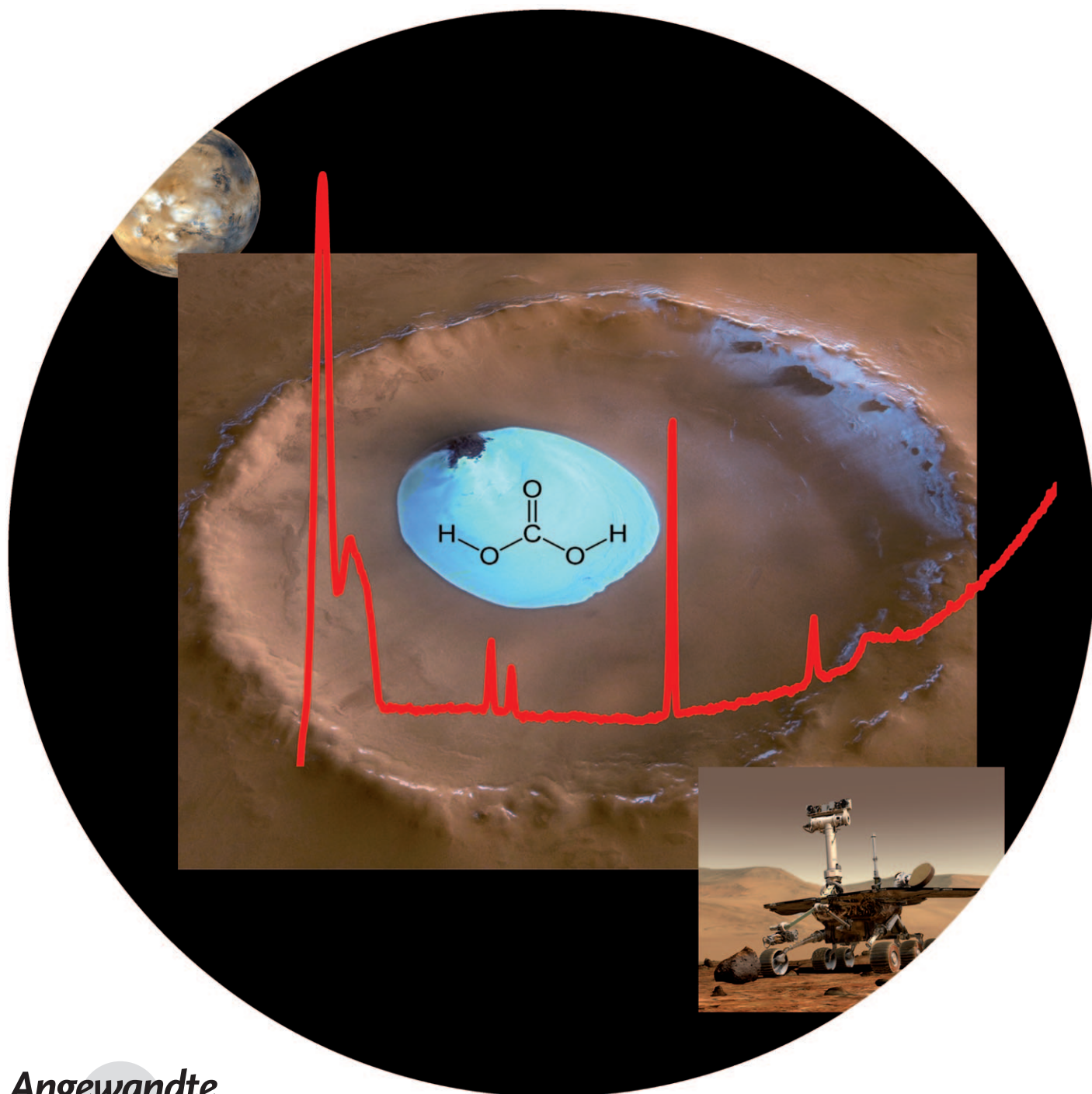


# Raman-spektroskopische Studie der Phasenumwandlung von amorph in kristalline $\beta$ -Kohlensäure\*\*

Ingrid Kohl, Katrin Winkel, Marion Bauer, Klaus R. Liedl, Thomas Loerting\* und Erwin Mayer



