

IR-Spektroskopische und Röntgenographische Untersuchungen an Thiospinellmischkristallen*

H. D. LUTZ UND H. HAEUSELER

*Gesamthochschule Siegen, Lehrstuhl für Anorganische Chemie
593 Hüttental-Weidenau, Paul-Bonatz-Str. 9–11, Germany*

Received April 14, 1974

The effect of the tetrahedral and octahedral coordinated metal and nonmetal atoms on the vibrational spectra of spinels is studied by investigation of mixed crystals and defect spinels like In_2S_3 . The following solid solutions of chromium thiospinels and indium sulfides have been prepared and investigated by X-rays and FIR-spectroscopy: $\text{Hg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (I), $\text{ZnIn}_x\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$ (II), $\text{CdIn}_x\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$ (III), $\text{ZnCr}_2\text{Se}_x\text{S}_{4-x}$ (IV), $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ (V), $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (VI) and $\text{Cr}_x\text{In}_{2-x}\text{S}_3$ (VII). The lattice constants of (I), (III), (IV) and (VII) obey Vegard's rule. (III) has a miscibility gap between $x = 0.3$ and $x = 1.8$. The spectroscopic behavior of the solid solutions (all the four peaks of the spinel spectra split or shift) can not be interpreted on the basis of internal vibrations of different coordination polyhedra. An explanation of the additional peaks in the spectra of the mixed crystals is given according to order of the atoms or distortion of the spinel structure.

1. Einleitung

Nach gruppentheoretischen Untersuchungen (1–3) sind vier der insgesamt 16 Gitterschwingungen des Spinellgitters (Wellenvektor $k = 0$) IR-aktiv. Die Frequenzen dieser Schwingungen—alle von der Schwingungsabzählung geforderten Absorptionsmaxima können in den IR-Spektren beobachtet werden—werden sehr stark von den beteiligten Atomen beeinflusst.

In einer Reihe von Arbeiten haben Tarte und Mitarbeiter (4–6) Untersuchungen an Mischkristallen mit Spinellstruktur durchgeführt und dabei Aussagen über die Schwingungsformen der Gitterschwingungen der Spinelle erhalten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen stehen teilweise im Gegensatz zu den von uns unter Zugrundelegung der Symmetriekoordinaten mit Hilfe geometrischer Überlegungen abgeleiteten Schwingungsformen (2, 3) sowie einer von uns durchgeführten numerischen Normalkoordinatenrechnung (7, 8).

* Gitterschwingungsspektren. X.–IX. Mitt.: H. D. Lutz und P. Willich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **405**, 176 (1974).

Wir haben daher ebenfalls Messungen an Spinellmischkristallen durchgeführt, uns jedoch, da Thiospinelle im allgemeinen schärfere Absorptionsmaxima zeigen als Oxospinelle, auf sulfidische Systeme beschränkt und dabei folgende Mischkristallreihen untersucht: $\text{Hg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$, $\text{CdIn}_x\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$, $\text{ZnIn}_x\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$ und $\text{ZnCr}_2\text{Se}_x\text{S}_{4-x}$. Außerdem haben wir Untersuchungen am Indiumsulfid sowie an $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cr}_2\text{S}_3$ -Mischkristallen durchgeführt.

2. Experimentelles

Die Darstellung der Thiospinellmischkristalle erfolgte durch Zusammensintern der binären Sulfide bzw. der Elemente in evakuierten Quarzampullen. Das Tempern der Proben erfolgte in mehreren Abschnitten von jeweils 60 Std. Die Versuchsbedingungen sowie die Anzahl der Glühperioden sind in der Tabelle I zusammengestellt. Bei der Darstellung der Hg-haltigen Mischkristalle darf die Reaktionstemperatur wegen der thermischen Instabilität des HgCr_2S_4 (9) 600°C nicht überschreiten (Zerspringen der Quarzampullen).

