

# Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Festkörperverbindungen<sup>[\*\*]</sup>

Von Hermann J. Becher<sup>[\*]</sup>

*Fortschritte in der Raman- und IR-Spektroskopie bieten für die Untersuchung der optischen Schwingungen in Gitterverbindungen neuerdings erheblich verbesserte Möglichkeiten. Die Interpretation dieser Spektren kann auf den Ansätzen und Erfahrungen der Molekülschwingungsspektroskopie aufbauen. Für die optischen Gitterschwingungen mit gleichphasigen Schwingungsbewegungen in allen Elementarzellen (Wellenvektor  $k=0$ ) erhält man bei einfachen Gittertypen einfache Frequenzgleichungen. Die darin auftretenden Kraftkonstanten lassen sich näherungsweise als Valenzkraftkonstanten interpretieren. Bei typischen Ionengittern ist der Einfluß von Coulomb-Kräften durch die mit der Schwingungsbewegung einhergehende Gitterpolarisation zu berücksichtigen. Wie am Beispiel einiger Spinelle gezeigt wird, kann die Zuordnung von Gitterschwingungen durch Modellberechnungen erleichtert werden.*

## 1. Einleitung

Entsprechend der Arbeitsrichtung des Verfassers geht dieser Beitrag über Schwingungen in Gitterverbindungen von den Methoden der Molekülschwingungsspektroskopie aus. Raman- und IR-spektroskopische Untersuchungen liefern die experimentellen Grundlagen. Die beobachteten Banden sollen nach Möglichkeit Schwingungsbewegungen bestimmter Atome des Gesamtverbands zugeordnet werden, wobei Symmetriebedingungen und Kopplungen innerer Koordinaten zu Normalkoordinaten zu berücksichtigen sind. Derartige Zuordnungen können sich auf Modellberechnungen mit geeignet abgeschätzten Kraftkonstanten stützen, ohne die man die Kopplungsverhältnisse in den Normalkoordinaten meist nur ungenügend übersehen kann. In vollständigeren Rechnungen wird angestrebt, für einfache Grundtypen von Gitterverbindungen aus den zugeordneten Schwingungen mit geeigneten Potentialfunktionen Kraftkonstanten zu erhalten, die für weitere Modellberechnungen dienen und im Zusammenhang mit Bindungsfragen diskutiert werden können.

Demgegenüber hat die theoretische Physik Ansätze entwickelt, die Gitterdynamik fester Stoffe und damit deren vollständiges optisches, dielektrisches und thermisches Verhalten in einer geschlossenen Theorie darzustellen<sup>[1]</sup>. Hierzu können im folgenden nur wenige Hinweise gegeben werden.

Während in einem Molekül mit  $n$  Atomen nur  $3n-6$  Grundschrwingungen möglich sind, weist ein Gitter praktisch eine unendliche Anzahl von Schwingungsfreiheitsgraden auf. Um überhaupt die Gesichtspunkte der Molekülschwingungsspektren auf die Schwingungen der Gitter übertragen zu können, muß man aus dieser unendlichen Anzahl eine begrenzte Zahl zur repräsentativen Darstellung auswählen. Die Theorie der Gitterschwingungen zeigt, daß als Basis für eine derartige Darstellung das

Schwingungsverhalten einer einzigen Elementarzelle gewählt werden kann<sup>[1-3]</sup>. Bei einer Elementarzelle mit  $n$  Atomen lassen sich deren Bewegungsmöglichkeiten durch  $3n$  Koordinaten beschreiben. Drei Freiheitsgrade dieser Bewegung führen zu Translationen der ganzen Elementarzelle,  $3n-3$  gehören zu den optischen Schwingungen des Gitters. Die unendliche Mannigfaltigkeit der Gitterschwingungen ergibt sich daraus, daß die Schwingungsbewegung in einer Elementarzelle gegenüber den benachbarten Elementarzellen des Gitters einen Phasenunterschied haben kann. Bei der Beschreibung der optischen Schwingungen, die im Raman- und IR-Spektrum auftreten, kann man sich weitgehend auf den Grenzfall beschränken, daß die Schwingungsbewegung in allen Elementarzellen des Gitters gleichphasig erfolgt. Zahl, Symmetrieverhalten und optische Beobachtbarkeit dieser Schwingungen im Raman- und IR-Spektrum sind gruppentheoretisch durch die Faktorgruppenanalyse zu bestimmen, die an die Stelle der Punktgruppenanalyse eines isolierten Atomverbandes tritt<sup>[2-4]</sup>.

## 2. Verbesserung der experimentellen Grundlagen zur Untersuchung optischer Gitterschwingungen

Bei früheren schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an Festkörperverbindungen reichte die experimentelle Grundlage oft nicht aus, um die Ergebnisse mit den Erwartungen einer Faktorgruppenanalyse korrelieren zu können. Erhebliche Verbesserungen in der Technik raman- und infrarotspektroskopischer Untersuchungen der letzten Zeit haben neue Möglichkeiten geschaffen. Die Raman-Spektroskopie hat durch die Anregung mit Laserstrahlen einen außerordentlichen Auftrieb erhalten, weil eine enorme Steigerung der Anregungsintensität auf kleinstem Raum sowie eine wesentliche Reduzierung der Probleme des Streulichtes und der Farbigkeit vieler Verbindungen möglich wurde. In der IR-Spektroskopie hat die Ausdehnung des Untersuchungsbereichs nach immer kleineren Wellenzahlen hin große Bedeutung, da die Schwingungen in vielen Gitterverbindungen infolge der kleinen Kraftkonstanten bei sehr kleinen Wellenzahlen liegen.

[\*] Prof. Dr. H. J. Becher  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
44 Münster, Gievenbecker Weg 9-11

[\*\*] Nach einem Vortrag vor der GDCh-Fachgruppe „Festkörperchemie“ am 1. Oktober 1970 in Bonn.

Die Abbildungen 1–3 sollen einen Eindruck von diesen erweiterten Untersuchungsmöglichkeiten geben. In Abbildung 1 ist das IR-Spektrum von festem Bariumtrithiocarbonat, eingebettet in Nujol zwischen Polyäthylenfenstern, im Frequenzbereich von  $350\text{--}30\text{ cm}^{-1}$  wiedergegeben. Diejenigen Schwingungen dieser Verbindung, die im wesentlichen auf Bewegungen in den  $\text{CS}_3^{2-}$ -Ionen zurückzuführen sind, sind in der Literatur bereits beschrieben<sup>[5]</sup>. Hierzu gehört noch die bei  $325\text{ cm}^{-1}$  auftretende Doppelbande. Zusätzlich erscheint bei  $130\text{ cm}^{-1}$  eine Bandengruppe, die man Translations- und Rotationsbewegungen der Ionen im Gitterverband zuordnen muß. Bei  $73\text{ cm}^{-1}$  beobachtet man eine nicht auskompensierte Bande des Fenstermaterials.

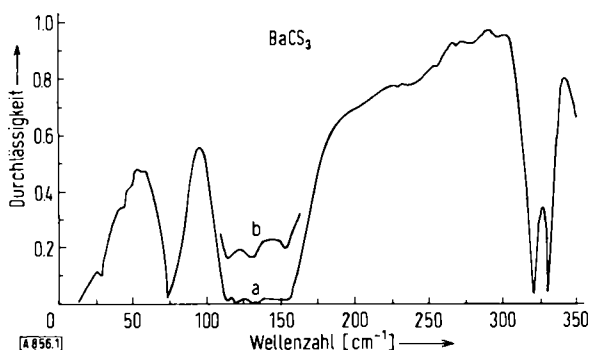


Abb. 1. IR-Spektrum von  $\text{BaCS}_3$ ; Verreibung in Nujol; Meßbereich  $25\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ . Schichtdicke bei b gegenüber a verringert.

