei ν_1' (H₂O, B_u) und ν_3' (H₂O, B_u) der Fall ist. Obwohl diese Grundschatzungen lineare Polarisation zeigen sollten, haben im Spektrum parallel zur (010)-Ebene geschnittener Proben diese Banden zwar ihre größte Intensität in Polarisationsrichtung 3, sie zeigen aber auch Komponenten in Richtung 3'. Hingegen erweist sich die schwächere ν_2' (H₂O, B_u) im Spektrum als linear polarisiert, was damit für die noch intensitätschwächeren Kombinationsbanden ebenfalls gelten sollte. Entsprechend den Polarisationsverhältnissen in der (010)-Ebene waren die parallel zur C₂-Achse geschnittenen Proben in bezug auf die (010)-Ebene so orientiert, daß jede Probe eine der in Abb. 1 angegebenen Polarisationsrichtungen enthielt. Polarisationmessungen an diesen Proben wurden so durchgeführt, daß der **E**-Vektor jeweils senkrecht und parallel zur C₂-Achse stand. Abb. 2 gibt eine Übersicht über die wichtigsten aufgenommenen Spektren. Von den parallel zur C₂-Achse geschnittenen Proben sind nur diejenigen Spektren angegeben, die den Polarisationsrichtungen 2 und 2' entsprechen, da zwischen 1, 2, 3 bzw. 1', 2', 3' keine wesentlichen Unterschiede auftreten.

In der Tabelle sind neben den bisher bekannten Grundschatzungsfrequenzen die Frequenzen der hier gemessenen Kombinationsbanden mit ihren Polarisationseigenschaften und ihrer Zuordnung angegeben. Die ersten vier Spalten enthalten eine Zusammenfassung der Grundschatzungsfrequenzen nach SCHAACK. Es bedeuten: ν : SO₄-Grundschatzungen, ν' : H₂O-Grundschatzungen, ν_R : behinderte Rotation (H₂O), ν_A : äußere Schwingungen, Θ : Winkel des Dipolmoments der B_u-Grundschatzungen in bezug auf die kristallographische a-Achse in mathematisch positivem Sinn nach SCHAACK.

Die mit * versehenen Angaben beziehen sich auf HASS und SUTHERLAND. Die übrigen Spalten enthalten unsere Meßergebnisse mit den Zuordnungen. In der zweitletzten Spalte sind die Polarisationseigenschaften der beobachteten Banden aufgeführt. Die Indizes 1, 2, 3 und 1', 2', 3' beziehen sich auf die B_u-Komponenten (vgl. Abb. 1). A_u deutet eine Kom-

ponente parallel zur C₂-Achse an. S = Schulter, b = breit, w = schwach, s = stark.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, entsprechen Kombinationsbanden mit B_u-Komponenten Dipolmomente mit den Richtungen 1, 2, 3 bzw. 1', 2', 3' in der (010)-Ebene. Nach Abb. 1 sind das die Winkelbereiche 2° bis 20° bzw. -70° bis -88° in bezug auf die kristallographische a-Achse in mathematisch positivem Sinn. Es zeigt sich, daß die Dipolmomentrichtungen der B_u-Komponenten in dieselben Winkelbereiche bezüglich der a-Achse fallen wie diejenigen der B_u-Grundschatzungen (s. Winkel Θ in der Tabelle).

Auf Grund der bereits behandelten Auswahlregeln sollten die Kombinationsbanden nur reinen Symmetriotypen A_u und B_u entsprechen. Trotzdem gibt es im Spektrum nur wenige Banden, deren Polarisationsverhalten auf einen reinen Typ hinweist, wie z. B. die Bande bei 2014 cm⁻¹, 2 ν_1 , A_u oder die Bande bei 2517 cm⁻¹ bzw. 2985 cm⁻¹ (s. Tabelle). Die meisten Banden besitzen sowohl A_u als auch B_u-Komponenten in den verschiedenen Richtungen 1, 2, 3 bzw. 1', 2', 3'. Der Grund hierfür ist die relativ geringe Faktorgruppenaufspaltung der inneren Normalschatzungen. Dies hat zur Folge, daß Kombinationen verschiedener Symmetriotypen, die aus denselben Grundschatzungen der isolierten SO₄-Gruppen bzw. freien H₂O-Moleküle hervorgehen - z. B. ν_1' A_g + ν_3 A_u oder ν_1' A_u + ν_3 B_g - frequenzmäßig sehr dicht beisammen liegen. Wegen der großen Halbwertsbreiten, wie sie bei Kristallen ohnehin auftreten, können diese Kombinationen nicht als getrennte Banden erscheinen, sondern bilden eine durch Überlagerung verbreiterte Bande. Das hohe Auflösungsvermögen des Spektrographen kann deshalb zur Trennung der einzelnen Komponenten nicht ausgenutzt werden. Die Polarisationseigenschaften der Banden geben aus den obigen Gründen wenig Hinweise für die Zuordnung. In der Tabelle werden deshalb nur die Benennungen ν , ν' benutzt, die sich auf die Normalschatzungen der isolierten SO₄-Gruppen und H₂O-Moleküle beziehen.

