

Tab. 3. IR-Absorptionsmaxima des β -In₂S₃ und des CdIn₂S₄ (cm⁻¹).

β -In ₂ S ₃			CdIn ₂ S ₄ ⁴		
359	m-s				
336	s	sh			
325	vs	b			
311	vs		311	vs-s	
291	m				
267	s	sh			
260	s				
234	vs	b	231	vs	b
216	s				
194	m	sh			
168	m		170	s	sh b
156	w	sp			
94	w	sp			
54	vw		68	m	

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, b = breit, sh = Schulter, sp = scharf.

Entsprechend der großen Zahl von IR-aktiven Spezies zeigt das Absorptionsspektrum des β -Indiumsulfids im langwelligen Infrarot (35–500 cm⁻¹) einen ver-

hältnismäßig komplizierten Aufbau (vgl. Abb. 2). Eine zweifelsfreie Zuordnung der einzelnen Maxima (vgl. Tabelle 3) zu den entsprechenden Schwingungsformen war nicht möglich. Wir beabsichtigen daher, Einkristalluntersuchungen zur experimentellen Unterscheidung der Schwingungen der Typen A_{2u} und E_u durchzuführen.

Experimentelles: Die Darstellung des β -Indiumsulfids erfolgte nach KLEMM und VOGEL¹¹ durch mehrstündiges Überleiten von H₂S über In₂O₃ bei 500 bis 700 °C, beziehungsweise durch Zusammenschmelzen der Elemente bei 600 °C⁵. Die IR-Spektren wurden in Nujol mit den Gitterspektrographen Beckman IR 11 und Perkin Elmer 225 aufgenommen.

Herrn Prof. Dr. F. FEHÉR sind wir für die Förderung dieser Arbeit sowie für die Überlassung von Institutsmitteln zu großem Dank verpflichtet. Frau Prof. Dr. M. BAUDLER danken wir für die Aufnahmen mit dem Spektrographen Perkin Elmer 225. Ferner danken wir der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie für materielle Unterstützung.

¹¹ W. KLEMM u. H. U. v. VOGEL, Z. anorg. allg. Chem. **219**, 45 [1934].

A Semiempirical-Wolfsberg-Helmholtz-Crystal Field Approach to the Crystalline State (CaS, SrS)

M. DROFENIK, J. KOLLER and A. AŽMAN

Institute "Jožef Stefan" and Department of Chemistry, University of Ljubljana, Yugoslavia

(Z. Naturforsch. **26 a**, 325 [1971]; received 12 December 1970)

The aim of this work is to introduce a semiempirical method that can be used to describe the crystalline state. For this purpose we used two methods (Wolfsberg-Helmholtz and Crystal field) combined together and applied these to evaluate (among other quantities) the charges in CaS and SrS.

Method of calculation

CaS and SrS have a NaCl structure. The calculation was based on the following assumptions: the crystals can be divided into clusters in which each calcium (strontium) atom is surrounded by six neighbour sulphur atoms. This can be justified by the fact that the distance between the calcium (strontium) atom and the sulphur atom in the isolated cluster is smaller than the distance between the respective atoms belonging to different clusters.

The Hamiltonian which is appropriate to the problem is

$$H = H_0 + V_c,$$

where H_0 is the Hamiltonian describing one isolated cluster and V_c is the perturbing potential of all other

¹ H. BASCH, A. VISTE, and H. B. GRAY, Theor. Chim. Acta, **3**, 458 [1965].

² J. HINZE and H. H. JAFFE, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 540 [1961].

clusters on the first one. H_0 was taken in the approximation of Wolfsberg-Helmholtz and V_c is given by:

$$V_c = \sum_{i,j} \frac{Z_{eff}}{r_{ij}}$$

where Z_{eff} are effective charges on atoms from neighbour clusters and r_{ij} are distances between these atoms and the i -th electron from the isolated cluster. The parametrization of the Wolfsberg-Helmholtz Hamiltonian was taken in a form proposed by BASCH et al.¹ with values from Ref.¹ for calcium and sulphur, and from Ref.² for strontium. In the last case some rough interpolation from Moor's table³ was necessary. The calculation was carried out to self consistency for all charges Z_{eff} on atoms from all clusters. The population analysis was calculated in a standard manner⁴. The quantities that are interesting from the chemist's point of view are the charges on calcium, strontium and sulphur.

The calculated values are 0.43 for calcium and 0.37 for strontium in the respective sulphides. On the basis of Pauling's electronegativities the bonds of the studied crystals should have a predominantly ionic character, with a large static ionic charge. Our results give a lower ionic charge than that predicted by electronegativity. A lower ionic charge is suggested also by the FIR spectra of CaS and SrS⁵.

Acknowledgements

The authors are indebted to Prof. D. HADŽI and Prof. D. KOLAR for generous support. Financial support from the Boris Kidrič Fond is gratefully acknowledged.

³ C. E. MOORE, Atomic Energy Levels, National Bureau of Standards 467 [1952].

⁴ R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **23**, 1833 [1955].

⁵ M. DROFENIK, and A. AŽMAN, J. Phys. Chem. Solids, to be published.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.