

# Schwingungsspektren und Kraftkonstanten der Hexacyano-Komplexe des Mangan(I), Technetium(I) und Rhenium(I)

W. KRASSER

Zentrallabor für Chemische Analyse der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

E. W. BOHRES und K. SCHWOCHAU

Institut für Radiochemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

(Z. Naturforsch. 27 a, 1193–1196 [1972]; eingegangen am 23. Mai 1972)

*Vibrational Spectra and Force Constants of the Hexacyano Complexes of Mangan(I), Technetium(I) and Rhenium(I)*

The infrared and Raman spectra of the complex salts  $K_5[Mn(CN)_6]$ ,  $K_5[Tc(CN)_6]$  and  $K_5[Re(CN)_6]$  have been recorded in the range from 4000 to  $40\text{ cm}^{-1}$ . All expected fundamental vibrations have been observed and could be assigned to the irreducible representations of the symmetry point group  $O_h$ . The calculation of the force constants is based on the concept of the generalized valence force field. The low CN-valence force constants indicate the relatively strong  $\pi$ -bonding character of the metal carbon bond, which is especially pronounced for  $K_5[Tc(CN)_6]$ .

Die Hexacyano-Komplexe des Mangan<sup>1</sup>, Technetium<sup>2</sup> und Rhenium<sup>3</sup> mit der extrem niedrigen Oxidationsstufe +1 und der Elektronenkonfiguration  $d^6$  sind schwingungsspektroskopisch im Hinblick auf Bindungsstärke und  $\pi$ -Bindungscharakter von besonderem Interesse. Auf Grund der Zahl der d-Elektronen und der bemerkenswert niedrigen Frequenzen der CN-Valenzschwingungen sollten erhebliche  $\pi$ -Bindungsanteile erwartet werden<sup>4</sup>. Kraftkonstantenbestimmungen an den isostrukturellen<sup>2</sup> Kaliumsalzen erschienen daher aufschlußreich. Im Vergleich zu den bereits beschriebenen Schwingungsspektren und Kraftkonstanten der Hexahalogeno-Komplexe des Technetium(IV) und Rhenium(IV)<sup>5,6</sup> war festzustellen, ob auch die Valenzkraftkonstanten der Metall-Kohlenstoff-Bindung mit wachsender effektiver Kernladung der Zentralatome zunimmt und insbesondere für  $K_5[Tc(CN)_6]$  kleiner als für  $K_5[Re(CN)_6]$  ist.

## Experimentelles

Die Kaliumsalze der Hexacyano-Komplexe des Mn(I), Tc(I) und Re(I) wurden wie bereits beschrieben<sup>2</sup> dargestellt. Sie enthalten nach eigenen Untersuchungen kein Kristallwasser und kristallisieren kubisch flächenzentriert. Ihre Farbe vertieft sich vom weißen  $K_5[Mn(CN)_6]$  über das hellolivgrüne  $K_5[{}^{99}Tc(CN)_6]$  zum dunkelgrünen  $K_5[Re(CN)_6]$ .

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. KRASSER, Zentrallabor für Chem. Analyse der KFA Jülich GmbH, D-5170 Jülich 1, Postfach 365.

Die IR-Spektren wurden im Bereich von 4000 bis  $200\text{ cm}^{-1}$  nach Einbettung der Komplexsalze in Cäsiumjodid-Preßlingen mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer 225 aufgenommen, im längerwelligen IR von 200 bis  $40\text{ cm}^{-1}$  mit dem Fourier-Spektralphotometer FS 720 A der Fa. Beckman Instruments. Zur Messung unterhalb von  $200\text{ cm}^{-1}$  wurden etwa 5 mg der Proben mit 250 mg umgefälltem Polyäthylen verrieben und unter einem Druck von ca.  $10\text{ t/cm}^2$  in Tabletten gepreßt. Die Darstellung und Vorbereitung der oxidablen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasserstoff in einer Glovebox mit kontrollierter Argonatmosphäre.