Bei der Zuordnung wird davon ausgegangen, daß Kombinationen aus zwei Grundschatzungen wahrscheinlicher sind und mit größerer Intensität im Spektrum auftreten als Prozesse höherer Ordnung und daß Kombinationen mit äußeren Schwingungen im wesentlichen nur als schwache Schultern auftreten und linienverbreiternd wirken. Der wichtigste Gesichtspunkt für die Zuordnung ist die frequenz-

Bezeichnung	Sym.-Typ	ν (cm $^{-1}$)	Θ (Grad)	ν (cm $^{-1}$) gem.	λ (μ) gem.	1, 2, 3 1', 2', 3' A _u	Kombination
		8772		1,14	w	$\left. \begin{array}{l} \nu_2' + 2 \nu_3' \\ \nu_2' + 2 \nu_1' \\ \nu_1' + \nu_2' + \nu_3' \end{array} \right\}$	
		8225		1,21	Sw	$\left. \begin{array}{l} \nu_2' + 2 \nu_1' \\ \nu_1' + \nu_2' + \nu_3' \end{array} \right\}$	
		7353		1,367	w	$\left. \begin{array}{l} 2 \nu_1' + \nu_4 \\ \nu_1' + \nu_3' + \nu_2 \end{array} \right\}$	
		7285		1,372	w	$2 \nu_1' + \nu_2'$	
		6932		1,442		$\nu_1' + \nu_3'$	
		6692		1,494		$2 \nu_2' + \left. \begin{array}{l} \nu_3' \\ \nu_1' \end{array} \right\}$	
		6485		1,542		$\nu_1' + \nu_1 + \nu_2$	
		6250		1,60	Sw	$\nu_2' + \nu_3' + \nu_3$	
		5724		1,747		$2 \nu_3 + \nu_4'$	
		5631		1,776		$\left. \begin{array}{l} \nu_1 + \nu_3 + \nu_3' \\ \nu_2 + \nu_3' + \nu_3' \end{array} \right\}$	
		5525		1,81	Sw	$\nu_1 + \nu_1' + \nu_3'$	
		5277		1,895	Sw	$\nu_3 + \nu_4 + \left. \begin{array}{l} \nu_1' \\ \nu_2' \end{array} \right\}$	
		5171		1,934		$\left. \begin{array}{l} \nu_2' + \nu_3' \\ \nu_1' + \nu_2' \end{array} \right\}$	
		5118		1,954		$\nu_1' + \nu_2'$	
		5061		1,976		$\nu_1 + \nu_1 + \nu_2$	
		4831		2,07	w		
		4695		2,13	S	$\nu_3 + \nu_3'$	
		4587		2,18		$\nu_3 + \nu_1'$	
		4500		2,222		$\nu_1 + \nu_3'$	
		4390		2,278		$\nu_1 + \nu_1'$	
		4098		2,44		$\nu_3' + \nu_4$	
		4024		2,485		$\nu_1' + \nu_4$	
		3884		2,575		$(\nu'_{R3}) \nu_2 + \left. \begin{array}{l} \nu_1' \\ \nu_3' \end{array} \right\}$	
		3745		2,67	Sw		
		3677		2,72	Sw		
		3590		2,785	S	3s, 3', A _u ?	$2 \nu_1 + \nu_2' ?$
ν_3'	$\left. \begin{array}{l} A_u \\ B_u \\ A_g \\ B_g \end{array} \right\}$	3530		3490	2,865	2s, 2', A _u ?	ν_3'
ν_1'	$\left. \begin{array}{l} A_u \\ B_g \\ A_g \\ B_u \end{array} \right\}$	3490 *	—	3425	2,92	2s, 2', A _u ?	ν_1'
		3479					
		3479					
		3420					
		3403					
		3399					
		3392	—72				
		3322		3,01	S	$\left. \begin{array}{l} 3s, 3', A_u ? \\ 3s, 3', A_u ? \end{array} \right\}$	$2 \nu_2'$
		3254		3,075	S	$\left. \begin{array}{l} 3s, 3', A_u ? \\ 3, A_u ? \end{array} \right\}$	$2 \nu_1 + \nu_3$
		3165		3,15	S		$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$
		3057		3,29	Sw		
		2976		3,36	Sb	3, A _u ?	$\left. \begin{array}{l} 2 \nu_3 + \nu_4 \\ 2 \nu_4 + \nu_2 \end{array} \right\}$
		2809		3,56	Sb	A _u	$\nu_2' + \nu_3$
		2585		3,87		A _u	$2 \nu_2 + \left. \begin{array}{l} \nu_2' A_u \\ \nu_2' B_u \end{array} \right\}$
		2517		3,973		3	
		2299		4,35	S	2, A _u	$\left. \begin{array}{l} 2 \nu_3 \\ \nu_2' + \nu_4 \end{array} \right\}$
		2240		4,465		2, 2', A _u	$\left. \begin{array}{l} \nu_2' + \nu_4 \\ \nu_2' + \nu_2 \end{array} \right\}$
		2231		4,49		2, A _u	$\left. \begin{array}{l} \nu_2' + \nu_2 \\ \nu_2' + \nu_R, \nu_A ? \end{array} \right\}$
		2201		4,543		2, 2', A _u	
		2167		4,615	Sw		
		2130		4,695		2', A _u	$\left. \begin{array}{l} \nu_1 + \nu_3 \\ \nu_2 + \nu_2' (\nu_2' + \nu_R) \end{array} \right\}$
		2114		4,73		2, A _u	$2 \nu_1$
		2014		4,965		A _u	$\nu_2' + \nu_A$
		1980		5,05	S		
		1845		5,42	Sw		

