

Kristallstruktur und Schwingungsspektren des Di-Blei-Hexathiohypodiphosphates $Pb_2P_2S_6$ *

Robert Becker und Wolfgang Brockner

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld

und Herbert Schäfer

Abteilung II für Anorganische Chemie im Eduard-Zintl-Institut
der Technischen Hochschule Darmstadt**

Z. Naturforsch. **38a**, 874–879 (1983); eingegangen am 13. Mai 1983

Crystal Structure and Vibrational Spectra of $Pb_2P_2S_6$

$Pb_2P_2S_6$ crystallizes in the monoclinic system, space group Pn with the lattice constants $a = 940.2(4)$ pm, $b = 746.6(3)$ pm, $c = 661.2(3)$ pm, $\beta = 91.53(5)^\circ$. The compound is isotypic to the monoclinic modification II of $Sn_2P_2S_6$. In the structure there are discrete $P_2S_6^{4-}$ -anions.

Far infrared, infrared and Raman spectra of this compound have been recorded. The observed frequencies are assigned on the basis of $P_2S_6^{4-}$ units with C_{2h} symmetry in the crystal. DTA-data have been determined and interpreted.

Einleitung

Schon Ende des vorigen Jahrhunderts wurden verschiedene Metall-Phosphor-Schwefel-Verbindungen durch Reaktion von Metallchloriden bzw. -sulfiden mit P_4S_{10} [1] oder durch Elementarsynthesen [2, 3] dargestellt und beschrieben. Offen blieben bei all diesen Verbindungen konkrete Strukturbelege. Glatzel [1] glaubte beispielsweise Bleithiophosphat $Pb_3(PS_4)_2$ in Händen zu haben. Alle von uns präparierten Proben mit den von Glatzel beschriebenen Aussehen und Eigenschaften erwiesen sich jedoch als $Pb_2P_2S_6$. Ende der 60er Jahre wurden die Chalkogenohypodiphosphate von Falius [4, 5] und Klingen [6] wiederentdeckt.

Nahezu alle bekannten Metallthiohypodiphosphate gehören zum $Me_2^{II}P_2S_6$ -Typ [7, 8] (Ausnahmen: $Na_4P_2S_6 \cdot 6 H_2O$ [4, 5], $In_4(P_2S_6)_3$ [9] und $Me^{IV}P_2S_6$ ($Me^{IV} = Ti, Zr, Th$) [10]). Sie kristallisieren entweder in einer Schicht- oder Raumnetz-Struktur und einige zeigen teilweise strukturbewe-

dingt, auffallende Eigenschaften wie die Bildung von Intercalationsverbindungen, Halbleiterverhalten, Ferroelektrizität u.a.m. [8]. Im Rahmen der Studien von Verbindungen, die M_2X_6 -Molekülionen wie beispielsweise $Si_2Te_6^{6-}$ [11], $Ge_2Te_6^{6-}$ [12] oder $P_2S_6^{4-}$ [13, 14] enthalten, wurde von uns die Titelverbindung $Pb_2P_2S_6$ röntgenographisch, schwingungsspektroskopisch und thermoanalytisch untersucht.

Darstellung und Charakterisierung

Bernsteinfarbene $Pb_2P_2S_6$ -Kristalle ohne ausgeprägte Spaltbarkeit wurden aus stöchiometrischen Mengen der hochreinen käuflichen Elemente in evakuierten Quarzampullen nach einer Vorreaktion bei etwa $300^\circ C$ (3 h) durch Erhitzen auf $800^\circ C$ (15 h) dargestellt [15]. Eine Reinigung der Titelverbindung erfolgte durch Gasphasentransport im Temperaturgefälle von $850 \rightarrow 500^\circ C$ (F_p von $Pb_2P_2S_6$: $907 \pm 5^\circ C$).

Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg PHI-Spektrographen und Laserlichtanregung (Krypton-Ionen-Laser, Spectra Physics, Modell 165/01, mittlere Laserleistung 500 mW, 647,1 nm) aufgenommen. Die Registrierung der Raman-Streu- strahlung erfolgte senkrecht zur Einstrahlrichtung. Der Aufbau des Raman-Spektrographen und die benutzte modifizierte Probenanordnung wurden bereits beschrieben [16, 17]. Die FIR-Spektren von

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50469, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

** Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt.

Reprint requests to Prof. Dr. W. Brockner, Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Clausthal, Paul-Ernst-Str. 4, D-3392 Clausthal-Zellerfeld.