Kohlensäure,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , ist das kurzlebige Zwischenprodukt der Protonenübertragung im System  $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ,<sup>[1-9]</sup> und sie kann auf zwei grundlegend verschiedenen Wegen hergestellt werden: 1) durch hochenergetische Bestrahlung von kryogenen  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen<sup>[10-17]</sup> oder durch Bestrahlung der festen Reinsubstanz  $\text{CO}_2$  mit Protonen<sup>[13]</sup> und 2) durch Protonierung von Hydrogencarbonat oder Carbonat mittels einer kryogenen Methode, die in unserer Forschungsgruppe entwickelt wurde.<sup>[18-24]</sup> Fourier-Transformation(FT)-IR-spektroskopische Studien belegen die Bildung unterschiedlicher Polymorphe. Ein Polymorph ( $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$ ) entsteht bei hochenergetischer Bestrahlung<sup>[10-17]</sup> oder bei Protonierung in gefrierkonzentrierten wässrigen Lösungen,<sup>[19,20,22,24]</sup> das andere ( $\alpha\text{-H}_2\text{CO}_3$ ) bei Protonierung in methanolischer Lösung.<sup>[18,19,21-24]</sup>  $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$  kann durch Behandlung mit Methanol/HCl in  $\alpha\text{-H}_2\text{CO}_3$  überführt werden.<sup>[19]</sup> Bisher wurden diese beiden Polymorphe nur IR-spektroskopisch charakterisiert. Quantenmechanische Rechnungen auf hohem Niveau ergaben, dass wasserfreie  $\text{H}_2\text{CO}_3$  in der Gasphase kinetisch sehr stabil ist: Die Halbwertszeit beträgt bei Raumtemperatur ungefähr 180 000 Jahre.<sup>[25]</sup> Ein weiteres Ergebnis war, dass bis zu drei Wassermoleküle nötig sind, um experimentelle Zerfallsgeschwindigkeiten zu erreichen.<sup>[26]</sup>

Wegen der Koexistenz von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  in verschiedenen astrophysikalischen Umgebungen, z. B. auf den Oberflächen von eishaltigen interstellaren Staubwolken, wird die Bildung von fester oder gasförmiger Kohlensäure durch hochenergetische Strahlung vermutet und deren astrophysikalische Bedeutung diskutiert.<sup>[8,12,13,16,17,19,20,23,27-31]</sup> Insbesondere legt ein Vergleich des IR-Spektrums von  $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$  mit Spektren vom Mars die Vermutung nahe, dass  $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$  auf dessen Oberfläche existiert.<sup>[28]</sup>

Hier beschreiben wir die Raman-Spektren von amorpher  $\text{H}_2\text{CO}_3$  und von  $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$ , die sich durch Phasenumwandlung beim Erwärmen bildet. Diese Spektren sind essenziell für die Suche nach Kohlensäure auf dem Mars durch „In situ Planetary Raman Spectroscopy“.<sup>[32]</sup> Geplant ist die Suche nach Mineralien und wasserhaltigen und organischen Phasen, wofür Raman-Spektren aus dem Labor für den Vergleich benötigt werden. Für die erwartete Marslandung in diesem Jahr wird derzeit das Mars-Microbeam-Raman-Spektrometer<sup>[33]</sup> weiterentwickelt (Lit. [32]).