Die Raman-Spektren wurden mit einem im Zentrallabor für Chemische Analyse der KFA entwickelten und gebauten Spektrometer vermessen<sup>7</sup>, das mit einem 1 m-Jarrell-Ash-Doppelmonochromator ausgerüstet ist. Anregungsquelle war ein 2 W-Argon-Laser mit den Wellenlängen 4880 Å und 5145 Å. Um eine Zersetzung der Proben zu vermeiden, mußte die zur Anregung verwendete Leistung auf 0,2 Watt herabgesetzt werden. Zur Aufnahme der Raman-Spektren wurden die Proben in dünnwandige Quarzkapillaren von 1 mm Durchmesser eingeschmolzen, um sie vor Oxidation zu schützen. Der Laserstrahl wurde auf die Quarzkapillaren fokussiert.

## Normalkoordinatenanalyse

Für die Symmetriepunktgruppe  $O_h$  der Cyano-komplexe ergeben sich die irreduziblen Darstellungen

$$\Gamma_{\text{Schwingung}} = 2A_{1g} + 2E_g + F_{1g} + 2F_{2g} + 4F_{1u} + 2F_{2u}.$$

Infrarotaktiv sind die der Symmetrieklasse  $F_{1u}$  zugehörigen Schwingungen  $\nu(\text{CN})$ ,  $\delta(\text{MeCN})$ ,  $\nu(\text{MeC})$



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.

und  $\delta(\text{CMeC})$ . Die Schwingungen der Symmetrieklasse  $A_{1g}$ ,  $E_g$  und  $F_{2g}$  sind Raman-aktiv. Mit  $A_{1g}$  und  $E_g$  sind jeweils die Valenzschwingungen  $\nu(\text{CN})$  und  $\nu(\text{MeC})$  verbunden, mit  $F_{2g}$  die Deformationsschwingungen  $\delta(\text{MeCN})$  und  $\delta(\text{CMeC})$ . Die Grundschwingungen der Symmetrieklasse  $F_{1g}$  mit  $\delta(\text{MeCN})$

und  $F_{2u}$  mit  $\delta(\text{MeCN})$  und  $\delta(\text{CMeC})$  sind Raman- und infrarotverboten.

Die in der Literatur<sup>8-10</sup> angegebenen  $G$ -Matrizen weichen in den Vorzeichen der Matrixelemente teilweise voneinander ab. Die verwendeten Matrizen sind deshalb noch einmal zusammengestellt:

$$\begin{aligned}
 G(A_{1g}) &= \begin{pmatrix} \mu_C; & -\mu_C \\ & \mu_C + \mu_N \end{pmatrix} \\
 G(E_g) &= \begin{pmatrix} \mu_C; & -\mu_C \\ & \mu_C + \mu_N \end{pmatrix} \\
 G(F_{1u}) &= \begin{pmatrix} 2\mu_{\text{Me}} + \mu_C; & -\mu_C; & -4\mu_{\text{Me}}\varrho_1; & -\sqrt{8}\mu_{\text{Me}}\varrho_1 \\ & \mu_C + \mu_N; & 0; & 0 \\ & & 8\mu_{\text{Me}}\varrho_1^2 + 2\mu_C\varrho_1^2; & \sqrt{2}[4\mu_{\text{Me}}\varrho_1^2 + \mu_B(\varrho_1^2 + \varrho_2^2)] \\ & & & \mu_C(\varrho_1 + \varrho_2)^2 + \mu_N\varrho_2^2 + 4\mu_{\text{Me}}\varrho_1^2 \end{pmatrix} \\
 G(F_{1g}) &= \mu_C(\varrho_1 + \varrho_2)^2 + \mu_N\varrho_2^2, \\
 G(F_{2g}) &= \begin{pmatrix} 4\mu_C\varrho_1^2; & -2\mu_C(\varrho_1^2 + \varrho_1\varrho_2) \\ & \mu_C(\varrho_1 + \varrho_2)^2 + \mu_N\varrho_2^2 \end{pmatrix} \\
 G(F_{2u}) &= \begin{pmatrix} 2\mu_C\varrho_1^2; & -\sqrt{2}\mu_C(\varrho_1\varrho_2 + \varrho_1^2) \\ & \mu_C(\varrho_1 + \varrho_2)^2 + \mu_N\varrho_2^2 \end{pmatrix} \\
 \varrho_1 &= 1/r_{\text{MeC}}; \quad \varrho_2 = 1/r_{\text{CN}}.
 \end{aligned}$$