Abbildung 2 zeigt das Raman-Spektrum von polykristallinem, tiefrotem Chromtrioxid<sup>[6]</sup>. Zusammen mit dem IR-Spektrum dieser Verbindung lassen sich die beobachteten Banden Kettenschwingungen und  $\text{CrO}_2$ -Gruppenschwingungen der das Gitter aufbauenden  $\text{CrO}_3$ -Ketten zuordnen. Diese Zuordnung wird durch die Berücksichtigung der spektralen Änderungen erleichtert, die man beim Übergang vom Dichromat-Ion über Trichromat und Tetrachromat zum Chromtrioxid feststellt<sup>[6]</sup>.

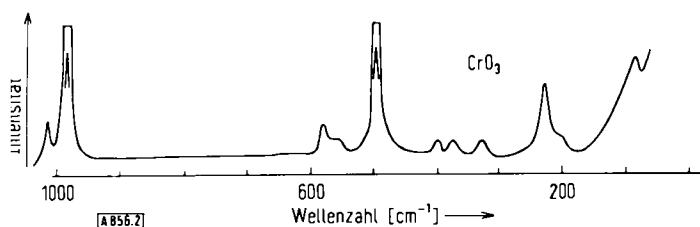


Abb. 2. Raman-Spektrum von  $\text{CrO}_3$ ;  $50\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ . Anregung mit He-Ne-Gaslasers [6].

Abbildung 3 gibt raman-spektroskopische Untersuchungen an einem Einkristall von Magnesiumdifluorid wieder<sup>[7]</sup>.  $\text{MgF}_2$  kristallisiert im Rutil-Gitter. Das dreidimensionale Gitter wird hier durch Bindungen eines einzigen Typs aufgebaut; isolierte Gruppen sind nicht mehr vorhanden. Die Zuordnung der beobachteten Banden zu den durch die Faktorgruppenanalyse abgeleiteten optischen Schwin-

gungen wird durch ihr Verhalten zu den Symmetrieachsen des Kristalls eindeutig festgelegt, das die Einkristalluntersuchung mit polarisierter Laserstrahlung zu kennzeichnen vermag.

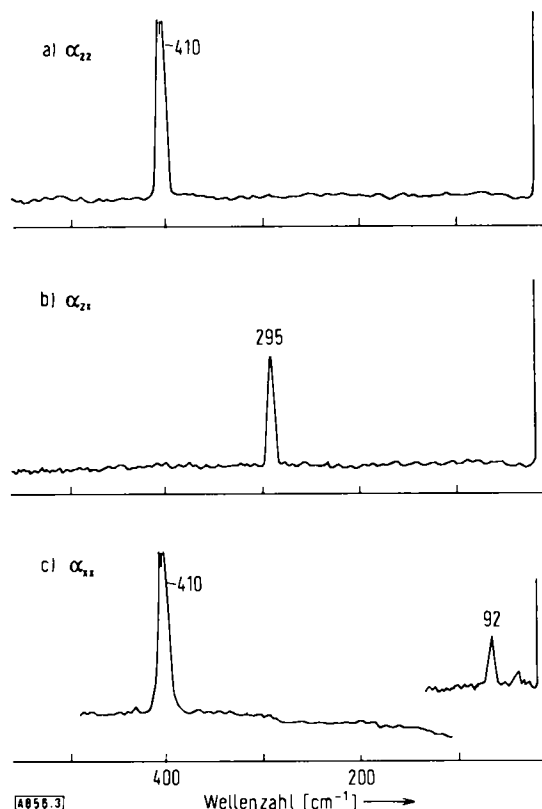


Abb. 3. Raman-Spektrum eines  $\text{MgF}_2$ -Einkristalls bei verschiedener Orientierung Kristall-Laserstrahl [7]. Anregung mit Ar-Ionenlaser.  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{zz}$ ,  $\alpha_{xx}$  = Komponenten des Polarisierbarkeitstensors. Zuordnung der Gitterschwingungen:  $410 = A_{1g}$ ,  $295 = E_g$ ,  $92 = B_{1g}$ .

### 3. Zahl und Symmetrieeigenschaften der Schwingungen von Gitterverbindungen

#### 3.1. Gitterverbindungen mit charakteristischen Gitterkomplexen

Treten in den Gitterverbindungen komplexe Kationen oder Anionen auf, so kann man die beobachteten Schwingungsspektren näherungsweise aus den Erwartungen für die einzelnen Bauverbände ableiten. Zunächst zählt man für eine isoliert angenommene Baugruppe die erwarteten Normalschwingungen nach der Punktgruppenanalyse ab. In einem zweiten Schritt ermittelt man die Lagesymmetrie der Baugruppe im Gesamtgitter, die im allgemeinen von der isolierten Gruppe abweichen wird<sup>[8]</sup>. Die Abzählung des Erwartungsspektrums des einzelnen Bauverbandes nach seiner Lagesymmetrie wird als Lagegruppenanalyse bezeichnet. Bei Baugruppen höherer Symmetrie führt die Lagegruppenanalyse im allgemeinen zu Aufspaltungen entarteter Schwingungen und zur Durchbrechung der Auswahlregeln, die für die isoliert gedachte Gruppe gelten. In einem dritten Näherungsschritt wird dann die Korrelation zwischen den verschiedenen komplexen Gruppen in der Elementarzelle betrachtet. Hierbei ist die

Faktorgruppenanalyse anzuwenden, in welcher die Bewegungsmöglichkeiten in einer Elementarzelle entsprechend ihrer Transformation durch die Operationen der Faktorgruppe klassifiziert werden<sup>[2-4]</sup>. Die Faktorgruppe ergibt sich aus der Raumgruppe des Gitters, wenn man alle Operationen als Einheitsoperationen auffaßt, die die Translationsgruppe der Raumgruppe enthalten. (Die Faktorgruppe ist isomorph mit der Punktgruppe, die der Raumgruppe zugeordnet werden kann.) Während die Punktgruppenanalyse und die Lagegruppenanalyse nur die inneren Schwingungen des jeweils betrachteten komplexen Bauverbandes liefern, erhält man durch die Faktorgruppenanalyse alle Schwingungsfreiheitsgrade der Elementarzelle. Diejenigen, die im wesentlichen auf Bewegungen der Atome innerhalb der einzelnen komplexen Bauverbände zurückgehen, lassen sich getrennt abzählen.

Tabelle 1 gibt als Beispiel die Abzählung der inneren Schwingungen der  $\text{WO}_4^{2-}$ -Ionen in einem Scheelit-Gitter<sup>[9, 10]</sup>. Da die „spektroskopische“ Elementarzelle des Scheelits zwei  $\text{WO}_4^{2-}$ -Einheiten enthält, führt die Faktorgruppenanalyse auf die doppelte Anzahl von  $\text{WO}_4^{2-}$ -Schwingungen wie die Lagegruppenanalyse.

Tabelle 1. Innere Schwingungen der  $\text{WO}_4^{2-}$ -Ionen im Scheelit: a) Isoliertes Anion, Punktgruppe  $T_d$ ; b) Anion im statischen Gitterpotential, Lagegruppe  $S_4$ ; c) zwei Anionen in der Elementarzelle; Faktorgruppe  $C_{4h}$ .