0340-4811 / 83 / 0800-0874 \$ 01.3 0/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



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 digitized 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.

Tab. 1. Die kristallographischen Daten von $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. (Die Temperaturfaktoren sind definiert als: anisotrop: $\exp. [-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2hk a^*b^*U_{12} + 2kl a^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]$, isotrop: $\exp. [8\pi^2U\sin^2\theta/2^2]$. U -Werte in pm², Standardabweichungen in Klammern.)

Kristallsystem	monoklin, Pn							
Achsen (pm)	$a = 940,2(4)$ pm, $b = 746,6(3)$ pm, $c = 661,2(3)$ pm, $\beta = 91,53(5)^\circ$							
VEZ (pm ³)	$463,97 \cdot 10^6$							
Dichte (g/cm ³)	röntg. 4,79 exp. 4,66							
Zahl der Formeleinheiten	2							
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (cm ⁻¹)	371,95							
Quellen der zur Rechnung verwendeten Atomformfaktoren: Internationale Tabellen								
Atomparameter: x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb(1) auf 2a	0,5262(2)	0,3708(3)	0,7319(3)	245(9)	176(8)	247(10)	-11(8)	-8(9)
Pb(2) auf 2a	0,0277(0)	0,1359(2)	0,8108(0)	162(7)	166(7)	180(8)	34(8)	-20(7)
P(1) auf 2a	0,7147(17)	0,8557(17)	0,8409(24)	168(25)				
P(2) auf 2a	0,8449(12)	0,6377(12)	0,7170(18)	34(18)				
S(1) auf 2a	0,5167(11)	0,7517(12)	0,8910(15)	68(15)				
S(2) auf 2a	0,8162(12)	0,9438(15)	0,0892(17)	114(20)				
S(3) auf 2a	0,7228(10)	0,0499(12)	0,6053(15)	108(18)				
S(4) auf 2a	0,5400(13)	0,2590(16)	0,1911(18)	193(23)				
S(5) auf 2a	0,7447(12)	0,5570(15)	0,4508(17)	118(20)				
S(6) auf 2a	0,3349(10)	0,5540(12)	0,4184(15)	74(16)				
R -Wert:	0,069							
Zahl der beobachteten Reflexe:	1341							
Zahl der nicht beobachteten Reflexe:	117							
Zahl der verfeinerten Parameter:	49							

$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Polyethylen-Preßlingen wurden mit einem FIR-Interferometer (Beckman, FS 720) erhalten. Die DTA-Messungen wurden mit einem Eigenbau-Gerät (Quarzglasreferenz, Genauigkeit $\pm 5^\circ\text{C}$ bei 1000°C) durchgeführt [15].

Strukturbestimmung

Weißenberg- ($\text{CuK}\alpha$) und Precessionaufnahmen ($\text{MoK}\alpha$) eines plättchenförmigen Kristalls zeigten monokline Symmetrie mit den Gitterkonstanten der Tabelle 1. Im reziproken Gitter sind die Reflexe der $(h01)$ -Serie nur vorhanden für $h+k=2n$, in der $(0k0)$ -Serie werden Reflexe mit ungeradem Index nicht oder nur sehr schwach beobachtet. Damit sind die Raumgruppen Pn bzw. $\text{P}2/n$, bei Berücksichtigung der Auslöschung auf der $(0k0)$ -Serie $\text{P}2_1/n$ möglich. Die Gitterkonstanten wurden aus den Winkelwerten von 25 genau zentrierten Reflexen (automatisches Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100, $\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator) durch eine Angleichung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Zur Bestimmung der

Tab. 2. Atomabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) im $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Die maximalen Standardabweichungen betragen für die Pb-S-Abstände 1,3 pm, für die P-S-Abstände 2,0 pm, für den P-P-Abstand 1 pm und für die Bindungswinkel an den P-Atomen $0,6^\circ$.