In Abbildung 1 ist zu sehen, wie sich das Raman-Spektrum von amorpher  $\text{H}_2\text{CO}_3$  beim Erwärmen von 190 auf 200 und schließlich auf 210 K in das Spektrum von  $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$  umwandelt. Der beste IR-spektroskopische Indikator (Abbildung 1 in Lit. [24]) für die Bildung von  $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$  ist das Wachstum der scharfen Bande bei einer Wellenzahl von  $1037\text{ cm}^{-1}$  (in Lit. [10,12,18] der  $\nu_s(\text{C}(\text{OH})_2)$ -Schwingung zugeordnet). Diese IR-Bande hat nach dem Erwärmen auf 190 K nur eine geringe Intensität und wird beim weiteren Erwärmen auf 200 und 210 K wesentlich intensiver (Abbildung 1a,c,e). Die Raman-Spektren (Abbildung 1b,d,f) wurden immer direkt im Anschluss an die IR-Spektren aufgenommen und zeigen, wie sich der bei 190 K vorliegende Festkörper beim weiteren Erwärmen in eine andere Spezies umwandelt. So verschiebt sich die Bande mit einem Maximum bei  $1376\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 1b) nach  $1400\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 1f). Parallel entwickelt sich aus dem Drei-Banden-System mit Peaks bei 587, 620 und  $673\text{ cm}^{-1}$  in Abbildung 1b ein Zwei-Banden-System bei 598 und  $650\text{ cm}^{-1}$ . Bei 200 K (Abbildung 1d) liegt eine Mischung beider Spezies vor. Aufgrund unserer IR-spektroskopischen Befunde<sup>[24]</sup> ordnen wir das Raman-Spektrum, das nach dem Erwärmen auf 190 K erhalten wurde, der amorphen  $\text{H}_2\text{CO}_3$  zu, das nach dem Erwärmen auf 200 K erhaltene einer Mischung aus amorpher und  $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$  und schließlich das nach dem Erwärmen auf 210 K erhaltene der  $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$ . Letztere enthält noch eine geringe Menge an amorpher  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , was durch die schwache Bande bei  $676\text{ cm}^{-1}$  angezeigt wird.

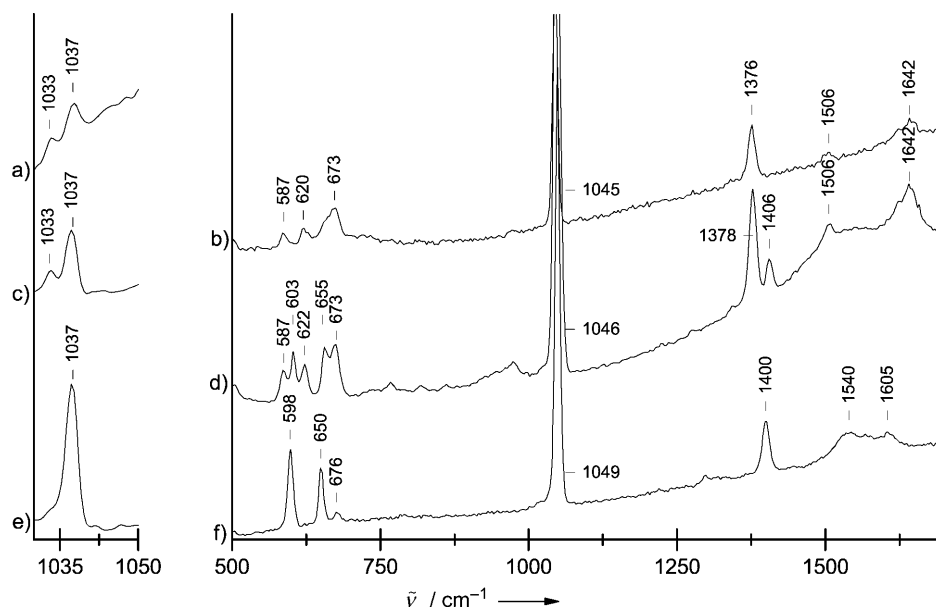
In Abbildung 2 wird das IR-Spektrum eines Films von  $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$  (Abbildung 2a) den Raman-Spektren desselben Films bei niedriger (Abbildung 2b) und hoher (Abbildung 2c) Auflösung gegenübergestellt. Das IR-Spektrum entspricht dem der  $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$  aus Lit. [10-17,19,20,22,24]. Das zugehörige Raman-Spektrum wird für einen größeren Bereich gezeigt und weist neben den Banden von Abbildung 1f zusätzliche Banden bei niedrigeren und höheren Wellenzahlen auf. Beim Vergleich von Raman- und IR-Spektren fällt auf, dass die Raman-Banden kein Pendant im IR-Spektrum haben, und umgekehrt. Dieses „Prinzip des gegenseitigen Ausschlusses“ trifft auf jedes Molekül mit einem Symmetriezentrum zu.<sup>[34,35]</sup> Wir finden eine einzige Übereinstimmung, und zwar zwischen der Raman-Bande bei  $657\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 2c) und der IR-Bande bei  $658\text{ cm}^{-1}$  (oder bei  $664\text{ cm}^{-1}$ , Tabelle 1 in Lit. [20]). Solch eine Übereinstimmung kann zufällig sein. Lit. [36] enthält mehrere Beispiele für ein zufälliges Zusammenfallen von Raman- und IR-Banden in cyclischen Dimeren kristalliner Carbonsäuren. Das Raman-Spektrum von  $\alpha\text{-H}_2\text{CO}_3$  wiederum enthält mehrere Raman-Banden, die mit IR-Banden zusammenfallen,<sup>[18,19,21-24]</sup> woraus wir schließen, dass  $\alpha\text{-H}_2\text{CO}_3$  kein Symmetriezentrum aufweist (diese Untersuchungen werden separat veröffentlicht werden).

