

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  $\nu_2$ ), whilst a far better value for  $U_{XY}$ , which is not very sensitive to the force field, is obtained. As the error on  $\nu_2$  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  $\text{SnCl}_4$  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'kenshtein 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  $\text{SnCl}_4$  is much needed and might help clear up the confusion over the force field of this molecule.

We wish to thank Prof. O. GLEMSEER 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 $\text{cm}^{-1}$

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  $\text{cm}^{-1}$  has been investigated with polarized light at room temperature. Between 3700 and 1200  $\text{cm}^{-1}$ , the measurements confirm the data of HASS and SUTHERLAND and as well as those of SCHAACK 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<sup>1-4</sup>, wobei in den spektroskopischen Arbeiten neueren Datums von HASS und SUTHERLAND<sup>5</sup> und SCHAACK<sup>6,7</sup> vor allem den inneren Schwingungen der  $\text{SO}_4$ -Ionen und der auf Gitterplätzen definiert eingebauten  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle besondere Aufmerksamkeit geschenkt wurde.

Die genannten Autoren sind sich darüber einig, daß der definierte Einbau des Kristallwassers sowie die Wechselwirkung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle mit dem Gitter den H-Brückenbindungen zuzuschreiben ist, die zwischen den H-Atomen der Wassermoleküle und den O-Atomen der tetraedrischen  $\text{SO}_4$ -Ionen bestehen. Diese Wechselwirkung äußert sich spektroskopisch sowohl in einer starken Verbreiterung be-

stimmter  $\text{H}_2\text{O}$ -Banden infolge der relativ starken Ankopplung an die Gitterschwingungen als auch in einer teilweise sehr starken Temperaturabhängigkeit der Bandenbreiten und -intensitäten, wie dies von SCHAACK<sup>6</sup> beobachtet wurde und durch den speziellen Aufbau des Gitters erklärt werden kann.

Außer den Grundfrequenzen der inneren Schwingungen wurden von verschiedenen Autoren<sup>5,6</sup> 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  $\text{SO}_4$ -Ionen und  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle der Fall ist.

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

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

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

<sup>3</sup> J. LOUISFERT, J. Chim. Phys. **15** 44 [1948].

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

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

<sup>6</sup> G. SCHAACK, Phys. kondens. Mat. **1**, 245 [1963].

<sup>7</sup> G. SCHAACK, 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  $\text{SO}_4$ -Ionen und der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle zu erwarten<sup>8</sup>.

Es wurde mit polarisiertem Licht das Transmissionspektrum 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 SCHACK 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 SCHACK<sup>6,7</sup> auf die Elementarzelle nach de Jong und Bouman, die in Abb. 1 dargestellt ist. Die Basiszelle ist gerade halb so groß und enthält 2  $\text{Ca}^{++}$ , 2  $\text{SO}_4^{--}$ -Ionen

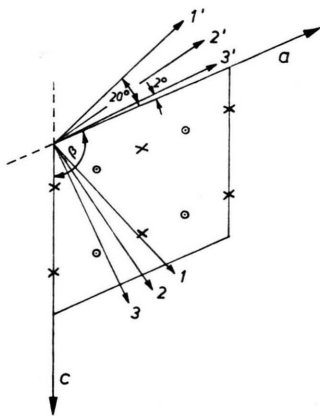


Abb. 1. Elementarzelle des Gips in der monoklinen (010)-Ebene nach de Jong und Bouman.  $\times$  Durchstoßpunkte der zweizähligen Drehachse durch die (010)-Ebene;  $\odot$  Durchstoßpunkte der zweizähligen Schraubenachse durch die (010)-Ebene;  $a = 6,28\text{ \AA}$ ,  $b = 15,15\text{ \AA}$ ,  $c =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

<sup>8</sup> H. D. LUTZ, Diplomarbeit, Physikal. Inst. d. Univ. Freiburg 1967.