$T_d$	$S_4$	$C_{4h}$	Zuordnung
$A_1(\text{ia}, \text{p})$	$A(\text{ia}, \text{p})$	$\left. \begin{matrix} A_g(\text{ia}, \text{p}) \\ B_g(\text{ia}, \text{v}) \end{matrix} \right\}$	$\nu, \text{WO}_4$
$E(\text{ia}, \text{dp})$	$\left. \begin{matrix} A(\text{ia}, \text{p}) \\ B(\text{a}, \text{p}) \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} A_g(\text{ia}, \text{p}) \\ B_g(\text{ia}, \text{v}) \\ B_g(\text{ia}, \text{p}) \\ A_u(\text{a}, \text{v}) \end{matrix} \right\}$	$\delta, \text{WO}_4$
$F_2(\text{a}, \text{dp})$	$\left. \begin{matrix} B(\text{a}, \text{p}) \\ E(\text{a}, \text{dp}) \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} B_g(\text{ia}, \text{p}) \\ A_u(\text{a}, \text{v}) \\ E_g(\text{ia}, \text{dp}) \\ E_u(\text{a}, \text{v}) \end{matrix} \right\}$	$\nu_{\text{as}}, \text{WO}_4$
$F_2(\text{a}, \text{dp})$	$\left. \begin{matrix} B(\text{a}, \text{p}) \\ E(\text{a}, \text{dp}) \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} B_g(\text{ia}, \text{p}) \\ A_u(\text{a}, \text{v}) \\ E_g(\text{ia}, \text{dp}) \\ E_u(\text{a}, \text{v}) \end{matrix} \right\}$	$\delta_{\text{as}}, \text{WO}_4$

(i)a = (in)aktiv; (d)p = (de)polarisiert; v = verboten.

Bei zahlreichen Ionenverbindungen mit Oxoanionen hat sich der Begriff der „inneren Schwingungen“ als brauchbar erwiesen<sup>[10-12]</sup>. Häufig, wenn auch wegen der Bandbreiten nicht immer, beobachtet man die von der Lagegruppenanalyse vorausgesagten Aufspaltungen und Durchbrechungen der für isolierte Anionen geltenden Auswahlregeln. Die Translations- und Rotationsschwingungen der komplexen Anionen innerhalb des Gitterverbandes liegen im allgemeinen weit unterhalb der Valenzschwingungen, meistens auch noch unterhalb der Deformationsschwingungen des Anions selbst. Daraus folgt, daß die Kraftkonstanten, die zu den Gleichgewichts-

änderungen im Anion gehören, wesentlich größer als die Kraftkonstanten sind, welche die Bewegungen der Kationen und Anionen gegeneinander beschreiben.

### 3.2. Einfache Gitter mit nur einer Bindungsart<sup>[13]</sup>

Die Gesamtheit der Schwingungsfreiheitsgrade kann durch die Bewegungsform der Atome innerhalb einer Elementarzelle und durch den Phasenunterschied dieser Bewegungsform in aufeinanderfolgenden Zellen charakterisiert werden. Der Phasenunterschied soll sich dabei periodisch durch das Gitter fortpflanzen. Optische Schwingungen sind nur möglich, wenn wenigstens zwei Atome in einer Elementarzelle vorhanden sind. Als spektroskopische Elementarzelle zählt die kleinste Gittereinheit, die nicht mehr durch eine einfache Translation erzeugt werden kann. Ein flächenzentriertes Elementgitter hat demnach keine optische Schwingung. Enthält eine Elementarzelle zwei Atome, die zu zwei voneinander verschiedenen primitiven Teilgittern gehören, so müssen diese in einer optischen Schwingung gegeneinander schwingen. Diese Bewegungsform ist bei allen kubischen Gittern entsprechend einer Auslenkung parallel zu den drei gleichen Achsen dreifach entartet. Eine Erläuterung hierzu gibt Abbildung 4 für den Fall des NaCl-Gitters.

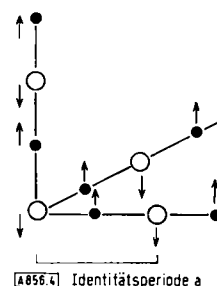


Abb. 4. Schematische Darstellung der optischen Gitterschwingung von NaCl bei  $k=0$ .

Der periodische Phasenunterschied der Schwingungsbewegung angrenzender Elementarzellen führt zu einer Welle, die durch das Gitter fortläuft und durch einen Wellenvektor  $k$  charakterisiert wird. Der Wellenvektor hat den Wert null, wenn alle Elementarzellen in Phase schwingen, die zugehörige Wellenlänge also unendlich ist. Er hat den Wert  $\pi/a$ , wenn die Schwingungsbewegung in benachbarten Elementarzellen in entgegengesetzter Phase erfolgt; hierbei ist  $a$  die Einheit der Translationsperiode. Der Wellenvektor wird im allgemeinen in Einheiten  $\pi/a$  für die charakteristischen Gittergeraden wie  $[001]$ ,  $[011]$  und  $[111]$  angegeben. Der Frequenzwert einer Gitterschwingung hängt von der Bewegungsform in einer Elementarzelle und vom Wellenvektor  $k$  ab. Von  $k=0$  bis  $k=1$  ist ein Kontinuum zu erwarten, das als Zweig bezeichnet wird. Jeder Zweig ist einer bestimmten Schwingungsbewegung der Atome in einer Elementarzelle zuzuordnen.

Durch die Faktorgruppenanalyse wird die Zahl und das Symmetrieverhalten der Schwingungen erhalten, für die  $k=0$  ist. Eine Komplikation tritt dadurch ein, daß die

Schwingungsbewegung in einer Zelle und ihre Ausbreitung im Gitter als Welle parallel oder senkrecht zueinander sein können. Im ersten Fall spricht man von longitudinalen, im zweiten von transversalen Zweigen der Gitterschwingungen. Longitudinale und transversale Zweige unterscheiden sich in ihren Frequenzbereichen, wenn die Schwingungsbewegung zu einer Gitterpolarisation führt. Sie sind auch bei  $k=0$  verschieden. Man kann die longitudinale Schwingung im IR-Spektrum dünner Kristallfilme beobachten, wenn die einfallende Strahlung eine Feldkomponente senkrecht zur Oberfläche des Kristallfilms hat<sup>[14]</sup>. Die Aufspaltung in longitudinale und transversale Zweige kann in einer Kontinuums-theorie unter Berücksichtigung der Brechungs- und Dielektrizitätskonstanten der Gitterverbindung dargestellt werden<sup>[13]</sup>.

In Abbildung 5 ist die Abhängigkeit der Gitterschwingungen des Natriumjodids vom Wellenvektor für drei charakteristische Gittergerade wiedergegeben. Man erkennt jeweils zwei optische und zwei akustische Zweige: Bei den Schwingungen der letzteren bewegen sich die Na- und J-Atome einer Elementarzelle in gleicher Richtung. Die Faktorguppenanalyse ergibt für das NaCl-Gitter eine dreifach entartete Schwingung der Rasse  $F_{1u}$ . Dieser Erwartung entspricht die Frequenz des transversal-optischen Zweiges in Abbildung 5 bei  $k=0$ .

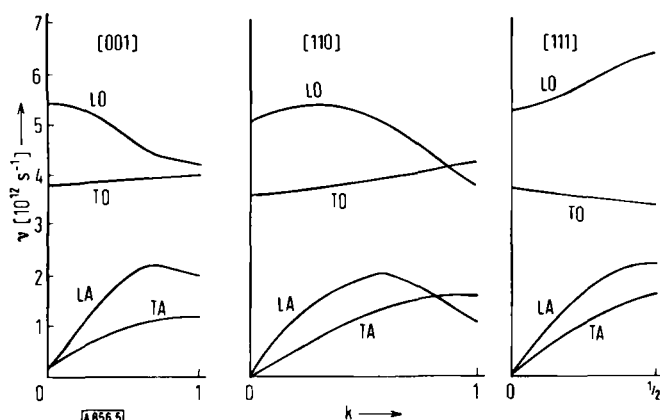


Abb. 5. Gitter-Dispersionskurven für NaJ nach Martin [13]. Darstellung der Frequenzabhängigkeit vom Wellenvektor  $k$  entlang von drei Gittergeraden.  $k$  in der Einheit  $\pi/a$ . LO und TO = longitudinal- bzw. transversal-optisch; LA und TA = longitudinal- bzw. transversal-akustisch.