Die Gesamtanzahl der Banden im Raman-Spektrum von  $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$  ist gering, was auf einen Strukturbaustein mit hoher Symmetrie im Kristall hinweist. Wir schließen daraus, dass  $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$  höchstwahrscheinlich ein lokales Symmetriezentrum (*i*) enthält. Raman-Übergänge müssen bezüglich *i* symmetrisch sein, IR-Übergänge dagegen antisymmetrisch. Die IR- und Raman-Aktivität wird in Kristallen durch die Symmetrie der primitiven (oder Wigner-Seitz-)Elementarzelle be-

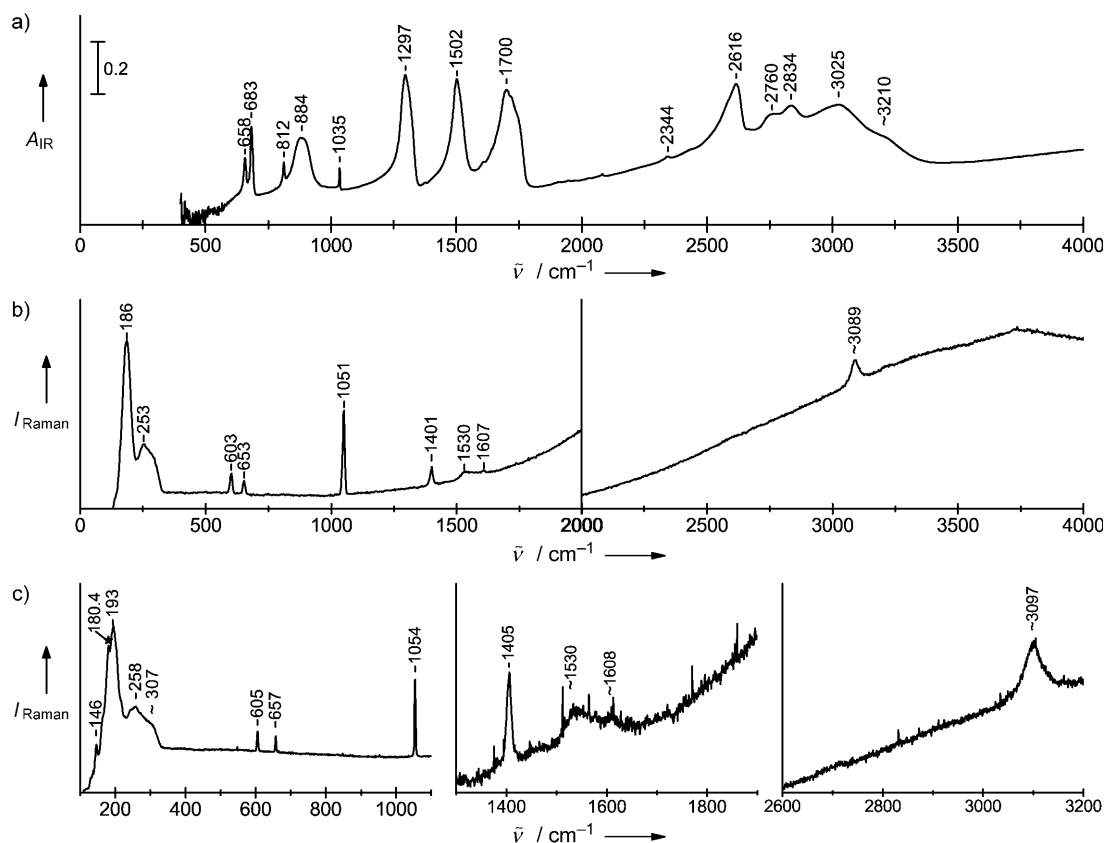
[\*] Prof. Dr. T. Loerting  
 Institut für Physikalische Chemie, Universität Innsbruck  
 Innrain 52a, 6020 Innsbruck (Österreich)  
 Fax: (+43) 512-507-2925  
 E-Mail: thomas.loerting@uibk.ac.at  
 Homepage: <http://homepage.uibk.ac.at/~c724117/>  
 Dr. I. Kohl, K. Winkel, M. Bauer, Prof. Dr. K. R. Liedl,  
 Prof. Dr. E. Mayer  
 Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie,  
 Universität Innsbruck (Österreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung FWF (P18187) und durch das European Research Council ERC (SULIWA) finanziell unterstützt. Wir danken Prof. Sarah L. Price für ihre wertvollen Kommentare.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200805300> zu finden.