### Spektren

Sämtliche infrarot- und Raman-aktiven Schwingungen des  $K_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ ,  $K_5[\text{Tc}(\text{CN})_6]$  und  $K_5[\text{Re}(\text{CN})_6]$  konnten beobachtet werden. Die Frequenzen und ihre Zuordnungen sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Die Frequenzen der CN-Valenzschwingungen der Symmetrieklasse  $F_{1u}$  sind mit weniger als  $2000 \text{ cm}^{-1}$  bemerkenswert niedrig, die der Me-C-Valenzschwingung dagegen vergleichsweise hoch. Eine eindeutige Regelmäßigkeit in Bandenlage oder Intensität in Abhängigkeit vom Zentralatom ist nicht festzustellen. Im IR-Spektrum besteht für die Schwingungs-

intensitäten etwa die Reihenfolge

$$\nu(\text{CN}) > \delta(\text{MeCN}) > \delta(\text{CMeC}) > \nu(\text{MeC}).$$

Die Raman-Linien (Abb. 1) waren durchweg ziemlich intensitätsschwach, da die Substanzen bei der Präparation nur feinkristallin anfallen und sich bei höheren Lichtintensitäten des Lasers zersetzen. Neben der CN-Valenzschwingung der Symmetrieklasse  $A_{1g}$  erschien noch die totalsymmetrische MeC-Valenzschwingung relativ intensiv, so daß für die MeC-Bindung ein ausgeprägter kovalenter Bindungscharakter vorliegen sollte. Die Frequenzen der MeCN-Deformationsschwingung der Klasse  $F_{2g}$  sind in Tab. 1 mit einem Fragezeichen versehen, da sie sich nur wenig vom Untergrund abhoben. Kombina-

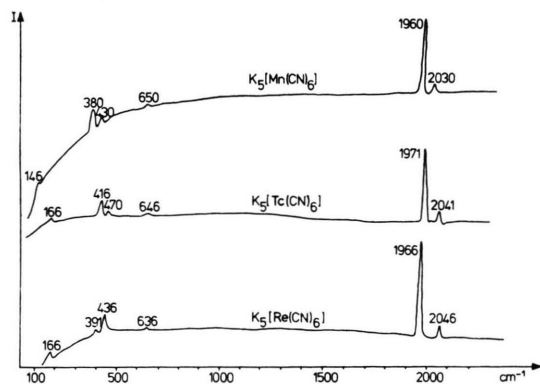


Abb. 1. Raman-Spektren der Hexacyanide des Mn(I), Tc(I), Re(I).

Tab. 1. Zuordnung der Schwingungsfrequenzen der Hexacyano-Komplexe.

		$K_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ [cm <sup>-1</sup> ]	$K_5[\text{Tc}(\text{CN})_6]$ [cm <sup>-1</sup> ]	$K_5[\text{Re}(\text{CN})_6]$ [cm <sup>-1</sup> ]
$A_{1g}$	$\nu(\text{CN})$	1960	1971	1966
	$\nu(\text{MeC})$	380	416	436
$E_g$	$\nu(\text{CN})$	2030	2041	2046
	$\nu(\text{MeC})$	430	470	391
$F_{2g}$	$\delta(\text{MeCN})$	650?	646?	636?
	$\delta(\text{CMeC})$	146	166	166
$F_{1u}$	$\nu(\text{CN})$	1934	1949	1932
	$\delta(\text{MeCN})$	605	568	570
	$\nu(\text{MeC})$	452	463	386
	$\delta(\text{CMeC})$	190	174	182

tionsbanden konnten weder im IR- noch im Raman-Spektrum beobachtet werden.