TABELLE I
REAKTIONSBEDINGUNGEN BEI DER DARSTELLUNG
DER MISCHKRYSTALLE

	Reaktions- temperatur (°C)	Anzahl der Glühperioden
$\text{Hg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$	600	2
$\text{ZnIn}_x\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$	700	3
$\text{CdIn}_x\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$	900	3
$\text{ZnCr}_2\text{Se}_x\text{S}_{4-x}$	800	3

Die polykristallinen Indiumsulfidproben wurden nach Klemm und Vogel (10) durch Überleiten von trockenem Schwefelwasserstoff über In_2O_3 bei 500°C (12 Stdn.) und anschließend bei 700°C (24 Stdn.) erhalten. Die Züchtung der Indiumsulfid-Einkristalle erfolgte nach Nitsche *et al.* (11) durch Gasphasentransport mit elementarem Jod in einem Temperaturgefälle $670\text{--}600^\circ\text{C}$. Die Mischkristalle $(\text{Cr, In})_2\text{S}_3$ wurden nach Lotgering und Steen (12) durch Tempern von Gemischen der binären Sulfide in zwei Glühperioden von je 48 Stdn. bei 1000°C in evakuierten Quarzampullen dargestellt.

Alle Präparate wurden röntgenographisch (CuK_α -Strahlung) mit Hilfe von Guinier-Aufnahmen charakterisiert. Von den Indiumsulfid-Einkristallen wurden Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen angefertigt.

Die Aufnahme der FIR-Spektren der polykristallinen Proben erfolgte in Nujolanreibungen (Polyäthylenküvette) mit dem Fourierspektrophotometer FS 720 der Fa. RIIC. Die Reflexionsmessungen an In_2S_3 -Einkristallen wurden an entsprechend polierten, natürlichen Kristallflächen durchgeführt.

3. Röntgenographische Ergebnisse

Die quaternären Spinelle $\text{ZnCr}_2\text{Se}_x\text{S}_{4-x}$ (13), $\text{Hg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ und $\text{CdIn}_x\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$ bilden lückenlose Mischkristallreihen. Wie Abb. 1 zeigt, besitzen die Gitterkonstanten eine lineare Abhängigkeit von der Zusammensetzung (Vegard'sche Regel). In der Reihe

$\text{ZnIn}_x\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$ besteht dagegen zwischen dem Zinkchromthiospinell und dem hexagonal kristallisierenden ZnIn_2S_4 eine Mischungslücke mit den Phasengrenzen $x=0.3$ und $x=1.8$ (vgl. Abb. 1).

Die von uns durch Transportreaktion erhaltenen Indiumsulfid-Einkristalle kristallisieren entgegen den Angaben von Nitsche *et al.* (11) kubisch mit $a = 10.81 \text{ \AA}$. Auch beim längeren Tempern der einkristallinen Proben bei 400°C wird die $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ -Modifikation nicht gebildet. Nach DTA-Messungen an polykristallinem $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (7, 14) sind sowohl die bei 420°C stattfindende Umwandlung der tetragonalen β -Modifikation in die kubische Modifikation, die durch Aufhebung der Ordnung der sich auf den Tetraederplätzen befindlichen In-Atome hervorgerufen wird (15), als auch der umgekehrte Vorgang relativ schnell ablaufende Prozesse. Neuere Untersuchungen von Diehl und Nitsche (14) haben jedoch gezeigt, daß die beim chemischen Transport erhaltene Modifikation des Indiumsulfids abhängig vom Verhältnis In/S im Bodenkörper ist. Bei stöchiometrischen Mengen In und S bzw. einem Unterschub an Schwefel erhält man Einkristalle von kubischem $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$.

Die Röntgenaufnahmen der Mischkristalle $\text{Cr}_x\text{In}_{2-x}\text{S}_3$ zeigen in Übereinstimmung mit Lotgering und Steen (12) ein reines Spinelllinienmuster. Überstrukturreflexe konnten

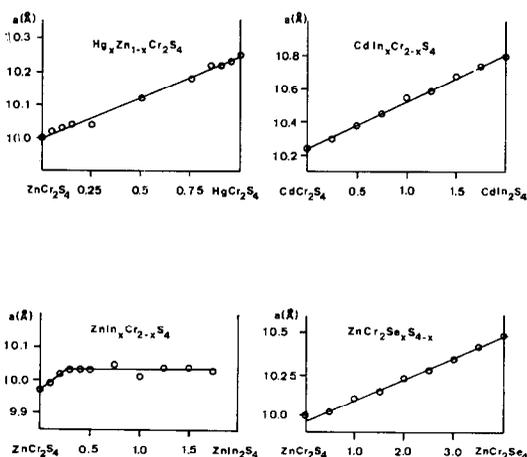


ABB. 1. Gitterkonstanten von Thiospinellmischkristallen.