**Abbildung 1.** Charakterisierung der Phasenumwandlung von amorpher in  $\beta$ - $\text{H}_2\text{CO}_3$  anhand der nach erneutem Kühlen auf 80 K aufgenommenen IR- und Raman-Spektren eines dünnen Films, der durch die Reaktion von wässrigen  $\text{KHCO}_3$ - mit  $\text{HBr}$ -Lösungen bei 180 K hergestellt worden war. a) IR-Spektrum nach 10 h Erwärmen im Vakuum auf 180 K und 3 h auf 190 K; b) Raman-Spektrum desselben Films auf einem ZnSe-Fenster, nach Transfer unter flüssigem Stickstoff von der Hochvakuumapparatur in einen Mikrostat. Für das Spektrum c) wurde das ZnSe-Fenster mit dem  $\text{H}_2\text{CO}_3$ -Film unter flüssigem Stickstoff in die Hochvakuumapparatur zurücktransferiert und 3 h auf 200 K erwärmt, bevor das IR-Spektrum aufgenommen wurde; in (d) ist das zugehörige Raman-Spektrum gezeigt. Für das Spektrum e) wurde der Film 7 h auf 210 K erwärmt; in (f) ist das zugehörige Raman-Spektrum gezeigt. Die intensive Bande mit einem Maximum bei  $(1047 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$  wurde abgeschnitten, damit die weniger intensiven Banden gut erkennbar sind. Die drei IR-Spektren haben dieselbe Ordinatenskala, während die Raman-Spektren skaliert wurden, um die Banden bei  $1376 \text{ cm}^{-1}$  in (b) und bei  $1400 \text{ cm}^{-1}$  in (f) etwa gleich intensiv darstellen zu können.



**Abbildung 2.** Vergleich der bei 80 K aufgenommenen IR- und Raman-Spektren von  $\beta$ - $\text{H}_2\text{CO}_3$ , hergestellt wie bei Abbildung 1 beschrieben, nach 30 min Erwärmen im Vakuum auf 240 K. a) IR-Spektrum, b) Raman-Spektrum aufgenommen mit einem Strichgitter mit 600 Linien pro mm; c) Raman-Spektrum aufgenommen mit einem Strichgitter mit 1800 Linien pro mm. Die scharfe Bande mit einem Maximum bei  $180.4 \text{ cm}^{-1}$  ist eine He-Ne-Plasma-Linie.

stimmt.<sup>[37]</sup> Kristalline Kohlensäure als Dicarbonsäure kann intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem OH-Protonendonator und dem C=O-Protonenakzeptor bilden, wobei entweder Dimere oder Catemere entstehen.<sup>[38]</sup> Ein lokales Symmetriezentrum lässt sich am einfachsten dadurch erhalten, dass wir anstatt des Monomers ein cyclisches Dimer mit  $C_{2h}$ -Symmetrie als Strukturbaustein wählen. Unsere quantenmechanischen Berechnungen des gasförmigen  $(H_2CO_3)_2$ -Dimers, das aus zwei Anti-anti-Monomeren besteht, weisen darauf hin, dass dieses Dimer erstaunlich stabil ist und dass der Energieunterschied zwischen dem Dimer und dessen Bestandteilen  $H_2O$  und  $CO_2$ , nach einer Korrektur für die Nullpunktenergie, „überraschend nahe bei Null“ liegt.<sup>[23,39]</sup> Daher sollten das Dimer und größere Cluster von  $H_2CO_3$ <sup>[40,41]</sup> als Bausteine der Kristallstrukturen von  $\alpha$ - und  $\beta$ - $H_2CO_3$  in Erwägung gezogen werden.