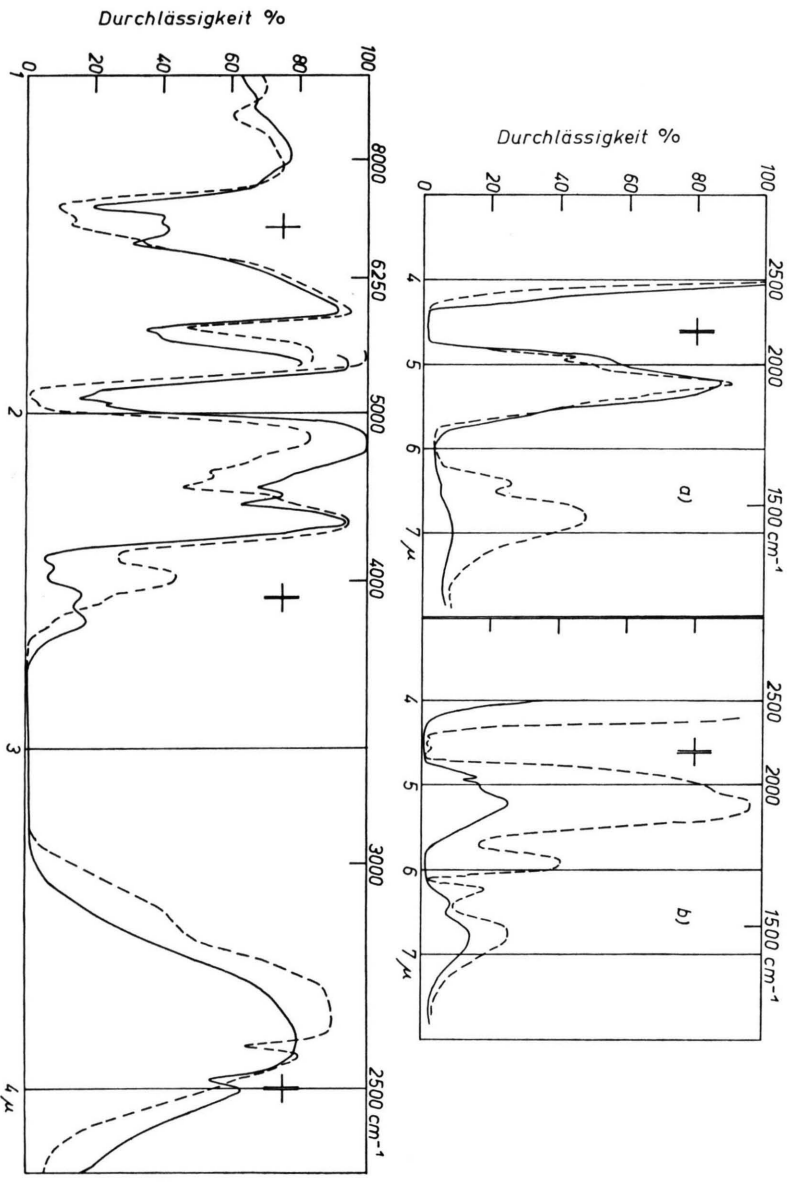
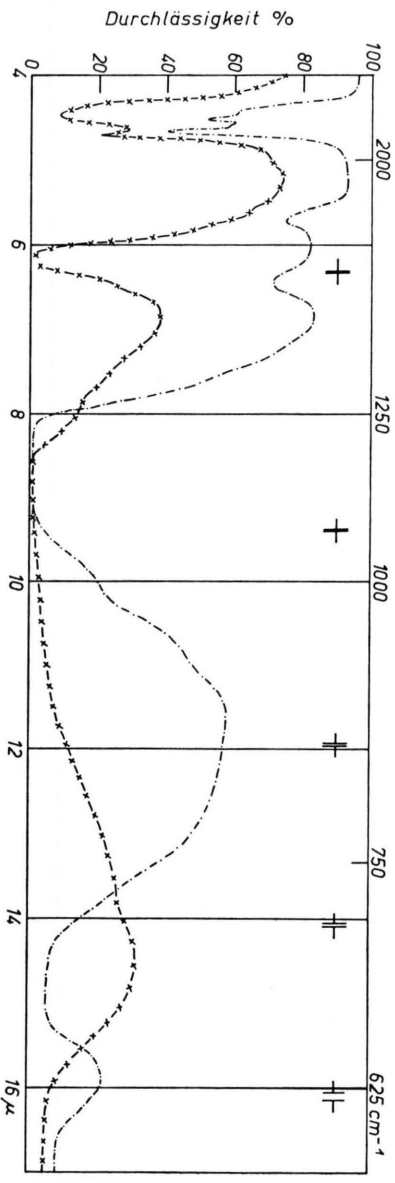
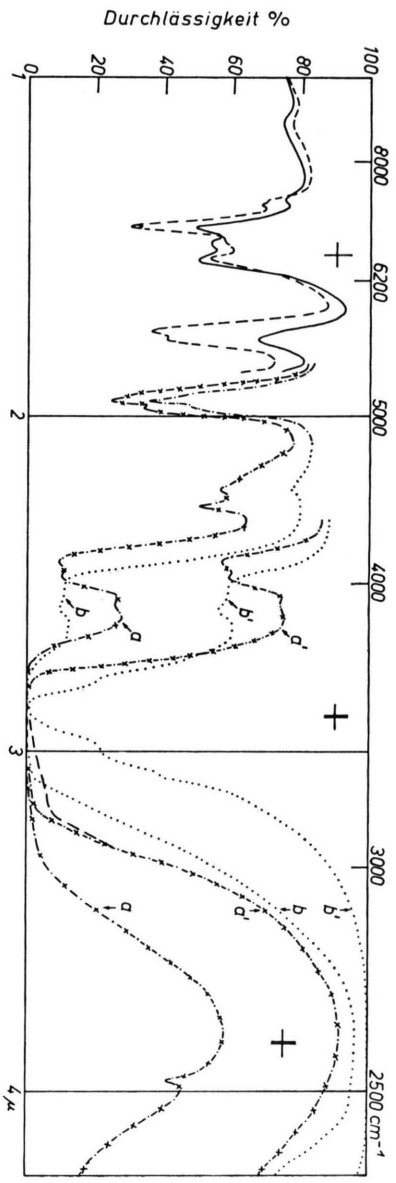
sowie 4  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle, also insgesamt 24 Atome. Im allgemeinen Fall entspricht dies 72 Normalschwingungen. Die Symmetrieeigenschaften der Basiszelle, die für die Auswahlregeln bezüglich IR- oder Raman-Aktivität der möglichen Kombinationschwingungen bestimmend sind, werden durch diejenigen der Raumgruppe  $C_{2h}^6$  bzw. der dazu isomorphen Punktgruppe  $C_{2h}$  ( $E$ ,  $C_2$ ,  $i$ ,  $\sigma_h$ ) 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 Kombinationschwingungen:

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

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  $\text{SO}_4$ -Ionen und  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle als im Kristall isolierte Komplexe auf, wozu man wegen der weitaus stärkeren Bindung innerhalb dieser Gebilde als zwischen denselben in guter Näherung berechtigt ist, so kann man von den obigen 72 Freiheitsgraden  $2 \times 3$  (von den  $\text{Ca}$ -Ionen)  $+ 4 \times 6$  (von den  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen)  $+ 2 \times 6$  (von den  $\text{SO}_4$ -Ionen)  $= 42$  Freiheitsgrade äußeren 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  $\text{SO}_4$ -Ionen und  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle entfallen damit nur noch 30 Freiheitsgrade. Diese teilen sich auf in 12 innere Schwingungen der 4  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle und 18 der  $\text{SO}_4$ -Ionen, wobei im Gegensatz zum freien Molekül, wo bereits einige Normalschwingungen eines einzelnen  $\text{SO}_4$ -Radikals wegen seiner  $T_d$ -Symmetrie entartet sind, im Kristall die Entartung auf Grund der Wechselwirkung der Gitterbausteine untereinander vollkommen aufgehoben ist<sup>7</sup>. Es existieren 6 IR-aktive innere Schwingungen der  $\text{H}_2\text{O}$ -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  $\text{SO}_4$ -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).