Die Zuordnung der beobachteten IR- und Raman-Spektren von Gitterverbindungen aufgrund der Faktorgruppenanalyse wird demnach einmal durch die mögliche Aufspaltung in transversale und longitudinale optische Zweige erschwert. Weitere Komplikationen können durch das Auftreten von Multiphononenübergängen entstehen<sup>[13]</sup>. Derartige kombinierte Übergänge sind außer zwischen verschiedenen optischen Zweigen auch zwischen optischen und akustischen Zweigen bei  $k \neq 0$  möglich, wenn nur der Wellenvektor des kombinierten Phonons nahe null ist. So etwa zeigt das IR-Spektrum von NaCl bei geringer Schichtdicke nur eine einzige Bande, entsprechend der erwarteten transversal-optischen Grundschiwingung; bei größerer Schichtdicke kommen weitere, schulterförmige

Banden bei höheren Wellenzahlen hinzu<sup>[15]</sup>. Daraus ergibt sich, daß für eine sinnvolle Zuordnung nicht nur die Zahl und die Symmetrieeigenschaften der erwarteten transversal-optischen Schwingungen festgestellt werden müssen, sondern daß auch ihre ungefähre Frequenzlage abzuschätzen ist.

#### 4. Berechnung von Kraftkonstanten aus den Schwingungen einfacher Gitter ( $k \approx 0$ )

##### 4.1. Diamant- und Zinkblende-Gitter

Die transversal-optische Schwingung eines einfachen AB-Gitters führt zur periodischen Bewegung der beiden Teilgitter gegeneinander. Man kann die Frequenz dieser Gitterschwingung wie bei einem zweiatomigen Molekül zur reziproken Masse der schwingenden Atome und zur Kraftkonstante, die die Auslenkung der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage beschreibt, in Beziehung setzen<sup>[16]</sup>. Diese Kraftkonstante ist im allgemeinen eine Kombination der zu inneren Koordinaten (Abstände benachbarter Atome, von diesen eingeschlossene Winkel) gehörenden Kraftkonstanten, da die Koordinate der Gitterschwingung durch eine Linearkombination der die Gleichgewichtsabstände und Gleichgewichtswinkel im Gitter beschreibenden inneren Koordinaten darstellbar ist. Bei Atomgittern wie Diamant, Silicium oder Siliciumcarbid liegt es nahe, sich die Erfahrungen mit dem Valenzkraftfeld von Molekülverbindungen zunutze zu machen. Danach kann man die Potentialfunktion vieler Moleküle befriedigend durch Valenz- und Deformationskraftkonstanten der Bindungslängen und -winkel beschreiben, wenn man zusätzliche, zu benachbarten Bindungslängen und -winkeln gehörende Wechselwirkungskonstanten berücksichtigt<sup>[17]</sup>. Die Anwendung der FG-Methode<sup>[9]</sup> auf die transversal-optische Gitterschwingung bei  $k=0$  des Diamant-Gitters liefert für den zugehörigen Eigenwert der Säkulargleichung  $F \cdot G - \lambda = 0$  die Gleichung (1)<sup>[16]</sup>.

$$\lambda = \frac{4}{3} \cdot 2\mu_c \cdot F_v \quad (1)$$

$\lambda$  ergibt sich aus der beobachteten Frequenz nach  $\lambda = \nu^2 \cdot 10^{-6} \cdot 0.5891$ . Der Umrechnungsfaktor ist so gewählt, daß  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ,  $F_v$  in  $\text{mdyn}/\text{\AA}$  und die Massen der schwingenden Atome in Atomgewichtseinheiten einzusetzen sind. In der Potentialfunktion sollen als Kraftkonstanten innerer Koordinaten und zugehörige Wechselwirkungskonstanten die folgenden Kraftkonstanten berücksichtigt werden:

- $f_r$  = Valenzkraftkonstante einer Bindung;
- $f_{rr}$  = Wechselwirkungskonstante von zwei benachbarten Bindungen;
- $f_\alpha$  = Deformationskraftkonstante eines Valenzwinkels;
- $f_{\alpha\alpha}$  = Wechselwirkungskonstante von zwei am gleichen Atom gegenüberliegenden Valenzwinkeln;
- $f_{\alpha\alpha'}$  = Wechselwirkungskonstante von zwei an eine Bindung angrenzenden Valenzwinkeln;

[\*] FG-Methode: Berechnung von Normalschwingungen mittels der F- und G-Matrizen für die potentielle und kinetische Energie; vgl. [17].

$f_{ra}$  = Wechselwirkungskonstante einer Bindung mit ihrem angrenzenden Valenzwinkel;

$f_{ra'}$  = Wechselwirkungskonstante einer Bindung mit ihrem der Bindung gegenüberliegenden Valenzwinkel.

Die resultierende Kraftkonstante der Gitterschwingung ergibt sich so als<sup>[18]</sup>:

$$F_v = f_r - f_{rr} + 4(f_s - f_{ss} + f_{ss'}) - 4\sqrt{2} \cdot (f_{ra} - f_{ra'})$$

Aus der Gitterschwingung des Diamanten berechnet man für  $F_v$  den Wert 4.7 mdyn/Å<sup>[18]</sup>. Annähernd den gleichen Wert erhält man, wenn man aus den Ergebnissen der Valenzkraftberechnungen für die CC-Bindungen in gesättigten Kohlenwasserstoffen<sup>[19]</sup> die oben angegebene Kombination bildet. Bemerkenswert ist, daß der Wert für  $F_v$  nahezu mit demjenigen übereinstimmt, den man für die Valenzkraftkonstante einer CC-Einfachbindung berechnet. Offenbar wird bei Kombinationen zwischen Bindungskordinaten und den durch diese Bindungen eingeschlossenen Winkelkoordinaten der Beitrag der Deformationskraftkonstanten durch den Beitrag der Wechselwirkungskonstanten zwischen Valenz- und Winkelkoordinaten weitgehend kompensiert. Dieser an anderer Stelle formulierte Zusammenhang<sup>[20]</sup> ermöglicht es, bei derartigen Kombinationen von Valenz- und Deformationskraftkonstanten auch ohne Kenntnis der Teilgrößen einen angenäherten Wert für die Valenzkraftkonstante zu erhalten. Aus den Gitterschwingungen einer Reihe tetraedrisch koordinierter AB-Gitter wurde daher die Kraftkonstante  $F_v$  berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Diese enthält auch einige Valenzkraftkonstanten von Molekülverbindungen, die die gleiche Bindung aufweisen wie jeweils eine der aufgeführten Gitterverbindungen.

Tabelle 2. Transversal-optische Gitterschwingung ( $k=0$ ) und Kraftkonstante tetraedrisch koordinierter AB-Gitter.

Gitter	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$F_v$ [a] (mdyn/Å)	$d_{AB}$ [b] (Å)	$f_{AB}$ [c] (mdyn/Å)
Diamant	1332 [21]	4.7	1.54	4.4 [19]
Borstickstoff (kubisch)	1090 [22, 23]	3.2	1.57	2.9 [27]
Berylliumoxid (hexagonal)	720, 850 } [24] 950 } [25]	1.3–2.3	1.64	
Siliciumcarbid	833 [15]	2.6	1.89	3.0 [28]
Borosphosphid	820 [23]	2.4	1.97	2.0 [29]
Silicium	507 [26]	1.6	2.35	1.7 [28]
Zinksulfid (kubisch)	312 [13]	0.9	2.34	
Galliumphosphid	366 [13]	1.3	2.36	
Cadmiumsulfid	241 [13]	0.6	2.52	
Indiumphosphid	307 [13]	1.3	2.54	

[a] Nach Gl. (1) mit  $\mu_A + \mu_B$  für  $2\mu_C$ ; [b] kürzester Abstand im Gitter; [c] Valenzkraftkonstante der AB-Bindung in vergleichbarer Molekülverbindung (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und Homologe, BH<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub>, BH<sub>3</sub>·PH<sub>3</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub>).