### Kraftkonstanten

Die Kraftkonstanten wurden auf der Basis des Valenzkraftfeldes nach dem Kopplungsstufenverfahren von FADINI<sup>11</sup> mit den Matrizen der irreduziblen Darstellungen  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $F_{2g}$  und  $F_{1u}$  berechnet. Da genügend Daten zur Verfügung standen, konnten die Streckschwingungskraftkonstanten sowie die entsprechenden Wechselwirkungskraftkonstanten einzeln ermittelt werden. Die Deformationskraftkonstanten, die allein aus  $F_{2g}$  und  $F_{1u}$  bestimmt werden können, ließen sich dagegen nur in Linearkombinationen berechnen. Eine Berechnung der Frequenzen der Raman- und infrarotinaktiven Schwingungen der Symmetrieklasse  $F_{1g}$  und  $F_{2u}$  war mit den vorhandenen Daten nicht möglich.

Atomabstände der Cyano-Komplexe des einwertigen Mangans, Technetiums und Rheniums sind nicht bekannt. Aus den wenigen Angaben über Atomabstände<sup>12</sup> anderer Cyano-Komplexe wurde der Mn(I)–C-Abstand zu 2,2 Å geschätzt und unter Berücksichtigung der Gitterkonstanten<sup>2</sup> des  $K_5[Mn(CN)_6]$ ,  $K_5[Tc(CN)_6]$  und  $K_5[Re(CN)_6]$  im kubisch flächenzentrierten Gitter ein Tc(I)–C-Abstand und ein Re(I)–C-Abstand von 2,3 Å angenommen. Für C–N– wurde ein Atomabstand von 1,2 Å eingesetzt; er variiert bei Cyano-Komplexen in Abhängigkeit von Zentralatom, Oxidationszustand oder Koordinationszahl nur geringfügig. Die berechneten Kraftkonstanten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

### Diskussion

Von den in Tab. 2 angeführten Kraftkonstanten sind insbesondere die Valenzkraftkonstanten  $f_r$  der Zentralatom-Kohlenstoff-Bindung von Interesse. Wegen der niedrigen Oxidationsstufe der Zentralatome ist  $f_r$  relativ klein<sup>13</sup>. Der niedrigste Betrag von 1,21 mdyn·Å<sup>-1</sup> ergibt sich erwartungsgemäß für  $K_5[Mn(CN)_6]$ ; Mangan hat die kleinste effektive Kernladung und Ligandenfeldstärke. Im Gegensatz zu der bei den Hexahalogeno-Komplexen des Technetium(IV) und Rhenium(IV) beobachteten Reihenfolge der Valenzkraftkonstanten<sup>5,6</sup> ist jedoch  $f_r$  für  $K_5[Tc(CN)_6]$  mit 1,86 mdyn·Å<sup>-1</sup> über 10% größer als für  $K_5[Re(CN)_6]$ . Es ist deshalb anzu-

nehmen, daß der für die  $d_6$ -Konfiguration zu erwartende  $\pi$ -Bindungscharakter der Metall-Kohlenstoff-

Tab. 2. Kraftkonstanten des  $K_5[Mn(CN)_6]$ ,  $K_5[Tc(CN)_6]$  und  $K_5[Re(CN)_6]$ , berechnet auf der Basis des allgemeinen Valenzkraftfeldes.  $f_r \equiv$  MeC-Valenzkraftkonstante;  $f_r^1, f_r^2 \equiv$  Wechselwirkungskraftkonstanten zwischen MeC-Schwingungen im Winkel von 90° bzw. 180°;  $f_s \equiv$  CN-Valenzkraftkonstante,  $f_s^1, f_s^2 \equiv$  Wechselwirkungskraftkonstanten zwischen CN-Schwingungen im Winkel von 90° bzw. 180°;  $f_a, f_\beta \equiv$  CMeC- bzw. MeCN-Deformationskraftkonstanten;  $f_a^1, f_a^2, f_a^3; f_\beta^1, f_\beta^2, f_\beta^3 \equiv$  Wechselwirkung zwischen den verschiedenen CMeC- und MeCN-Deformationschwingungen;  $f_{a\beta}, f_{a\beta}^1, f_{a\beta}^2, f_{a\beta}^3 \equiv$  Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen CMeC- und MeCN-Deformationschwingungen;  $f_{ra}, f_{ra}^1, f_{r\beta} \equiv$  Wechselwirkungen zwischen den Me–C- und CMeC- bzw. MeCN-Deformationschwingungen;  $f_{sa}, f_{sa}^1, f_{s\beta} \equiv$  Wechselwirkungen zwischen den –C≡N- und CMeC- bzw. MeCN-Deformationschwingungen;  $f_{rs}, f_{rs}^1 \equiv$  Wechselwirkungen zwischen den Me–C- und –C≡N-Valenzschwingungen.