Bezeichnung	Sym.-Typ	ν (cm $^{-1}$)	Θ (Grad)	ν (cm $^{-1}$) gem.	λ (μ) gem.	1', 2', 3' A _u 1, 2, 3	Kombination
ν'_2	A _u	1682	-86,5	1800	5,56	Sw	$\nu_3 + \nu_4$
	B _u	1624		1730	5,715	2', A _u w	
	A _g	-		1718	5,82	Sw	$\nu'_2 + \nu_3$
	B _g	-		1642	6,09	3, 3', A _u	
				1629	6,14	3, 3', A _u	$\nu'_2 B_u$
				1606	6,225	2, A _u	
				1550	6,45	2, 2'	$\nu_1 + \nu_4$
				1530	6,536	A _u	
				1325	7,55	S	$\nu_2 + \nu_3$
				1282	7,80	S	
							2 ν_4
ν'_3	B _u	1141	19				
	A _g	1140					
	B _g	1139					
	A _u	1121					
	B _g	1118					
ν'_1	B _u	1108	-68				
	A _g	1008					
	A _u	996					
ν'_4	B _u	668	-77				
	B _g	666					
	A _g	626					
ν'_2	B _g	618	+14				
	A _u	596					
	B _u	593					
ν'_A	A _g	491					
	A _g	414					
	A _u	-					
ν'_R	A _u	-	6,6				
	ν'_{R1}	A _u		~ 625			
	ν'_{R2}	A _u		~ 570			
	ν'_{R3}	B _u		448			
ν'_R	ν'_{R4}	A _u		~ 300			
		A _g		590			
		A _g		285			
		B _g		279			
		B _g		168			

Tab. 1.