TABELLE V
SCHWINGUNGSFREQUENZEN VON α -In₂S₃, β -In₂S₃ und Cr_{0,1}In_{1,9}S₃ (cm⁻¹)

α -In ₂ S ₃	β -In ₂ S ₃	Cr _{0,1} In _{1,9} S ₃ ^a	α -In ₂ S ₃ -Einkristall Reflexion an der 111-Fläche
360 w	361 m		
321 s	329 vs	333 s b	
	316 vs		317 s
291 m	294 m	294 m	289 m
265 w sh	265 s		
229 vs	232 vs b	239 s b	231 vs
	200 m sh		
169 w sh b	169 w	184 w sh	
	157 w		
94 w sp	92 w sp		

^a Gitterkonstante $a = 10.70 \text{ \AA}$.

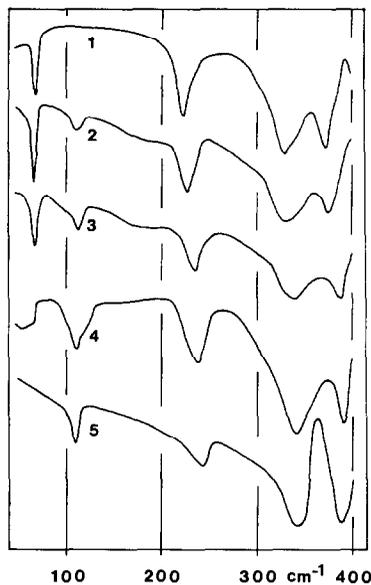


ABB. 2. FIR-Absorptionsspektren der Mischkristalle Hg_xZn_{1-x}Cr₂S₄: $x = 1.0$ (1), $x = 0.75$ (2), $x = 0.5$ (3), $x = 0.25$ (4), und $x = 0.0$ (5) (Nujol/RIIC FS 720).

aufgespalten werden, ist eine gesicherte Zuordnung der offensichtlich mehrfach aufspaltenden Schwingung ν_2 nicht möglich. Es fällt auf, daß Proben mit einem Chrom-Indium-Verhältnis 1:1 entsprechend der Formel CdCrInS₄ ein Spektrum mit relativ scharfen, gut aufgelösten Absorptionsmaxima besitzen. Preudhomme und Tarte (5) beobachteten an

den Systemen Cd(Cr,Fe)₂O₄, Zn(Al,Cr)₂O₄ und Zn(Cr,Rh)₂O₄ nur bei der Schwingung ν_3 eine teilweise mehrfache Aufspaltung.

In der Reihe ZnCr₂Se_xS_{4-x} konnten wir das Verhalten der Gitterschwingungen beim Austausch der Nichtmetallatome des Spinellgitters verfolgen (vgl. Tab. IV und Abb. 4). In dieser Reihe werden, insbesondere bei der kurzwelligsten Schwingung, auch die Intensitäten der Absorptionsmaxima sehr stark von der Zusammensetzung beeinflusst (vgl. Abb. 4). Ferner sind die Maxima der Selenospinelle insgesamt schärfer als die der Thiospinelle.

Während die beiden langwelligen Schwingungen linear in Abhängigkeit vom Selen-Schwefel-Verhältnis verschoben werden, kann man für das Verhalten der beiden kurzwelligen Maxima zwei Alternativen diskutieren: nichtlineare Verschiebung von ν_1 und nichtlineare Verschiebung von ν_2 bei gleichzeitiger Aufspaltung im mittleren Zusammensetzungsbereich oder Aufspaltung und lineare Verschiebung bei ν_1 sowie nichtlineare Verschiebung bei ν_2 . Eine dritte Alternative diskutierten Riedel und Horváth (13), die erstmals Mischkristalle der Reihe ZnCr₂S_xSe_{4-x} erhalten und IR-spektroskopisch im Bereich oberhalb 200 cm⁻¹ untersucht hatten. Danach sollen die bei 390 bzw. 350 cm⁻¹ liegenden Banden des ZnCr₂S₄ in der Intensität mit kleiner werdendem x stark abnehmen und linear zu kleineren Wellenzahlen verschoben werden, die bei