Wie ersichtlich, hat die Kraftkonstante der Gitterschwingung angenähert den Wert, den man für die Valenzkraftkonstante der Bindung zwischen zwei im Gitter benachbarten Atomen erwarten kann. Der Vergleich

wird durch einige Unsicherheiten über die genaue Lage der Gitterschwingung erschwert. Dies gilt besonders für BeO, dessen Spektrum eine breite Bande mit drei Maxima zeigt. Eventuell ist die Bande bei 950 cm<sup>-1</sup> einer longitudinalen Schwingung zuzuordnen und das Dublett 720/850 cm<sup>-1</sup> auf die hexagonale Symmetrie des Wurtzit-Gitters zurückzuführen. In diesem Fall wählt man zweckmäßig als Kraftkonstante des BeO-Gitters einen Mittelwert aus 1.3 und 1.8 mdyn/Å, welche aus den Banden bei 720 bzw. 850 cm<sup>-1</sup> berechnet wurden.

Aufschlußreich ist ein Vergleich der Kraftkonstanten und der Bindungsabstände in den isoelektronischen Gittern Diamant, kubischer Borstickstoff und Berylliumoxid: Die Kraftkonstante nimmt in dieser Reihe sehr stark ab, der Bindungsabstand hingegen zu, wenn auch wesentlich weniger drastisch. Eine ähnliche Abstufung stellt man bei den isoelektronischen Gittern GaP und ZnS sowie InP und CdS fest. Die starke Abnahme der Kraftkonstante in diesen isoelektronischen Reihen hängt offenbar mit der zunehmenden Polarität der Gitterbindung zusammen. Dieser Sachverhalt tritt bei den im nächsten Abschnitt beschriebenen typischen Ionengittern deutlich hervor.

## 4.2. Ionengitter vom NaCl-Typ

Für ein Gitter vom NaCl-Typ erhält man für die transversal-optische Gitterschwingung ( $k=0$ ) nach ihrer Umrechnung in  $\lambda$  die Gleichung<sup>[16]</sup>

$$\lambda = 2(\mu_A + \mu_B) \cdot F_v \quad (2)$$

Wiederum ist  $F_v$  eine Linearkombination von Kraftkonstanten innerer Koordinaten. Bei typischen Ionengittern ist es sinnvoll, anstelle von Valenz- und Deformationskonstanten sowie den zugehörigen Wechselwirkungskraftkonstanten nur die Änderung in der Repulsionskraft von benachbarten Teilchen und die Änderung der Coulomb-Kräfte im Gitterverband zu berücksichtigen. Dieses Modell zur Beschreibung der Gitterdynamik wird als das Modell starrer Ionenkugeln bezeichnet<sup>[13]</sup>. Da bei der transversal-optischen Gitterschwingung ( $k=0$ ) die Teilgitter der Kationen und Anionen starr gegeneinander schwingen, sind nur die Änderungen der Coulomb-Kräfte zwischen entgegengesetzt geladenen Teilchen zu berücksichtigen.  $F_v$  enthält dann neben der Kraftkonstante für ein unmittelbar benachbartes Ionenpaar die Ableitungen der Coulomb-Kräfte zwischen einem Teilchen und seinen weiter entfernten Gegenionen. Statt durch eine schrittweise Aufsummierung der Ableitungen dieser Coulomb-Kräfte kann man sie als zusammengefaßten Ausdruck auch durch eine Anwendung der Kontinuums-theorie auf die Gitterschwingung erhalten, indem man die Polarisation des Gitters in die Bewegungsgleichungen einführt<sup>[13]</sup>. Im hier diskutierten Fall ergibt sich so die Gleichung

$$F_v = f - \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{q^2}{2d_0^3} \quad (3)$$

$f$  ist die Kraftkonstante eines Ionenpaares,  $q$  die Ionenladung,  $d_0$  der Abstand eines Ionenpaares.

Es läßt sich jedoch leicht zeigen, daß dieser Ansatz nicht ausreicht, die gesamte Gitterdynamik befriedigend wiederzugeben. In einer ersten Verbesserung werden polarisierbare Ionen eingeführt und diese außer durch ihre Polarisierbarkeit durch effektive Ladungen charakterisiert. Aus der Gitterfrequenz bei  $k=0$  sowie aus den dielektrischen Konstanten des Kristalls bei großen und kleinen Frequenzen kann man die Kraftkonstante  $f$  für zwei benachbarte Ionen, die Polarisierbarkeit und die effektive Ladung der Ionen bestimmen. Die Messungen und ihre Auswertung zeigen, daß bei Alkalimetallhalogeniden die effektive Ladung der Ionen ungefähr 80% einer Elementarladung beträgt. Diese kleinere effektive Ladung wird aber durch die Polarisierbarkeit in ihrem Einfluß auf die Gitterschwingung teilweise wieder kompensiert<sup>[13]</sup>.

In neueren Ansätzen zur Darstellung der Gitterdynamik wird ein Schalenmodell verwendet<sup>[30, 31]</sup>. Hierbei berücksichtigt man Kräfte zwischen Ionenrümpfen und starren, kugelsymmetrischen Schalen der negativen Ladung. Mit einem solchen Modell läßt sich der Verlauf der einzelnen Zweige in der Gitterdynamik von Alkalimetallhalogeniden, wie er in Abbildung 5 dargestellt ist, gut wiedergeben. Beschränkt man sich auf die transversal-optische Schwingung bei  $k=0$ , so kann man aus den beobachteten Werten zunächst die resultierende Kraftkonstante  $F_v$  nach Gl. (2) berechnen und aus dieser dann die Kraftkonstante eines Ionenpaares nach Gl. (3) bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten. Bei der Berücksichtigung der Coulomb-Kräfte wurde eine volle Elementarladung als Ionenladung eingesetzt.

als die nach Gl. (3) berechneten Werte für die Kraftkonstante  $f$  (Tabelle 3). Der Unterschied beruht darauf, daß bei der Auswertung von Gl. (3) die volle Ionenladung eingesetzt wurde, während die effektive Ladung etwas kleiner ist.

Neben den Kraftkonstanten sind auch die Gleichgewichtsabstände und für einen weiteren Vergleich die Kraftkonstanten und Gleichgewichtsabstände in den gasförmigen Molekülen NaCl, NaBr, KCl und KBr<sup>[33]</sup> in Tabelle 3 aufgeführt. Wie man sieht, sind die aus den Gitterschwingungen unmittelbar hervorgehenden Kraftkonstanten  $F_v$  sehr klein. Sie lassen bei den verschiedenen Alkalimetallhalogeniden auch keine Abstufung erkennen, wie man sie aufgrund der Gleichgewichtsabstände und etwa der Kraftkonstanten in den Molekülverbindungen NaCl und KCl erwarten sollte. Diese Abstufung wird offenbar durch den Einfluß der Coulomb-Kräfte zu den weiter entfernten Gegenionen verdeckt, deren Ableitungen nach Gl. (3) ein entgegengesetztes Vorzeichen gegenüber der Kraftkonstante eines benachbarten Ionenpaares haben. Auch die Kraftkonstante  $f$  eines benachbarten Ionenpaares im Gitter ist klein, wenn man z.B. das Ergebnis für NaCl im Gitter und für NaCl-Moleküle vergleicht. Dieser Befund ist nicht unerwartet, da die Polarisation der Natrium- und Chlor-Ionen im Gitter, wo sie oktaedrisch von entgegengesetzt geladenen Teilchen umgeben sind, die Elektronendichteverteilung anders beeinflussen wird als in einem NaCl-Molekül.

Die Ermittlung der Kraftkonstante eines Ionenpaares im Gitter aus der Kraftkonstante der Gitterschwingung nach Gl. (3) setzt voraus, daß man eine Angabe über die effektive Ladung der Ionen im Gitter machen kann. Wie

Tabelle 3. Transversal-optische Gitterschwingung ( $k=0$ ) und Kraftkonstante in Alkalimetallhalogenid-Gittern vom NaCl-Typ.