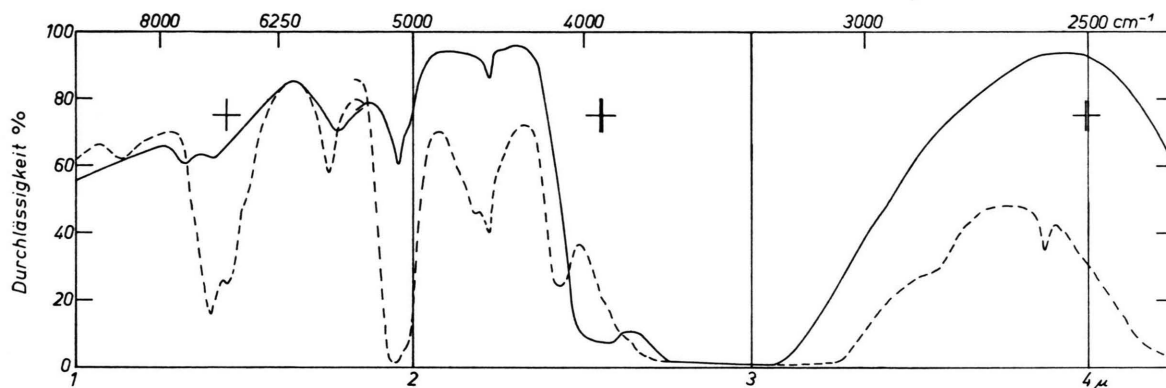


Abb. 2. Die in polarisiertem Licht gemessenen Spektren. a) Probenfläche  $\parallel$  (010)-Ebene; die verschiedenen Stricharten geben die Richtungen an, denen ein maximaler Dichroismus der einzelnen Banden entspricht (bezogen auf Abb. 1): — 1, — — — 1', — x — x — 2, — · — · — 2', — x — x — 3, · · · · · 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 GIELISSE<sup>9</sup>, 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 Kombinationschwingungen 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 dünnste Proben von etwa 50  $\mu$  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 Polarisation 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

<sup>9</sup> 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 Grundschwingungen auftreten, eine Rolle spielt. Die Spektren in Abb. 2 zeigen, daß dies bei  $\nu_1'(\text{H}_2\text{O}, \text{B}_u)$  und  $\nu_3'(\text{H}_2\text{O}, \text{B}_u)$  der Fall ist. Obwohl diese Grundschwingungen 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  $\nu_2'(\text{H}_2\text{O}, \text{B}_u)$  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  $\text{C}_2$ -Achse geschnittenen Proben in bezug auf die (010)-Ebene so orientiert, daß jede Probe eine der in Abb. 1 angegebenen Polarisationsrichtungen enthielt. Polarisationsmessungen an diesen Proben wurden so durchgeführt, daß der  $\mathbf{E}$ -Vektor jeweils senkrecht und parallel zur  $\text{C}_2$ -Achse stand. Abb. 2 gibt eine Übersicht über die wichtigsten aufgenommenen Spektren. Von den parallel zur  $\text{C}_2$ -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 Grundschwingungsfrequenzen die Frequenzen der hier gemessenen Kombinationsbanden mit ihren Polarisations-eigenschaften und ihrer Zuordnung angegeben. Die ersten vier Spalten enthalten eine Zusammenfassung der Grundschwingungsfrequenzen nach SCHAAK. Es bedeuten:  $\nu$ :  $\text{SO}_4$ -Grundschwingungen,  $\nu'$ :  $\text{H}_2\text{O}$ -Grundschwingungen,  $\nu_R$ : behinderte Rotation ( $\text{H}_2\text{O}$ ),  $\nu_A$ : äußere Schwingungen,  $\Theta$ : Winkel des Dipolmoments der  $\text{B}_u$ -Grundschwingungen in bezug auf die kristallographische a-Achse in mathematisch positivem Sinn nach SCHAAK.