Um die Hypothese des dimeren Strukturbausteins zu testen, haben wir quantenmechanische Geometrieoptimierungen und Berechnungen der harmonischen Schwingungsfrequenzen (inklusive IR- und Raman-Intensitäten) auf dem MP2/aug-cc-pVDZ-Niveau<sup>[42,43]</sup> für das cyclische Gasphasendimer durchgeführt. Zusätzlich haben wir den freien Wasserstoffatomen eine hohe Masse von 1000 amu zugewiesen und sie auf diese Weise „fixiert“, um alle Schwingungen, an denen diese Atome beteiligt sind, in einen Frequenzbereich  $< 200\text{ cm}^{-1}$  zu verschieben. In Tabelle 1 vergleichen wir die Bandenpositionen aus Abbildung 2 mit den berechneten Frequenzen für das „fixierte“ (freie) cyclische Dimer. Diejenigen berechneten Frequenzen, die kaum von der Fixierung betroffen sind, stimmen mit den gemessenen Frequenzen gut überein. Aus diesem Grund schlagen wir vor, dass das cyclische Dimer (oder ein höheres Oligomer mit  $C_{2h}$ -Symmetrie, z. B. ein Tetramer) der Grundbaustein für  $\beta$ - $H_2CO_3$  ist. Die qualitative Zuordnung der Banden in Tabelle 1 ist in den Hintergrundinformationen zu finden, in denen auch die Normalschwingungen in der Ebene schematisch dargestellt sind.

Der dominante Bestandteil der Mars-Polkappen und der Eispartikel in der Mars-Atmosphäre ist  $CO_2$ -Eis, das entweder als Gemisch mit Wassereis oder getrennt von geringen Mengen an Wassereis vorliegt.<sup>[44,45]</sup> Die Existenz von Wassereis auf dem Mars wurde erst kürzlich durch die NASA bewiesen. Daher ist vorstellbar, dass auf dem Mars  $H_2CO_3$  als Folge von hochenergetischer Bestrahlung entsteht. Studien von Moore et al.<sup>[16]</sup> haben gezeigt, dass die Ausbeute an  $\beta$ - $H_2CO_3$  nicht von der Energiequelle abhängt. Sie ist für UV-photolysiertes und mit Ionen beschossenes  $H_2O/CO_2$ -Eisgemisch sehr ähnlich. Für eine Suche nach  $H_2CO_3$  anhand des Raman-Spektrums des Mars-Microbeam-Raman-Spektrometers<sup>[32,33]</sup> stehen nun zwei spektrale Bereiche zur Verfügung, der eine von 200 bis  $1700\text{ cm}^{-1}$  und der andere von 2500 bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  mit einer spektralen Auflösung von ungefähr  $4\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[32]</sup> Für die Detektion von fester  $H_2CO_3$  schlagen wir die intensive Raman-Bande von  $\beta$ - $H_2CO_3$  bei  $1054\text{ cm}^{-1}$  vor (Tabelle 1). Allerdings ist die Position dieser Raman-Bande in amorpher  $H_2CO_3$  nur um wenige Wellenzahlen niedriger, weshalb sie nicht zur alleinigen Unterscheidung zwischen amorpher und kristalliner  $\beta$ - $H_2CO_3$  verwendet werden kann. Die Unterscheidung wird aber möglich, wenn man zusätzlich

**Tabelle 1:** Raman- und IR-Bandenpositionen (vgl. Abbildung 2 a und c; in  $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\beta$ - $H_2CO_3$ . Zum Vergleich sind die harmonischen Frequenzen aus Berechnungen auf dem MP2/aug-cc-pVDZ-Niveau für cyclisches  $(H_2CO_3)_2$  mit  $C_{2h}$ -Symmetrie angegeben. Die Zuordnung erfolgt unter der Annahme eines lokalen Symmetriezentrums (siehe die Hintergrundinformationen)<sup>[a]</sup>