	F				Cl				Br			
	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$F_v$ [a]	$f$ [b]	$d_0$	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$F_v$	$f$	$d_0$	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$F_v$	$f$	$d_0$
Li	304	0.14	0.73	2.01	204	0.07	0.35	2.57	173	0.06	0.29	2.75
Na	246	0.19	0.57	2.31	164	0.11	0.32	2.81	135	0.10	0.28	2.98
K	192	0.14	0.40	2.66	144	0.11	0.27	3.14	116	0.11	0.24	3.29
Rb	160	0.12	0.33	2.81	119	0.11	0.24	3.27	90	0.10	0.22	3.42

[a] Kraftkonstante nach Gl. (2) in  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ; [b]  $f$  nach Gl. (3) in  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ;  $d_0$  in  $\text{\AA}$ .

	$f$	$d_0$
NaCl (Molekül)	1.19	2.51
NaBr (Molekül)	1.05	2.64
KCl (Molekül)	0.87	2.79
KBr (Molekül)	0.84	2.99

Man kann bei den Alkalimetallhalogenid-Gittern den Einfluß der Gitterpolarisation auf die resultierende Kraftkonstante der Gitterschwingung auch dadurch berücksichtigen, daß man die Kraftkonstante aus dem Frequenzwert der longitudinalen Gitterschwingung bei  $k=0$ <sup>[32]</sup> berechnet. Erhalten wird so unmittelbar eine Kraftkonstante, bei der der Einfluß der Fernkräfte durch die Gitterpolarisation bereits eliminiert ist. Ihre Werte sind bei den Alkalimetallhalogeniden etwa 5–10% niedriger

früher erwähnt, zeigt die vollständigere Gitterdynamik, daß schon bei Alkalimetallhalogeniden als effektive Ladung nur ca. 80% der vollen Ionenladung in Betracht kommen. Bei höher geladenen Ionen im Gitter wird man mit noch geringeren Anteilen der vollen Ionenladung rechnen müssen. Entsprechende Daten können für MgO und CaO, beides Gitter vom NaCl-Typ, ausgewertet werden. Tabelle 4 enthält die beobachteten transversalen und longitudinalen Gitterschwingungen bei  $k=0$ <sup>[32]</sup> sowie die daraus nach Gl. (2) berechneten Kraftkonstanten. Für das Modell der Ionenkugeln mit polarisierbaren Ionen, die eine effektive Ladung  $q$  tragen, kann  $q$  aus Gl. (3) bestimmt werden, wenn für  $F_v$  die Kraftkonstante aus der transversalen Gitterschwingung und für  $f$  die Kraftkonstante aus der longitudinalen Gitterschwingung

Tabelle 4. Gitterschwingungen ( $k=0$ ) und Kraftkonstanten von MgO und CaO.

		$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$F_v$ [a] ( $\text{mdyn}/\text{\AA}$ )	$q$ [b] (Ladungseinheiten)
MgO	TO	403	0.47	1.39
	LO	717	1.46	
CaO	TO	286	0.28	1.56
	LO	577	1.12	

TO = transversal-optisch

LO = longitudinal-optisch

[a] Nach Gl. (2); [b] nach Gl. (3) für die Bedingung  $f = F_v(\text{LO})$ .

eingesetzt wird. Letzteres ist gerechtfertigt, da bei der zur longitudinalen Gitterschwingung gehörenden Kraftkonstanten die Coulomb-Kräfte der Gitterpolarisation nicht wirksam werden.

### 4.3. Calciumfluorid

Für  $\text{CaF}_2$  kann man die Kraftkonstanten  $F_v$  aus der transversalen und der longitudinalen Komponente der Gitterschwingung  $F_{1u}$  berechnen und zur Bestimmung der effektiven Ladung ebenso wie beim CaO verfahren (Tabelle 5).  $q$  stellt hier die effektive Ladung des Calcium-Ions sowie die Summe der Ladungen von zwei Fluor-Ionen dar, da die beiden Fluorteilgitter in der Rasse  $F_{1u}$  gleichphasig schwingen. Es ergeben sich ungefähr gleich große effektive Ladungen der Calcium-Ionen wie beim CaO. Aus der raman-aktiven Gitterschwingung von  $\text{CaF}_2$  in  $F_{2g}$  kann ebenfalls eine Kraftkonstante berechnet werden, bei der die Fernkräfte der Gitterpolarisation nicht wirksam sind, weil der zugehörigen Schwingungsform keine Polarisation des Gitters entspricht. Transversale und longitudinale Komponenten der Gitterschwingung sind in  $F_{2g}$  daher frequenzgleich. Die berechnete Kraftkonstante ist etwas niedriger als die aus der longitudinalen Gitterschwingung in  $F_{1u}$ . Hierin zeigt sich, daß bei der Beurteilung der berechneten Kraftkonstanten auch Wechselwirkungskräfte der benachbarten Valenzkoordinaten zu berücksichtigen sind. Ohne diese

Tabelle 5. Gitterschwingungen ( $k=0$ ) und Kraftkonstanten von  $\text{CaF}_2$ .

		$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$F_v$ ( $\text{mdyn}/\text{\AA}$ )	
in $F_{1u}$	TO	266	0.34	$\text{aus } \lambda = \frac{8}{3} (\mu_{Ca} + \frac{1}{2} \mu_F) \cdot F_v$
	LO	482	1.11	
in $F_{2g}$	(TO=LO)	322	0.87	$\text{aus } \lambda = \frac{4}{3} \mu_F \cdot F_v$

$q$  nach Gl. (3) für die Bedingung  $f = F_v(\text{LO})$  in  $F_{1u} = 1.46$  Ladungseinheiten.

lassen sich so nur Näherungswerte für die Valenzkraftkonstanten im Gitter berechnen, wie aufgrund der Erfahrungen mit dem einfachen Valenzkraftmodell bei Molekülverbindungen auch zu erwarten ist.

## 5. Spinell-Gitter. Zuordnung der IR-aktiven Gitterschwingung und Kraftkonstantenberechnung

Beim Spinell-Gitter ergibt die Faktorgruppenanalyse vier IR-aktive Gitterschwingungen in der Rasse  $F_{1u}$ <sup>[34]</sup>. IR-spektroskopische Untersuchungen an einer größeren Zahl von Spinellen liegen vor. Wir diskutieren hier zunächst nur die Vertreter  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , die noch als Gitter mit komplexen Baugruppen aufgefaßt werden können. Die spektroskopischen Befunde sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Von den vier erwarteten infrarotaktiven Schwingungen werden jeweils nur zwei beobachtet, die näherungsweise als Valenz- und Deformationsschwingung der tetraedrischen Oxoanionen beschrieben werden können. Die sogenannten äußeren Schwingungen, Bewegungen der Anionen gegen die Kationen, sind bei wesentlich kleineren Wellenzahlen zu erwarten, da die zu erwartenden Valenzkraftkonstanten für Ionenpaare aus Natrium- und Sauerstoff-Ionen im Vergleich zu denen der MoO- und WO-Bindungen sehr klein sind.

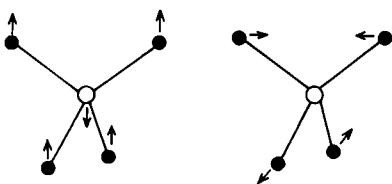
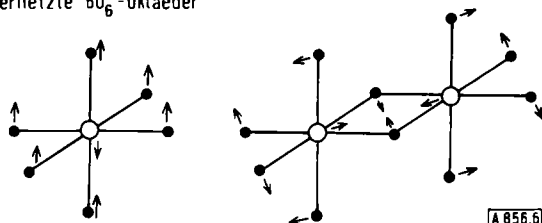
Tabelle 6. Beobachtete IR-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Spinelle  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Vergleich mit den Lösungsspektren.