mäßige Übereinstimmung der kombinierten Grundschwingungen mit den gemessenen Bandenfrequenzen. Es zeigt sich, daß im Bereich von 1200 – 5200 cm $^{-1}$ diese gemessenen Frequenzwerte sich im allgemeinen sehr gut durch Zweierkombinationen erklären lassen. Auf Grund der Frequenzlage der Grundschwingungen brauchen ferner bei der Deutung nur Summenprozesse angenommen werden, da eine thermische Anregung der inneren Schwingungen bei Zimmertemperatur praktisch nicht vorliegen kann. Oberhalb von 5200 cm $^{-1}$, wo als Zweierkombinationen nur noch 2 ν'_1 , 2 ν'_3 und $\nu'_1 + \nu'_3$ auftreten können, müssen die beobachteten Banden natürlich durch Dreierkombinationen erklärt werden, wobei hier wiederum diesen gegenüber den noch höheren Prozessen der Vorzug gegeben wird.

Um das Spektrum unter den obigen Gesichtspunkten in möglichst einfacher Weise zuordnen zu kön-

nen, ist es notwendig, Kombinationen von inneren Schwingungen der H₂O-Moleküle mit solchen der SO₄-Ionen anzunehmen. Hierbei muß allerdings erwähnt werden, daß diejenigen Banden, die sich durch Kombination von H₂O-Schwingungen mit ν'_2 und ν'_4 ergeben, auch durch Hinzunahme von äußeren Drehschwingungen der H₂O-Moleküle gedeutet werden können. Es sind dies ν'_{R1} bei 625 cm $^{-1}$ und ν'_{R3} bei 448 cm $^{-1}$ (s. Tabelle). Läßt man solche Kombinationen zu, so bleibt immer noch der Bereich von 3800 – 4800 cm $^{-1}$, der nur unter der Annahme vernünftig gedeutet werden kann, daß ν' mit ν'_1 und ν'_3 koppelt. Das Auftreten solcher Kombinationen ist jedoch plausibel, da sich die zwischen den SO₄-Ionen und H₂O-Molekülen bestehenden Wasserstoffbrücken im IR-Spektrum nachweisen lassen müssen. Es liegt daher nahe, daß in Bereichen, in denen ν'_2 und ν'_4 mit ν'_R in den Kombinationen

konkurrieren, zumindest beide Kombinationsarten auftreten können. Ferner ist auf Grund des von SCHAACK gemessenen Temperaturverhaltens der Rotationsbande bei 625 cm^{-1} , die erst bei Temperaturen um $80 \text{ }^{\circ}\text{K}$ auftritt, zu vermuten, daß der dieser Frequenz entsprechende Prozeß nur bei tiefen Temperaturen erlaubt ist und deswegen im vorliegenden Fall nicht als Kombinationspartner in Frage kommt.

Im Bereich $\nu < 1250 \text{ cm}^{-1}$ wurde auf eine Zuordnung des gemessenen Spektrums verzichtet, da nur die parallel zur (010)-Ebene geschnittenen Proben in genügend geringer Dicke (55μ) hergestellt werden konnten, so daß sie an den Flanken der SO_4 -Grundschwingung einige Durchlässigkeit zeigten. Die an diesen Flanken auftretenden Schultern röhren mit großer Wahrscheinlichkeit von Kombinationen mit äußeren Schwingungen her. Eine Zuordnung ist jedoch ohne genaue Kenntnis des Phononenspektrums nicht möglich.

Die Messungen zeigen, daß unter den obigen Voraussetzungen das Kombinationsschwingungsspektrum von Gips in einfacher Weise zugeordnet werden kann. Die Existenz der Wasserstoffbrücken zwischen den H_2O -Molekülen und den SO_4 -Ionen findet ihre spektroskopische Bestätigung im Auftreten von Kombinationsbanden zwischen inneren Schwingungen dieser beiden Komplexe. Die Kopplung der Gitterschwingungen an die inneren Schwingungen dieser Moleküle äußert sich weniger im Auftreten „diskreter“ Banden als vielmehr in der Breite der gemessenen Kombinationsbanden.

Unser Dank gilt besonders Herrn Professor Dr. F. MATOSSI für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir Herrn Professor Dr. L. GENZEL vom Physikalischen Institut Freiburg und Herrn Dr. TABORSKY vom Mineralogischen Institut Freiburg für die Überlassung von Gipskristallen. Ferner danken wir dem Fond der Chemie für materielle Unterstützung.