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 Polarisations-eigenschaften der beobachteten Banden aufgeführt. Die Indizes 1, 2, 3 und 1', 2', 3' beziehen sich auf die  $\text{B}_u$ -Komponenten (vgl. Abb. 1).  $\text{A}_u$  deutet eine Kom-

ponente parallel zur  $\text{C}_2$ -Achse an. S = Schulter, b = breit, w = schwach, s = stark.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, entsprechen Kombinationsbanden mit  $\text{B}_u$ -Komponenten Dipolmomente mit den Richtungen 1, 2, 3 bzw. 1', 2', 3' in der (010)-Ebene. Nach Abb. 1 sind das die Winkelbereiche  $2^\circ$  bis  $20^\circ$  bzw.  $-70^\circ$  bis  $-88^\circ$  in bezug auf die kristallographische a-Achse in mathematisch positivem Sinne. Es zeigt sich, daß die Dipolmomentrichtungen der  $\text{B}_u$ -Komponenten in dieselben Winkelbereiche bezüglich der a-Achse fallen wie diejenigen der  $\text{B}_u$ -Grundschwingungen (s. Winkel  $\Theta$  in der Tabelle).

Auf Grund der bereits behandelten Auswahlregeln sollten die Kombinationsbanden nur reinen Symmetrietypen  $\text{A}_u$  und  $\text{B}_u$  entsprechen. Trotzdem gibt es im Spektrum nur wenige Banden, deren Polarisationsverhalten auf einen reinen Typ hinweist, wie z. B. die Bande bei  $2014 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\nu_1$ ,  $\text{A}_u$  oder die Banden bei  $2517 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2985 \text{ cm}^{-1}$  (s. Tabelle). Die meisten Banden besitzen sowohl  $\text{A}_u$ - als auch  $\text{B}_u$ -Komponenten in den verschiedenen Richtungen 1, 2, 3 bzw. 1', 2', 3'. Der Grund hierfür ist die relativ geringe Faktorgruppenaufspaltung der inneren Normalschwingungen. Dies hat zur Folge, daß Kombinationen verschiedener Symmetrietypen, die aus denselben Grundschwingungen der isolierten  $\text{SO}_4$ -Gruppen bzw. freien  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle hervorgehen — z. B.  $\nu_1' \text{A}_g + \nu_3 \text{A}_u$  oder  $\nu_1' \text{A}_u + \nu_3 \text{B}_g$  — 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 Polarisations-eigenschaften der Banden geben aus den obigen Gründen wenig Hinweise für die Zuordnung. In der Tabelle werden deshalb nur die Benennungen  $\nu$ ,  $\nu'$  benutzt, die sich auf die Normalschwingungen der isolierten  $\text{SO}_4$ -Gruppen und  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle beziehen.