Atom	Abstand	KZ	Atom	Abstand	KZ
Pb1 - S6	303,4		Pb2 - S1	289,9	
- S1	303,4		- S3	298,2	
- S5	309,8		- S6	303,7	
- S5	313,2	8	- S4	305,6	8
- S4	314,8		- S2	309,8	
- S3	315,3		- S2	317,3	
- S6	317,3		- S5	319,0	
- S2	319,5		- S3	320,4	
P1 - S2	198,8		Winkel:		
- S1	205,2	4	S2 - P1 - S1	114,16°	
- S3	213,0		S2 - P1 - S3	110,68°	
- P2	220,8		S2 - P1 - P2	106,94°	
- S6	329,7		S1 - P1 - S3	115,21°	
- S4	335,2		S1 - P1 - P2	107,15°	
- S5	342,8		S3 - P1 - P2	101,50°	
P2 - S6	195,9		S6 - P2 - S4	113,59°	
- S4	200,1	4	S6 - P2 - S5	109,71°	
- S5	206,4		S6 - P2 - P1	104,45°	
- P1	220,8		S4 - P2 - S5	115,98°	
- S3	336,0		S4 - P2 - P1	105,45°	
- S2	337,5		S5 - P2 - P1	106,66°	
- S1	342,9				

Atomlagen wurden am genannten Diffraktometer im Winkelbereich $5^\circ \leq 2\vartheta \leq 60^\circ$ die Intensitäten von 2915 Reflexen vermessen (ω -scan). Nach den üblichen winkelabhängigen Korrekturen und Mittelung über symmetrieeabhängige Reflexe sowie Eliminierung von Meßwerten mit $F^2 \leq 2,5 \sigma(F^2)$ verblieben 1341 unabhängige Strukturfaktoren. Die gefundenen Gitterkonstanten und Interferenzbedingungen, wie auch der Intensitätsverlauf der Reflexe entsprachen der bereits früher strukturell aufgeklärten Zinnverbindung $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [7]. Die entsprechend

dieser Verbindung vorgegebenen Atomparameter ließen sich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in wenigen Cyclen zu einem R -Wert von 0,069 verfeinern, wobei die Temperaturfaktoren der schweren Pb-Atome anisotrop aufgespalten, die der leichteren P- und S-Atome hingegen isotrop belassen wurden (Tabelle 2). Die Strukturbestimmung zeigt, daß die zweizählige Schraubenachse längs [010] ähnlich wie im $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ nicht streng erfüllt ist. Die von Nitsche *et al.* [18] geforderte höher symmetrische Raumgruppe $\text{P}2_1/n$ trifft nicht zu.

Tab. 3. Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des kristallinen $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ mit Intensitätsangaben und ihrer Zuordnung, sowie Literaturwerte.

$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$				$\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [5]		
Raman -196 °C	20 °C	FIR/IR 20 °C	Zuordnung (C_{2h})	Raman RT	IR RT	Zuordnung (D_{3d})
75 w						
100 m	95 m				87 w	$\nu_{12} (\text{E}_u)$
108 vw						
118 w						
125 vw		128 w	$\nu_{10} (\text{A}_u) ?$			
140 w, sh						
147 m	141 w	155 s	$\nu_6 (\text{A}_g)$ $\nu_{18} (\text{B}_u)$		169 w	
180 m	181 m	183 m	$\nu_{13} (\text{B}_g)$ $\nu_9 (\text{A}_u)$			
192 vw						
198 s	197 s	194 sh	$\nu_5 (\text{A}_g)$ - - - - - 197 m			$\nu_3 (\text{A}_{1g})$
204 sh		222 s 239 m	$\nu_8 (\text{A}_u)$ $\nu_{17} (\text{B}_u)$		243 m	$\nu_{11} (\text{E}_u)$
250 m	250 m	252 sh	$\nu_4 (\text{A}_g)$ - - - - - > 259 s			
263 m	262 m		$\nu_{12} (\text{B}_g)$ - - - - - > 259 s			$\nu_8 (\text{E}_g)$
271 vw	267 vw	270 vw, sh 276 m-s	$\nu_{16} (\text{B}_u)$		302 s	$\nu_6 (\text{A}_{2u})$
383 vs	382 vs		$\nu_3 (\text{A}_g)$ - - - - - 374 vs		380 vw	$\nu_2 (\text{A}_{1g})$
		437 m	$\nu_{15} (\text{B}_u)$		444 s	$\nu_5 (\text{A}_{2u})$
557 m	554 w		$\nu_2 (\text{A}_g)$ - - - - - 557 s		489 vw	
568 m	563 m	570 s	$\nu_1 (\text{A}_g)$ - - - - - > 578 m		528 vw	
577 m	572 m		$\nu_{11} (\text{B}_g)$ - - - - - > 578 m			$\nu_7 (\text{E}_g)$
586 m	582 w	587 sh	$\nu_7 (\text{A}_u)$	585 vs 606 sh		$\nu_{10} (\text{E}_u)$

s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder.