Kraftkonstanten	$K_5[Tc(CN)_6]$ mdyn/Å	$K_5[Mn(CN)_6]$ mdyn/Å	$K_5[Re(CN)_6]$ mdyn/Å
$f_r$	1,864	1,208	1,676
$f_r^1$	0,053	0,058	0,035
$f_r^2$	–0,079	0,045	0,272
$f_s$	14,57	14,749	14,560
$f_s^1$	–0,003	–0,183	–0,017
$f_s^2$	0,125	0,509	–0,037
$f_{rs}$	0,333	0,029	0,459
$f_{rs}^1$	0,003	0,041	0,022
$f_{rs}^2$	–0,144	–0,042	–0,285
$f_a - 2 f_a^1 + f_a^2$	0,185	0,145	0,183
$f_{a\beta} - f_{a\beta}^1$	0,117	0,045	0,058
$f_\beta - 2 f_\beta^1 + f_\beta^2$	0,513	1,002	0,962
$f_a + 2 f_a^1 - f_a^2 - 2 f_a^3$	0,182	0,091	0,138
$f_{a\beta} + f_{a\beta}^1 + 2 f_{a\beta}^2$	–0,036	0,019	0,171
$f_\beta + f_\beta^1 + 2 f_\beta^2 + 2 f_\beta^3$	0,363	0,472	0,392
$f_{ra} - f_{ra}^1$	0,027	–0,009	–0,021
$f_{r\beta}$	0,204	0,005	0,029
$f_{sa} - f_{sa}^1$	0,148	–0,025	0,003
$f_{s\beta}$	–0,05	0,030	0,016

Bindung besonders bei  $K_5[Tc(CN)_6]$  stark ausgeprägt ist, wodurch die im Vergleich zum  $K_5[Re(CN)_6]$  schwächere  $\pi$ -Bindung des  $K_5[Tc(CN)_6]$  offenbar überkompensiert wird. In Übereinstimmung damit ist die CN-Valenzkraftkonstante  $f_s$  des  $K_5[Tc(CN)_6]$  mit 14,57 mdyn·Å<sup>-1</sup> entsprechend der Abnahme der Bindungsordnung niedrig; allerdings ist der Unterschied zur CN-Valenzkraftkonstanten des  $K_5[Mn(CN)_6]$  mit 14,75 mdyn·Å<sup>-1</sup> nur gering. Schon die im Vergleich zu anderen Hexacyanokomplexen<sup>9</sup> insgesamt kleinen CN-Valenzkraftkonstanten weisen auf einen ausgeprägten  $\pi$ -Bindungscharakter hin. Für die übrigen Wechselwirkungs- und Deformationskraftkonstanten ist keine eindeutige Regelmäßigkeit festzustellen, so daß auf ihre Interpretation verzichtet wurde, obwohl sie zum Teil, wie  $f_{rs}$  und die Linearkombinationen von  $f_a$  und  $f_\beta$ , beachtliche Werte annehmen.