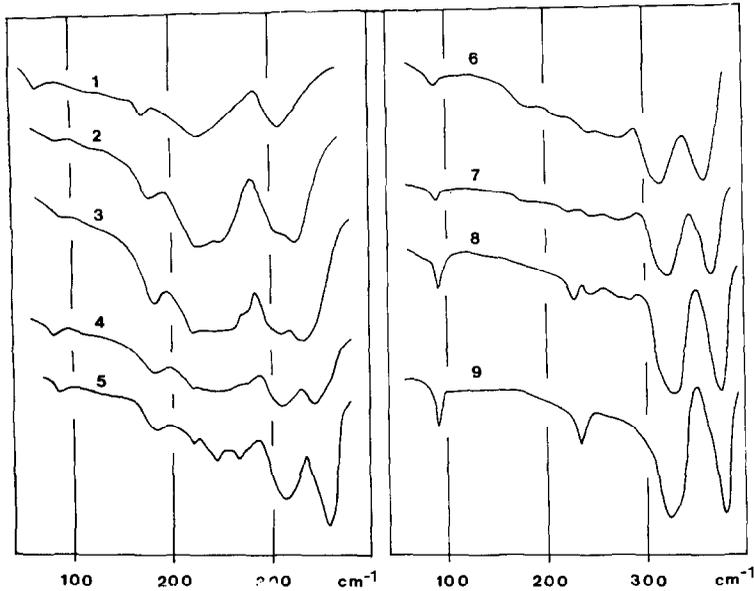


Abb. 3. FIR-Absorptionsspektren der Mischkristalle $\text{CdIn}_x\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$: $x = 2.0$ (1), $x = 1.75$ (2), $x = 1.5$ (3), $x = 1.25$ (4), $x = 1.0$ (5), $x = 0.75$ (6), $x = 0.5$ (7), $x = 0.25$ (8), und $x = 0.0$ (9) (vgl. Abb. 2).

280 cm^{-1} liegende Absorption des ZnCr_2S_4 dagegen mit steigendem Selengehalt in der Intensität stark zunehmen und im Spektrum des ZnCr_2Se_4 als stärkste Bande auftreten.

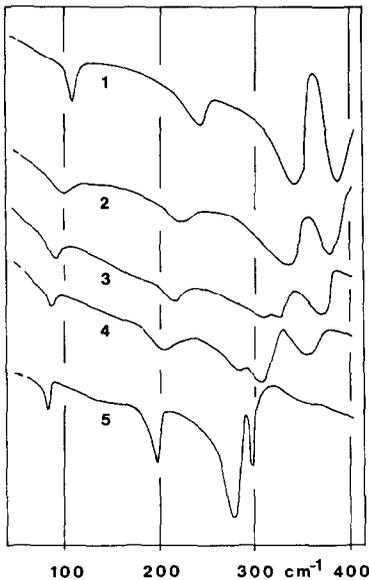


Abb. 4. FIR-Absorptionsspektren der Mischkristalle $\text{ZnCr}_2\text{Se}_x\text{S}_{4-x}$: $x = 0.0$ (1), $x = 1.0$ (2), $x = 2.0$ (3), $x = 3.0$ (4), und $x = 4.0$ (5) (vgl. Abb. 2).

Die IR-Spektren der Indiumsulfide und der $\text{Cr}_x\text{In}_{2-x}\text{S}_3$ -Mischkristalle zeigt die Abb. 5. Da wir beim Transport nur Einkristalle von kubischem $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ erhielten, konnten wir durch die Messungen an Indiumsulfid-Einkristallen keine neuen Aufschlüsse über die Zuordnung der im Spektrum des $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ auftretenden Absorptionsmaxima erhalten (vgl. (16)). Die Spektren der ebenfalls kubischen $\text{Cr}_x\text{In}_{2-x}\text{S}_3$ -Mischkristalle zeigen wie andere Spinellspektren 4 Absorptionsmaxima (vgl. Tab. V und Abb. 5). Lage und Intensität der Maxima werden bei der Substitution des Indiums durch Chrom nur relativ wenig beeinflusst.