$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	$\text{MoO}_4^{2-}$ -Lösung	$\text{Na}_2\text{WO}_4$	$\text{WO}_4^{2-}$ -Lösung
838	840 ( $\nu \text{ MoO}_4$ )	835	833 ( $\nu \text{ WO}_4$ )
$\approx 325$	318 ( $\delta \text{ MoO}_4$ )	320	322 ( $\delta \text{ WO}_4$ )

Kraftkonstanten ( $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ) aus den Schwingungen der „isolierten“ Anionen in der Rasse  $F_2$ :

	$\text{MoO}_4^{2-}$	$\text{WO}_4^{2-}$
$F(\nu)$	5.5	5.9
$F(\delta)$	0.35	0.4

Andere Verhältnisse finden wir beim  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  vor. Abbildung 6 zeigt die Schwingungsformen für die tetraedrischen und die vernetzten oktaedrischen Baueinheiten des Gitters, welche in der Rasse  $F_{1u}$  durch Symmetriekombination cartesischer Koordinaten möglich sind<sup>[35]</sup>. Die für die tetraedrischen Baueinheiten gewählten Koordinaten lassen sich so transformieren, daß eine von ihnen zu einer Valenzkoordinate und die andere zu einer Winkelkoordinate wird. Bei den oktaedrischen Baueinheiten ist eine solche Transformation in reine Valenz- und Deformationskoordinaten nicht möglich. Die in der Abbildung dargestellten Schwingungsformen sind in den Normalkoordinaten gekoppelt, da die Sauerstoff-Ionen beiden Koordinationspolyedern angehören. Eine Vereinfachung ergibt sich, wenn man bei den Schwingungsformen der oktaedrischen Baueinheit jeweils die winkelerhaltenden Kräfte vernachlässigt. Dann lassen sich die Frequenzgleichungen für die vier IR-aktiven Gitterschwingungen des Spinell-Gitters in zwei Blöcke von je zwei Schwingungen aufspalten, in denen eine Oktaederschwingung mit der Valenzschwingung des Tetraeders, die andere Oktaederschwingung mit der Deformationsschwingung des Tetraeders gekoppelt ist. Nach diesem Modell erwarten wir für das Spinell-Gitter im Falle von  $\text{MgAlO}_4$  drei Schwingungen im Valenzschwingungsbereich der Okta-

a)  $AO_4$ -Tetraederb) vernetzte  $BO_6$ -OktaederAbb. 6. Schwingungsformen zu den  $F_{1u}$ -Schwingungen des Spinell-Gitters; A auf tetraedrischen, B auf oktaedrischen Plätzen der Sauerstoff-Packung.

eder und Tetraeder sowie eine im Deformationsschwingungsbereich.

In den IR-Spektren verschiedener Verbindungen vom Spinell-Typ mit ähnlichen Bindungsverhältnissen wie im  $MgAl_2O_4$  wurden jeweils zwei starke Banden im Erwartungsbereich der Valenzschwingungen beobachtet, die in einigen Fällen von einer schwächeren schulterförmigen Bande bei höheren Wellenzahlen begleitet werden<sup>[34]</sup>. Die beiden starken Banden sind plausibel den Schwingungsformen zuzuordnen, die aus der Kopplung einer Valenzkoordinate des tetraedrischen mit einer Valenzkoordinate des oktaedrischen Verbandes entstehen. In einer schwächeren schulterförmigen Bande könnte sich die erwartete dritte Valenzschwingung zeigen. Berechnungen zur Zuordnung der beiden starken Banden wurden für verschiedene Spinelle vorgenommen (Tabelle 7). Man findet, daß bei den vier ersten Verbindungen plausible Werte für die Valenzkraftkonstanten nur erhalten werden, wenn jeweils an der tieferen Schwingung die Valenzkoordinate des tetraedrischen Bauverbandes überwiegt. Bei den zuletzt genannten Spinellen mit Cr auf den B-Plätzen ist es umgekehrt. Die Kopplung zwischen beiden Valenzschwingungen ist aber beträchtlich. Aus den beobachteten Frequenzen sind nur dann reelle Lösungen für die Kraftkonstanten erhältlich, wenn die Wechselwirkungskraftkonstante der Bindungen von einem Sauerstoffatom zu einem Metall-Atom der tetraedrischen und der oktaedrischen Gruppe positiv ist. Die berechneten Kraftkonstanten hängen vom Wert dieser Wechselwirkungskonstante ab. Innerhalb dieser Lösungsbereiche sind nur solche Werte für die Kraftkonstanten plausibel und halten einem Vergleich innerhalb der ganzen Reihe stand, bei denen das Wechselwirkungsglied möglichst klein ist, so daß man die Grenze des reellen Lösungsbereiches erreicht. Diese Werte sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Sie zeigen, daß die Kraftkonstante für die MgO- und die AlO-Bindung jeweils bei 1.9 mdyn/Å liegt. An sich sollte man wegen der größeren effektiven Kernladung des Aluminiums eine größere Kraftkonstante der AlO- als der MgO-Bindung erwarten. Der

Einfluß der vergrößerten Kernladung des Aluminiums wird aber offensichtlich durch die kleinere Koordinationszahl des Magnesiums ausgeglichen. In Übereinstimmung mit dem Rechnungsergebnis sind die MgO- und AlO-Abstände in  $MgAl_2O_4$  fast genau gleich. Die Kraftkonstante der MgO-Bindung ist in  $MgAl_2O_4$  und  $MgCr_2O_4$  merklich größer als in MgO und zeigt auch damit den Einfluß der Koordinationszahl.

Tabelle 7. Auswertung von zwei IR-aktiven Schwingungen in Spinellen vom Typ  $AB_2O_4$ .

B	A	$\nu_B$	$\nu_A$	$F_{AB}$	$F_B$	$F_A$
Al	Mg	690	538	0.2	1.86	1.82
Al	Mn	649	529	0.5	1.87	2.29
Al	Fe	671	562	0.5	1.81	2.85
Al	Co	680	562	0.5	1.88	2.85
Al	Zn	667	562	0.5	1.93	2.51
Cr	Mg	508	645	0.35	2.03	1.87
Cr	Co	526	627	0.75	2.17	2.80

$\nu_A$  und  $\nu_B$ : gekoppelte Valenzschwingungen des  $AO_4$ -Tetraeders bzw. des  $BO_6$ -Oktaeders;  $\nu$  in  $cm^{-1}$ .

$F_A$  = Valenzkraftkonstante im  $AO_4$ -Tetraeder in mdyn/Å.

$F_B$  = Valenzkraftkonstante im  $BO_6$ -Oktaeder in mdyn/Å.

$F_{AB}$  = Wechselwirkungskonstante.

Einen gleichartigen Einfluß der Koordinationszahl auf die Kraftkonstante und damit die Lage der Gitterschwingung lassen die Spektren von FeO (NaCl-Gitter) und  $Fe_3O_4$  (inverser Spinell-Typ) erkennen. Im erstgenannten liegt die Gitterschwingung bei  $400\text{ cm}^{-1}$ , im anderen werden – wie bei den zuvor behandelten Spinellen – zwei starke Banden, bei 375 und  $570\text{ cm}^{-1}$ , beobachtet<sup>[36]</sup>. Von ihnen wird die erste stärker durch die Valenzkoordinaten des oktaedrisch koordinierten Eisens, die zweite stärker durch die des tetraedrisch koordinierten Eisens bestimmt. Es wurde gezeigt<sup>[36]</sup>, daß im Spektrum von FeO, bei der Zusammensetzung  $Fe_{0.95}O$ , neben der starken Bande bei  $400\text{ cm}^{-1}$  eine schwache Bande bei  $590\text{ cm}^{-1}$  auftritt, deren Intensität mit wachsendem Defekt an Eisen zunimmt. Aus ihrer Frequenzlage wird geschlossen, daß die in der Defektstruktur vorhandenen  $Fe^{3+}$ -Ionen sich auf tetraedrisch koordinierten Gitterplätzen befinden. Mit der vorangegangenen Charakterisierung der Valenzschwingungen in Spinell-Gittern durch Valenzkoordinaten der tetraedrisch und der oktaedrisch koordinierten Gruppen ist diese Schlußfolgerung in Übereinstimmung.