Bei der Zuordnung wird davon ausgegangen, daß Kombinationen aus zwei Grundschwingungen 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	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Theta$ (Grad)	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) gem.	$\lambda$ ( $\mu$ ) gem.	1, 2, 3 1', 2', 3' A <sub>u</sub>	Kombination
				8772	1,14	w	$\left\{ \begin{array}{l} \nu'_2 + 2 \nu'_3 \\ \nu'_2 + 2 \nu'_1 \end{array} \right\}$
				8225	1,21	Sw	
				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	
				6932	1,442		$2 \nu'_1 + \nu'_2$
				6692	1,494	A <sub>u</sub> , 1, 1'w	$\nu'_1 + \nu'_3$
				6485	1,542	A <sub>u</sub> , 1w, 1'w	$2 \nu'_2 + \left\{ \begin{array}{l} \nu'_3 \\ \nu'_1 \end{array} \right\}$
						1, 1', A <sub>u</sub> w	
				6250	1,60	Sw	$\nu'_2 + \nu'_3 + \nu_3$
				5724	1,747		$2 \nu_3 + \nu'_4$
				5631	1,776	1, A <sub>u</sub>	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 + \nu_3 + \nu'_3 \\ \nu_2 + \nu'_3 + \nu'_2 \end{array} \right\}$
				5525	1,81	1',	
				5277	1,895	Sw	$\nu_1 + \nu'_1 + \nu'_2$
				5171	1,934		$\nu_3 + \nu_4 + \left\{ \begin{array}{l} \nu'_1 \\ \nu'_2 \end{array} \right\}$
				5118	1,954	A <sub>u</sub> , 2, 2'	$\left\{ \begin{array}{l} \nu'_2 + \nu'_3 \\ \nu'_1 + \nu'_2 \end{array} \right\}$
				5061	1,976	A <sub>u</sub> , 2, 2'	
				4831	2,07	w	$\nu'_1 + \nu_1 + \nu_2$
				4695	2,13	S	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_3 + \nu'_3 \\ \nu_3 + \nu'_1 \end{array} \right\}$
				4587	2,18		
				4500	2,222	A <sub>u</sub> , 3w, 3'w	$\nu_1 + \nu'_2$
						3, 3', A <sub>u</sub>	
				4390	2,278	3, A <sub>u</sub> w	$\nu_1 + \nu'_1$
				4098	2,44	3, A <sub>u</sub>	$\nu'_3 + \nu_4$
				4024	2,485	3, 3'w	$\nu'_1 + \nu_4$
				3884	2,575	3, 3'	$(\nu'_{R3}) \nu_2 + \left\{ \begin{array}{l} \nu'_1 \\ \nu'_2 \end{array} \right\}$
				3745	2,67	Sw	
				3677	2,72	Sw	
				3590	2,785	S	$2 \nu_1 + \nu'_2 ?$
$\nu'_3$	$\left\{ \begin{array}{l} A_u \\ B_u \\ A_g \\ B_g \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3530 \\ 3490 * \\ 3479 \\ 3479 \end{array} \right\}$	—	3490	2,865		$\nu'_3$
$\nu'_1$	$\left\{ \begin{array}{l} A_u \\ B_g \\ A_g \\ B_u \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3420 \\ 3403 \\ 3399 \\ 3392 \end{array} \right\}$	—72	3425	2,92	S	$\nu'_1$
				3322	3,01	S	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \nu'_2 \\ 2 \nu_1 + \nu_2 \end{array} \right\}$
				3254	3,075	S	
				3165	3,15	S	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \nu_1 + \nu_2 \\ \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 \end{array} \right\}$
				3057	3,29	Sw	
						3s, 3', A <sub>u</sub> ?	
				2976	3,36	Sb	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \nu_3 + \nu_4 \\ 2 \nu_4 + \nu_2 \end{array} \right\}$
				2809	3,56	Sb	$\nu'_2 + \nu_3$
				2585	3,87	A <sub>u</sub>	$2 \nu_2 + \left\{ \begin{array}{l} \nu'_2 A_u \\ \nu'_2 B_u \end{array} \right\}$
				2517	3,973	3	
				2299	4,35	S	$2 \nu_3$
				2240	4,465	2, 2', A <sub>u</sub>	$\nu'_2 + \nu_4$
				2231	4,49	2, A <sub>u</sub>	$\nu'_2 + \nu_2$
				2201	4,543	2, 2', A <sub>u</sub>	$\nu'_2 + \nu_R, \nu_A ?$
				2167	4,615	Sw	
				2130	4,695	2', A <sub>u</sub>	$\nu_1 + \nu_3$
				2114	4,73	2, A <sub>u</sub>	$\nu_2 + \nu'_2 (\nu'_2 + \nu_R)$
				2014	4,965	A <sub>u</sub>	$2 \nu_1$
				1980	5,05	S	$\nu'_2 + \nu_A$
				1845	5,42	Sw	