5. Diskussion der Mischkristallspektren

Wir haben die vorliegenden Untersuchungen durchgeführt, um Aussagen über die Beteiligung der verschiedenen Atome des Spinellgitters an den Gitterschwingungen sowie über die Kopplung der Schwingungsbewegungen zu erhalten. Die gleichzeitige Änderung der Masse, der Kraftkonstanten und der Atomabstände lassen es prinzipiell

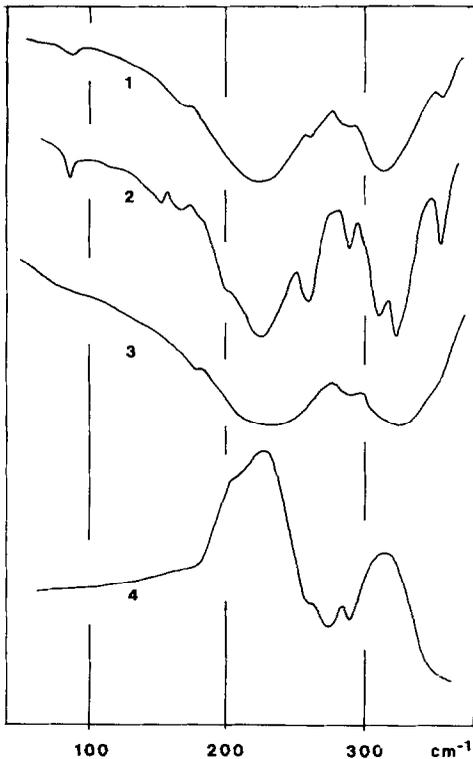


ABB. 5. FIR-Absorptionsspektren von α - In_2S_3 (1), β - In_2S_3 (2) und $\text{Cr}_{0.1}\text{In}_{1.9}\text{S}_3$ (3) sowie FIR-Reflexionspektrum eines α - In_2S_3 -Einkristalls (111-Fläche) (4) (vgl. Abb. 2).

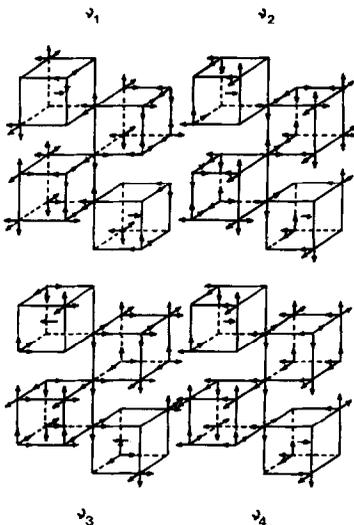


ABB. 6. Normalkoordinaten der IR-aktiven Gitterschwingungen des Spinellgitters ohne Berücksichtigung der Schwingungsamplituden ($\nu_1 > \nu_2 > \nu_3 > \nu_4$).

äußerst schwierig erscheinen, eindeutige Aussagen aus Mischkristallspektren zu bekommen.

Eine sichere Unterscheidung, ob gekoppelte oder isolierte Schwingungen vorliegen, d.h. ob gleichzeitig alle Atome der Basiszelle an einer Normalschwingung beteiligt sind oder nur bestimmte Atomgruppen, kann unserer Ansicht nach aufgrund der Mischkristallspektren nicht vorgenommen werden, da in beiden Fällen sowohl eine Aufspaltung wie auch eine Verschiebung der Absorptionsmaxima möglich ist.

So kann z.B. eine Aufspaltung der Schwingungen eintreten, und zwar unabhängig davon, ob gekoppelte oder isolierte Schwingungen vorliegen, wenn bei der Mischkristallbildung die Kristallsymmetrie erniedrigt wird. Dazu sind zwei Mechanismen zu diskutieren: 1. eine tetragonale Verzerrung der Oktaedersymmetrie durch Verschiebung der oktaedrisch koordinierten Metallatome in 111-Richtung des Spinellgitters (17), 2. Erniedrigung der Kristallsymmetrie durch Ordnung der Metallatome auf den Tetraederplätzen (18) bzw. Oktaederplätzen (19) (Überstruktur). Ferner können 2-Phononen-Prozesse (20) die Spektren weiter komplizieren.

5.1. Substitution der Atome auf Tetraederplätzen

Eine Interpretation der Spektren auf der Basis isolierter Schwingungen der verschiedenen Koordinationspolyeder des Spinellgitters ist aufgrund von Normalkoordinatenrechnungen (7, 8) (vgl. auch (21)), deren Ergebnis Abb. 6 zeigt, zumindest bei Thio- und Selenospinellen nicht möglich. So sollte z.B. bei der Annahme isolierter Schwingungen der MeX_4 -Tetraeder in gemischten (teilweise invers) Spinellen eine Aufspaltung des langwelligigen Absorptionsmaximums auftreten. Das ist jedoch bisher noch nicht beobachtet worden.