	$\tilde{\nu}_{\text{Raman}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{Raman, ber.}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{IR}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{IR, ber.}} [\text{cm}^{-1}]$	Zuordnung
			ca. 3500–2500	3241 (3240)	$\nu_{\text{as}}(\text{O-H})$
		3134 (3134)			$\nu_s(\text{O-H})$
			1700	1762 (1780)	$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$
ca. 1608 vw	1705 (1715)				$\nu_s(\text{C=O})$
ca. 1530 w	1536 (1553)		1502	1509 (1520)	$\delta_{\text{ip}}(\text{COH})$ und $\nu(\text{C-O})$
					$\nu_{\text{as}}(\text{C(OH)}_2)$
1405 m	1359 (1381)				$\delta_{\text{ip}}(\text{COH})$ und $\nu(\text{C-O})$
			1297	1368 (1385)	$\delta_{\text{ip}}(\text{COH})$
1054 s	1092 (1015)				$\nu_s(\text{C-O})$ und $\nu_s(\text{C=O})$
			1035	1085 (1006)	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ und $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$
	936 (938)				$\delta_{\text{oop}}(\text{COH})$
		884			$\delta_{\text{oop}}(\text{COH})$
	800 (800)				$\delta_{\text{oop}}(\text{CO}_3)$
		812		800 (801)	$\delta_{\text{oop}}(\text{CO}_3)$
			683	683	$\delta_{\text{ip}}(\text{COO})$
			658	(643)	
657 m	662 (630)				$\delta_{\text{ip}}(\text{COO})$
605 m					Gerüstschiwingung
					Deformation
					Gitterschwingungen?
307 sh					
258 s					
193 vs					

[a] Berechnete Werte ohne Klammern für das „fixierte“, berechnete Werte in Klammern für das freie cyclische Dimer.

eine zweite, schwächere Bande, z. B. jene bei  $1376\text{ cm}^{-1}$ , nutzt. Diese wird bei der Kristallisation zu  $\beta$ - $H_2CO_3$  nach  $1400\text{ cm}^{-1}$  verschoben (Abbildung 1). Für die Detektion von feinkörnigen Carbonaten und Sulfaten auf dem Mars wurden Laborspektren in Lit. [32] zusammengefasst. Es ist ein glücklicher Umstand, dass keines dieser Mineralien eine Raman-Bande in den beiden oben erwähnten spektralen Bereichen aufweist.

Eingegangen am 29. Oktober 2008

Online veröffentlicht am 11. Februar 2009

**Stichwörter:** Amorphe Materialien · Festkörperstrukturen · Kohlensäure · Raman-Spektroskopie · Weltraum-Moleküle

[1] C. Baczko in *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Kohlenstoff, Band 14, Teil C3* (Hrsg.: E. H. E. Pietsch, A. Kottowski), Verlag Chemie, Weinheim, 1973, S. 117.