- <sup>1</sup> W. MANCHOT u. H. GALL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 191 [1927].
- <sup>2</sup> K. SCHWOCHAU u. W. HERR, Z. Anorg. Allg. Chem. **319**, 148 [1962].
- <sup>3</sup> D. CLAUS u. A. LISSNER, Z. Anorg. Allg. Chem. **297**, 300 [1958].
- <sup>4</sup> L. H. JONES, Inorg. Chem. **2**, 777 [1963].
- <sup>5</sup> K. SCHWOCHAU u. W. KRASSER, Z. Naturforsch. **24 a**, 403 [1969].
- <sup>6</sup> W. KRASSER u. K. SCHWOCHAU, Z. Naturforsch. **25 a**, 206 [1970].
- <sup>7</sup> E. WIEDEMANN u. W. A. BROCKE, in Vorbereitung.
- <sup>8</sup> L. H. JONES, J. Mol. Spectry **8**, 105 [1962].
- <sup>9</sup> H. MURATA u. K. KAWAI, J. Chem. Phys. **27**, 605 [1957].
- <sup>10</sup> V. CAGLIOTI, G. SARTORI u. C. FURLANI, I. Inorg. Nucl. Chem. **13**, 22 [1960].
- <sup>11</sup> A. FADINI, Z. Angew. Math. Mech. **44**, 506 [1964].
- <sup>12</sup> A. D. MITCHELL u. L. V. CROSS, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions; The Chemical Society, London 1958.
- <sup>13</sup> H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. VII, Springer-Verlag, Berlin 1966.

## Contributions of Three-body Overlap Effects to the Force Fields in $\text{CaF}_2$ -type Shell-model Lattices

Ø. RA

Institute of Physical Chemistry, The Technical University of Norway, Trondheim

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1196—1210 [1972]; received 30 October 1971)

Due to the exclusion principle the distribution of electronic charge in an ionic crystal differs from a superposition of free-ion charge densities even in the simple Heitler-London picture. This charge density deformation engenders three-body long-range forces the influence of which on lattice vibrations is not accounted for by the usual Kellermann matrix. To obtain a better separation of long-range from short-range forces in  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ , and  $\text{BaF}_2$ , i. e. to avoid absorbing long-range interactions in an adjustable short-range force field, explicit formulae are derived for three-body contributions to the shell-model equations of motion. The additional dynamical matrices pertain to arbitrary wavelengths. In adding to the force field terms which are not purely volume dependent the present description of three-body forces is somewhat at variance with recent work on alkali halide dynamics. The deviation from pure volume dependence originates in overlap charges residing in internuclear regions.

### I. Introduction

This report [hereafter called III] is part of a continuing effort to relate the dynamical properties of  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ , and  $\text{BaF}_2$  to the force field predicted by a semi-empirical Heitler-London model. The reasons for choosing the ionic extreme as a point of departure for lattice dynamics studies have been summarized on a previous occasion and need not be repeated here<sup>1</sup>. We have thus far presented in

I) a detailed symmetry analysis of lattice waves and  $\text{CaF}_2$ -type Fourier-transformed dynamical matrices for all wave vectors the groups of which have translations as a proper subgroup<sup>2</sup>; and in

II) an adjustment of potentials describing such short-range forces which can, at least approximately, be studied without allowing for [dipole] polarization of the ions<sup>1</sup>. This adaptation of potentials was conducted on the basis of free-ion SCF functions.

It was found that charge density deformations stemming from first neighbour  $\text{M}^{2+}-\text{F}^-$  overlap and from second neighbour  $\text{F}^--\text{F}^-$  overlap induce forces which contribute significantly to the compressibility and, although to a lesser degree, quite appreciably to  $\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ . As regards the shear modulus this result differs from the findings of VERMA and DAYAL<sup>3</sup> concerning alkali halide crystals. These authors concluded that  $\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$  remains unaffected by many-body forces; the long-ranged three-body part of which was therefore described as a purely volume dependent force. This characterization, it would seem, does not extend to  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ , and  $\text{BaF}_2$ . As a general comment on II it may be stated that the trend in these calculations parallels the increase in cation „size” and  $\text{M}^{2+}-\text{F}^-$  overlap charge, and the decrease in  $\text{F}^--\text{F}^-$  overlap charge, through the sequence  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ , and  $\text{BaF}_2$ .

It follows from the results in II that even a fully ionic picture is incompatible with a central force description. For restricted purposes it may, of

Reprint requests to Dr. Ø. RA, Institute of Physical Chemistry Technical University of Norway, Trondheim Norway.