Die Aufspaltung der langwelligigen Schwingung ν_4 , an der zweifelsohne die tetraedrisch koordinierten Metallatome des Spinellgitters besonders stark beteiligt sind (3, 5), in der Mischkristallreihe $(\text{Zn,Hg})\text{Cr}_2\text{S}_4$ läßt sich zwanglos auch bei der Annahme gekoppelter Schwingungen erklären. Es wird jedoch noch

weitere, intensive Untersuchungen erfordern, um festzustellen, ob ein einfacher Zusammenhang besteht zwischen dem "Abreißen" der Schwingung (d.h. Aufspaltung des Maximums) und den Massen, Kraftkonstanten und Atomabständen der im Mischkristall vorliegenden Atome. Bei geringen Unterschieden dieser Parameter wird jedenfalls nur eine mehr oder weniger lineare Verschiebung der Absorptionsmaxima zu erwarten sein.

Bei der von uns untersuchten Reihe $(\text{Zn}, \text{Hg})\text{Cr}_2\text{S}_4$ nehmen wir eine teilweise Ordnung der Metallatome auf den Tetraederplätzen an, und zwar insofern, daß Bereiche mit einem Überschuß an Zinkatomen und Bereiche mit Quecksilberüberschuß vorhanden sind (ZnCr_2S_4 - und HgCr_2S_4 -Cluster). Die für diesen Fall zu erwartende Aufspaltung aller 4 Schwingungen kann vermutlich wegen der kleineren Wellenzahldifferenz (durchschnittlich 20 statt 44 cm^{-1} bei ν_4) und wegen der gleichzeitig erfolgenden Verbreiterung der Absorptionsmaxima nur bei ν_4 beobachtet werden.

Die entgegengesetzte Ordnung der tetraedrisch koordinierten Metallatome im Sinne einer Splitstruktur, wie sie Pinch *et al.* (22) bei $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ beschrieben haben, konnte bisher weder bei $(\text{Zn}, \text{Hg})\text{Cr}_2\text{S}_4$ noch bei anderen Thiospinellmischkristallen mit ausschließlich zweiwertigen Kationen auf Tetraederplätzen beobachtet werden (23).

5.2. In_2S_3 (Spinelldefektstruktur)

Im $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ sind die nicht mit Indiumatomen besetzten Tetraederplätze des Spinellgitters unter Bildung einer tetragonalen Überstruktur geordnet. Dies macht sich, auch gruppentheoretisch, in einer deutlichen Vermehrung der Absorptionsmaxima bemerkbar (16). Die Spektren des kubischen $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$, in dem eine statistische Verteilung dieser Leerstellen vorliegt, zeigen große Ähnlichkeit mit denen des $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (vgl. Abb. 5). Durch die (röntgenographisch "sichtbare") Ordnung der Leerstellen im $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ erfolgt nur noch eine weitere Aufspaltung der im $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ relativ breiten Banden bei 321 und 229 cm^{-1} . Dieses Beispiel zeigt, daß auch unter der röntgenographischen Erfassungsgrenze liegende Ordnungsphänomene einen relativ starken Einfluß auf die IR-Spektren haben.

5.3. Substitution der Atome auf Oktaederplätzen

Die relativ komplizierten Spektren der Mischkristallreihe $\text{Cd}(\text{Cr}, \text{In})_2\text{S}_4$, in denen neben einer Aufspaltung der Spinellbanden eine Reihe weiterer Absorptionsmaxima beobachtet werden, können allein durch die Substitution der oktaedrisch koordinierten Metallatome nicht erklärt werden. Man muß entweder eine Verzerrung der Spinellstruktur, wie sie beispielsweise von Grimes und Collet (24) am MgCr_2O_4 beschrieben wurde, oder eine besondere Ordnung der Atome auf den Oktaederplätzen in Betracht ziehen. Ferner muß man berücksichtigen, daß CdIn_2S_4 nach Czaja (25) zumindest teilweise invers ist und so Cadmium- und Indiumatome sowohl Tetraeder- als auch Oktaederplätze besetzen.