Bezeichnung	Sym.-Typ	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Theta$ (Grad)	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) gem.	$\lambda$ ( $\mu$ ) gem.		1', 2', 3' 1, 2, 3 A <sub>u</sub>	Kombination
$\nu'_2$	$\left\{ \begin{array}{l} A_u \\ B_u \\ A_g \\ B_g \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1682 \\ 1624 \\ - \\ - \end{array} \right.$	-86,5	1800	5,56	Sw	2', A <sub>u</sub> w	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_3 + \nu_4 \\ \nu_2 + \nu_3; \\ \nu'_2 B_u \\ \nu_1 + \nu_4 \end{array} \right.$
				1730	5,715			
				1718	5,82	Sw		
				1642	6,09			
				1629	6,14		$\left\{ \begin{array}{l} 3, 3', A_u \\ 3, 3', A_u \\ 2, A_u \\ 2, 2' \\ A_u \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_2 + \nu_3 \\ \nu_1 + \nu_4 \end{array} \right.$
				1606	6,225			
				1550	6,45			
				1530	6,536			
				1325	7,55	S		
				1282	7,80	S		2 $\nu_4$
$\nu_3$	$\left\{ \begin{array}{l} B_u \\ A_g \\ B_g \\ A_u \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1141 \\ 1140 \\ 1139 \\ 1121 \end{array} \right.$	19					
$\nu_1$	$\left\{ \begin{array}{l} B_u \\ A_g \\ A_u \\ B_u \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1108 \\ 1008 \\ 996 \\ 668 \end{array} \right.$	-68					
$\nu_4$	$\left\{ \begin{array}{l} B_g \\ A_g \\ B_g \\ A_u \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 666 \\ 626 \\ 618 \\ 596 \end{array} \right.$	-77					
$\nu_2$	$\left\{ \begin{array}{l} B_u \\ A_g \\ A_u \\ A_u \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 593 \\ 491 \\ 414 \\ - \end{array} \right.$	+14					
$\nu'_R$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu'_{R1} \\ \nu'_{R2} \\ \nu'_{R3} \\ \nu'_{R4} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} A_u \\ A_u \\ B_u \\ A_u \end{array} \right.$	6,6	$\sim 625$				
				$\sim 570$				
				448				
				$\sim 300$				
$\nu_A$	$\left\{ \begin{array}{l} A_g \\ A_g \\ B_g \\ B_g \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 590 \\ 285 \\ 279 \\ 168 \end{array} \right.$						

Tab. 1.

mäßige Übereinstimmung der kombinierten Grundschwingungen mit den gemessenen Bandenfrequenzen. Es zeigt sich, daß im Bereich von 1200–5200 cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>, wo als Zweierkombinationen nur noch 2  $\nu'_1$ , 2  $\nu'_3$  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 H<sub>2</sub>O-Moleküle mit solchen der SO<sub>4</sub>-Ionen anzunehmen. Hierbei muß allerdings erwähnt werden, daß diejenigen Banden, die sich durch Kombination von H<sub>2</sub>O-Schwingungen mit  $\nu_2$  und  $\nu_4$  ergeben, auch durch Hinzunahme von äußeren Drehschwingungen der H<sub>2</sub>O-Moleküle gedeutet werden können. Es sind dies  $\nu'_{R1}$  bei 625 cm<sup>-1</sup> und  $\nu'_{R3}$  bei 448 cm<sup>-1</sup> (s. Tabelle). Läßt man solche Kombinationen zu, so bleibt immer noch der Bereich von 3800–4800 cm<sup>-1</sup>, der nur unter der Annahme vernünftig gedeutet werden kann, daß  $\nu'$  mit  $\nu_1$  und  $\nu_3$  koppelt. Das Auftreten solcher Kombinationen ist jedoch plausibel, da sich die zwischen den SO<sub>4</sub>-Ionen und H<sub>2</sub>O-Molekülen bestehenden Wasserstoffbrücken im IR-Spektrum nachweisen lassen müssen. Es liegt daher nahe, daß in Bereichen, in denen  $\nu_2$  und  $\nu_4$  mit  $\nu'_R$  in den Kombinationen

konkurrieren, zumindest beide Kombinationsarten auftreten können. Ferner ist auf Grund des von SCHAACK gemessenen Temperaturverhaltens der Rotationsbande bei  $625\text{ cm}^{-1}$ , die erst bei Temperaturen um  $80^\circ\text{K}$  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 ( $55\text{ }\mu$ ) hergestellt werden konnten, so daß sie an den Flanken der  $\text{SO}_4$ -Grundschiwingung einige Durchlässigkeit zeigten. Die an diesen Flanken auftretenden Schultern rühren mit großer Wahrscheinlichkeit von Kombinationen mit äußeren Schwingungen her. Eine Zuordnung ist jedoch ohne genaue Kenntnis des Phonenspektrums 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  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen und den  $\text{SO}_4$ -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.