Eingegangen am 4. November 1970 [A 856]

[1] M. Born u. K. Huang: Dynamical Theory of Crystal Lattices. Oxford University Press, London 1954.

[2] S. Bhagavantam u. T. Venkatarayudu, Proc. Indian Acad. Sci. 9A, 224 (1939); Theory of Groups and its Application to Physical Problems. Bangalore Press, Bangalore 1951.

[3] D. F. Hornig, J. Chem. Phys. 16, 1063 (1948); W. Vedder u. D. F. Hornig, Advan. Spectrosc. 2, 189 (1961).

[4] H. Winston u. R. S. Halford, J. Chem. Phys. 17, 607 (1949).

[5] B. Krebs, A. Müller u. G. Gattow, Z. Naturforsch. 20b, 1017 (1965).

[6] R. Mattes, Habilitationsschrift, Universität Münster 1970.

[7] S. P. S. Porto, P. A. Fleury u. T. C. Damen, Phys. Rev. 154, 522 (1967).

[8] R. S. Halford, J. Chem. Phys. 14, 8 (1946).

[9] R. K. Khanna u. E. R. Lippincott, Spectrochim. Acta 24A, 905 (1968).



- [10] K. Ulbricht u. H. Kriegsmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 358, 193 (1968).
- [11] R. G. Brown u. S. D. Ross, Spectrochim. Acta 26 A, 945 (1970).
- [12] H. Hezel u. S. D. Ross, Spectrochim. Acta 22 A, 1949 (1966).
- [13] D. H. Martin, Advan. Phys. 14, 39 (1965).
- [14] D. W. Berreman, Phys. Rev. 130, 2193 (1963).
- [15] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen. Bd. I/4. 6. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1955.
- [16] T. Shimanouchi, M. Tsuboi u. T. Miyazawa, J. Chem. Phys. 35, 1597 (1961).
- [17] H. J. Becher, Fortschr. Chem. Forsch. 10, 156 (1968).
- [18] H. J. Becher, unveröffentlicht.
- [19] J. H. Schachtschneider u. R. G. Snyder, Spectrochim. Acta 19, 117 (1963); 21, 169 (1965).
- [20] H. J. Becher u. K. Baltein, Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 54, 302 (1967).
- [21] J. J. Fox u. A. E. Martin, Phil. Trans. Roy. Soc. London A 232, 463 (1934).
- [22] H. J. Becher u. H. Baechle, unveröffentlicht.
- [23] S. S. Mitra, Phys. Rev. 155, 1039 (1967).
- [24] S. Tolksdorf, Z. Physik. Chem. 132, 161 (1928).
- [25] The Sadtler Standard Spectra, Inorganics and related compounds. Sadtler Res. Lab., Philadelphia PA 1967.
- [26] H. Paltsevsky, D. I. Hughes, W. Kley u. E. Tunkelo, Phys. Rev. Lett. 2, 258 (1959).
- [27] W. Sawodny u. J. Goubeau, Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 44, 227 (1965).
- [28] J. L. Duncan, Spectrochim. Acta 20, 1807 (1964).
- [29] W. Sawodny u. J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem. 356, 288 (1968).
- [30] Schalenmodell: B. G. Dick u. A. W. Overhauser, Phys. Rev. 112, 90 (1958).
- [31] W. Cochran, Rep. Progr. Phys. 26, 1 (1963).
- [32] Nach Messungen von G. R. Wilkinson, Phys. Dep. Kings College, London; vorgetragen: Conf. Mol. Spectrosc., Brighton, 17.–19. April 1968.
- [33] J. G. Herzberg: Spectra of Diatomic Molecules. D. Van Nostrand, Princeton 1950.
- [34] W. B. White u. B. A. DeAngelis, Spectrochim. Acta 23 A, 985 (1967).
- [35] H. D. Lutz, Z. Naturforsch. 24 a, 1417 (1969).
- [36] P. Tarte, J. Preudhomme, F. Jeannot u. O. Evrard, C. R. Acad. Sci. Paris C (269), 1529 (1969).

## Makrocyclische Polyäther und ihre Komplexe<sup>[\*\*\*]</sup>

Von C. J. Pedersen und H. K. Frensdorff<sup>[\*]</sup>

*Die wichtigste und nahezu einzigartige Eigenschaft der makrocyclischen Polyäther („Kronenverbindungen“) ist ihre Tendenz zur Komplexbildung mit Alkalimetallsalzen und Salzen mit ähnlichen Kationen. Derartige Komplexe werden durch nichtgerichtete Coulomb-Kräfte zwischen dem Kation und den negativen Enden der C—O-Dipole zusammengehalten. Die Stabilität der Polyäther-Komplexe hängt vor allem davon ab, wie gut das Kation in den Polyätherring hineinpaßt, aber auch von der Ladungsdichte des Kations und – in Lösung – von der Solvationsstärke des Mediums. Die cyclischen Polyäther sind mit Erfolg u. a. bei Arbeiten mit Ionenverbindungen in organischen Lösungsmitteln sowie zur Untersuchung des Ionentransports in biologischen Systemen verwendet worden.*

### 1. Einleitung

Daß Natrium-Ionen, Kalium-Ionen und verwandte Kationen mit neutralen Molekülen Komplexe bilden, ist ein ungewöhnliches Phänomen. Stabile stöchiometrische Komplexe dieser Art wurden erst vor wenigen Jahren bekannt<sup>[1,2]</sup>, und zwar zuerst nur solche mit biogenen Liganden (siehe Abschnitt 1.3). Deshalb haben die kürzlich synthetisierten makrocyclischen Polyäther<sup>[3,4]</sup> in mehreren Bereichen der Chemie beträchtliches Interesse hervorgerufen, denn zahlreiche ihrer Komplexe mit Alkalimetallsalzen und anderen Salzen sind sowohl in Lösung als auch in kristalliner Form beständig.

Bisher konnten mehr als sechzig makrocyclische Polyäther dargestellt werden: neutrale Verbindungen, in denen

vier bis zwanzig Sauerstoffatome durch jeweils zwei oder mehr Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind. Zur Komplexbildung besonders geeignet sind Polyäther mit fünf bis zehn Sauerstoffatomen, zwischen denen sich jeweils zwei Kohlenstoffatome befinden. Diese Verbindungen bilden mit Salzen 1:1-Komplexe, in denen das Kation von den Sauerstoffatomen des Polyätherrings umschlossen ist. Elektrostatische Anziehungskräfte zwischen den negativ geladenen Sauerstoffatomen in den C—O-Dipolen und dem Metall-Ion halten es in seiner Position fest. Gelegentlich treten auch 2:1- oder sogar 3:2-Polyäther-Salz-Komplexe auf<sup>[5]</sup>. Bisher wurden Komplexe der cyclischen Polyäther mit folgenden Kationen beobachtet: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Ra<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>, Tl<sup>+</sup>, Ce<sup>3+</sup> und Pb<sup>2+</sup><sup>[3]</sup>. Über derartige Komplexe mit Übergangsmetall-Ionen ist nur gelegentlich berichtet worden<sup>[6]</sup>.

Dieser Fortschrittsbericht konzentriert sich auf Darstellung, chemische und physikalische Eigenschaften, Struktur sowie Stabilität der makrocyclischen Polyäther und ihrer Komplexe.

[\*] C. J. Pedersen und Dr. H. K. Frensdorff [\*\*]  
Elastomer Chemicals Department, Du Pont Experimental Station  
Wilmington, Delaware 19898 (USA)

[\*\*] Korrespondenzautor.

[\*\*\*] 255. Mitteilung aus dem Elastomer Chemicals Department der E. I. Du Pont de Nemours and Company, Inc.