Eine Entscheidung, ob die beobachteten zusätzlichen Maxima durch Ordnung der Atome (Überstruktur) oder durch Verzerrungseffekte hervorgerufen werden, ist auf der Basis des vorliegenden Materials nicht möglich. In beiden Fällen sollten jedoch die zusätzlichen Maxima mit geringerer Intensität auftreten, als beobachtet. Die besonders gut aufgelösten Spektren von Proben der Zusammensetzung CdCrInS_4 lassen jedoch die Existenz einer Phase mit einer 1:1 Ordnung von In (bzw. In und Cd) und Cr wahrscheinlich erscheinen, obwohl dies röntgenographisch bisher nicht beobachtet werden konnte.

6. Zusammenfassung

Mit Hilfe schwingungsspektroskopischer Untersuchungen an Mischkristallen kann man wichtige Hinweise auf das Vorhandensein von durch partielle Ordnung der Atome gebildeten Überstrukturen oder Verzerrungen des Gitters erhalten. Im Vergleich zu Untersuchungen an isotypen Reihen der reinen Verbindungen können aus den Mischkristallspektren jedoch keine entscheidenden neuen Aufschlüsse über die Schwingungsformen der Gitterschwingungen und ihre Zuordnung erhalten werden. Durch weitere Untersuchungen müßte geprüft werden, ob ein einfacher Zusammenhang zwischen den Massen, Kraftkonstanten und Atomabständen der beteiligten Atome und einer Verschiebung (one-mode-Typ) oder

Aufspaltung (two-mode-Typ) der Schwingungen besteht (vgl. Wakamura *et al.* (26)).

Der Stiftung Volkswagenwerk, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die materielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

1. W. B. WHITE UND B. A. DE ANGELIS, *Spectrochim. Acta* **23A**, 985 (1967).
2. H. D. LUTZ, *Z. Naturforsch.* **24a**, 1417 (1969).
3. H. D. LUTZ UND M. FEHÉR, *Spectrochim. Acta* **27A**, 357 (1971).
4. Y. PREUDHOMME UND P. TARTE, *Spectrochim. Acta* **27A**, 845 (1971).
5. J. PREUDHOMME UND P. TARTE, *Spectrochim. Acta* **27A**, 1817 (1971).
6. J. PREUDHOMME UND P. TARTE, *Spectrochim. Acta* **28A**, 69 (1972).
7. H. HAEUSELER, Dissertation Köln 1973.
8. H. D. LUTZ UND H. HAEUSELER, Vortrag auf der IUPAC-Tagung, Hamburg 1973.
9. Y. WADA UND K. AMETANI, *Thermochim. Acta* **2**, 237 (1971).
10. W. KLEMM UND H. U. VON VOGEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **219**, 45 (1934).
11. R. NITSCHKE, H. U. BOLSTERLI UND M. LICHTENSTEIGER, *J. Phys. Chem. Solids* **21**, 199 (1961).
12. F. K. LOTGERING UND G. H. A. M. V. D. STEEN, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 673 (1971).
13. E. RIEDEL UND E. HORVÁTH, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **371**, 248 (1969).
14. R. DIEHL UND R. NITSCHKE, *J. Cryst. Growth* **20**, 38 (1973).
15. J. VAN LANDUYT, H. HATWELL UND S. AMELINCKX, *Mat. Res. Bull.* **3**, 519 (1968).
16. H. D. LUTZ UND H. HAEUSELER, *Z. Naturforsch.* **26a**, 323 (1971).
17. N. W. GRIMES, *Phil. Mag.* **26**, 1217 (1972).
18. B. A. DE ANGELIS, V. G. KERAMIDAS UND W. B. WHITE, *J. Solid State Chem.* **3**, 358 (1971).
19. V. A. M. BRABERS, *Phys. Status Solidi (a)* **12**, 629 (1972).
20. N. W. GRIMES, *Spectrochim. Acta* **28A**, 2217 (1972).
21. P. BRÜESCH UND F. D'AMBROGIO, *Phys. Status Solidi* **B50**, 513 (1972).
22. H. L. PINCH, M. J. WOODS UND E. LOPATIN, *Mat. Res. Bull.* **5**, 425 (1970).
23. W. BECKER, Diplomarbeit, Köln 1972.
24. N. W. GRIMES UND A. J. COLLETT, *Phys. Status Solidi (b)* **43**, 591 (1971).
25. W. CZAJA, *Phys. Kond. Mater.* **10**, 299 (1970).
26. K. WAKAMURA, T. ARAI, S. ONARI, K. KUDO UND T. TAKAHASHI *J. Phys. Soc. Japan* **35**, 1430 (1973).