- [2] D. M. Kern, *J. Chem. Educ.* **1960**, *37*, 14–23.
- [3] M. Eigen, K. Kustin, G. Maass, *Z. Phys. Chem.* **1961**, *30*, 130–136.
- [4] B. Jönsson, G. Karlström, H. Wennerström, S. Forsen, B. Roos, J. Almlöf, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4628–4632.
- [5] Y. Pocker, D. W. Bjorkquist, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6537–6543.
- [6] T. Nguyen Minh, T. K. Ha, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 599–602.
- [7] M. T. Nguyen, A. F. Hegarty, T. K. Ha, *Theochem* **1987**, *150*, 319–325.
- [8] R. K. Khanna, J. A. Tossell, K. Fox, *Icarus* **1994**, *112*, 541–544.
- [9] C. A. Wight, A. I. Boldyrev, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12125–12130.
- [10] M. H. Moore, R. K. Khanna, *Spectrochim. Acta Part A* **1991**, *47*, 255–262.
- [11] M. H. Moore, R. K. Khanna, B. Donn, *J. Geophys. Res. [Planets]* **1991**, *96*, 17541–17545.
- [12] N. DelloRusso, R. K. Khanna, M. H. Moore, *J. Geophys. Res. [Planets]* **1993**, *98*, 5505–5510.
- [13] J. R. Brucato, M. E. Palumbo, G. Strazzulla, *Icarus* **1997**, *125*, 135–144.
- [14] P. A. Gerakines, M. H. Moore, R. L. Hudson, *Astron. Astrophys.* **2000**, *357*, 793–800.
- [15] G. Strazzulla, G. A. Baratta, M. E. Palumbo, M. A. Satorre, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **2000**, *166–167*, 13–18.
- [16] M. H. Moore, R. L. Hudson, P. A. Gerakines, *Spectrochim. Acta Part A* **2001**, *57*, 843–848.
- [17] C. Y. R. Wu, D. L. Judge, B.-M. Cheng, T.-S. Yih, C. S. Lee, W. H. Ip, *J. Geophys. Res.* **2003**, *108*, 13/1–8.
- [18] W. Hage, A. Hallbrucker, E. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8427–8431.
- [19] W. Hage, A. Hallbrucker, E. Mayer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 2823–2826.
- [20] W. Hage, A. Hallbrucker, E. Mayer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 3197–3209.
- [21] W. Hage, A. Hallbrucker, E. Mayer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 3183–3195.
- [22] W. Hage, A. Hallbrucker, E. Mayer, *J. Mol. Struct.* **1997**, *408–409*, 527–531.
- [23] W. Hage, K. R. Liedl, A. Hallbrucker, E. Mayer, *Science* **1998**, *279*, 1332–1335.
- [24] K. Winkel, W. Hage, T. Loerting, S. L. Price, E. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13863–13871.
- [25] T. Loerting, C. Tautermann, R. T. Kroemer, I. Kohl, A. Hallbrucker, E. Mayer, K. R. Liedl, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 919–922; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 891–894; siehe auch R. Ludwig, A. Kornath, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1479–1481; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1421–1423.
- [26] C. S. Tautermann, A. F. Voegelé, T. Loerting, I. Kohl, A. Hallbrucker, E. Mayer, K. R. Liedl, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 66–73.
- [27] J. S. Lewis, D. H. Grinspoon, *Science* **1990**, *249*, 1273–1275.
- [28] G. Strazzulla, J. R. Brucato, N. E. Palumbo, *Planet. Space Sci.* **1996**, *44*, 1447–1450.
- [29] M. L. Delitsky, A. L. Lane, *J. Geophys. Res. [Planets]* **1998**, *103*, 31391–31403.
- [30] G. Strazzulla, *Planet. Space Sci.* **1999**, *47*, 1371–1376.
- [31] M. H. Moore, R. L. Hudson, R. F. Ferrante, *Earth Moon Planets* **2004**, *92*, 291–306.
- [32] L. A. Haskin, **2006**, <http://epsc.wustl.edu/haskin>.
- [33] A. Wang, L. A. Haskin, A. L. Lane, T. J. Wdowiak, S. W. Squyres, R. J. Wilson, L. E. Hovlund, K. S. Manatt, N. Raouf, C. D. Smith, *J. Geophys. Res.* **2003**, *108(E1)*, 5005.
- [34] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, London, **1994**.
- [35] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, van Nostrand, New York, **1945**.
- [36] I. Wolfs, H. O. Desseyn, *Appl. Spectrosc.* **1996**, *50*, 1000–1007.
- [37] B. Schrader in *Infrared and Raman Spectroscopy. The symmetry of molecules und molecular vibrations* (Hrsg.: B. Schrader), VCH, Weinheim, **1995**, S. 53.
- [38] T. Beyer, S. L. Price, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2647–2655.
- [39] K. R. Liedl, S. Sekusak, E. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3782–3784.
- [40] P. Ballone, B. Montanari, R. O. Jones, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6571–6574.
- [41] J. A. Tossell, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5961–5970.
- [42] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [43] M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [44] W. Calvin, T. Z. Martin, *J. Geophys. Res. [Planets]* **1994**, *99*, 21143–21152.
- [45] R. P. Wayne, *Chemistry of the Atmospheres*, Clarendon Press, Oxford, **1995**.