Schwingungsspektroskopische Ergebnisse, DTA-Daten

In Abb. 1 sind das IR/FIR- und das Tief- und Raumtemperatur-Raman-Spektrum des $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ aufgeführt. Tabelle 3 zeigt die Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) mit ihren Intensitäten und ihrer Zuordnung,

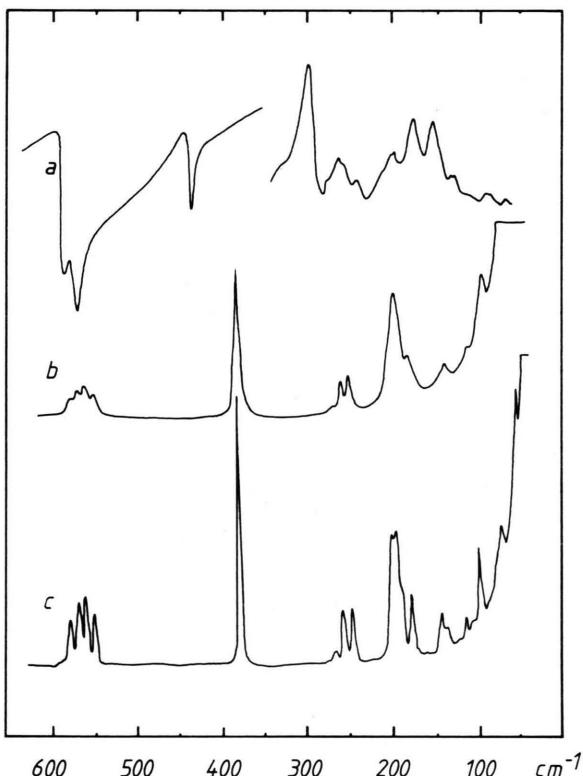


Abb. 1. Schwingungsspektren des $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. a) IR/FIR-Raumtemperaturspektrum; b) Raumtemperatur-Raman-Spektrum; c) Tieftemperatur-Raman-Spektrum (-196°C).

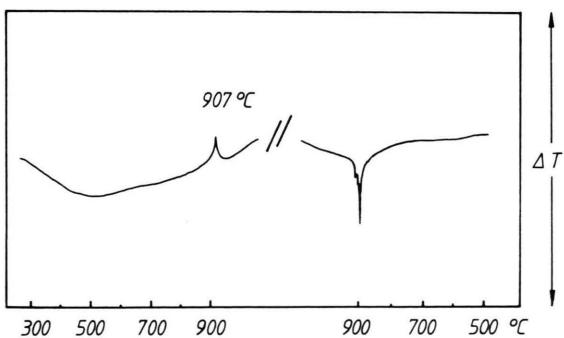


Abb. 2. DTA-Aufnahme des $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

sowie die Literatur-Raman-Daten des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die DTA-Aufnahme der Titelverbindung ist in Abb. 2 dargestellt.

Strukturbeschreibung

Die Phosphoratome sind mit jeweils 3 Schwefelatomen in der Weise koordiniert, daß verzerrt trigonale PS_3 -Pyramiden entstehen. Jeweils zwei dieser Pyramiden sind über eine P-P-Bindung miteinander verknüpft, so daß diskrete $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Anionen gebildet werden. In der Abb. 3 ist eine solche Einheit mit Atomabständen und Bindungswinkeln dargestellt. Der P-P-Abstand von 220,8 pm entspricht einem P-P-Einfachbindungsabstand (220 pm), während die P-S-Abstände – im Mittel 203,2 pm – deutlich kürzer als die Summe der kovalenten Einfachbindungsradien nach Pauling von 214 pm [19] sind. Im Vergleich dazu beträgt die Summe der Kovalenzradien für Doppelbindungen dieser Elemente 194 pm [19]. Daraus folgt, daß ein deutlicher P-S-Doppelbindungsanteil diskutiert werden muß. Die S-P-S-Bindungswinkel sind, wie die Abb. 3 zeigt, deutlich größer als die P-P-S-Bindungswinkel, was auf die sterischen Wechselwirkungen der großen Sulfidionen untereinander zurückgeführt werden kann. Damit stimmt auch überein, daß die kürzesten S-S-Abstände 331,4 pm, 329,0 pm, 338,9 pm und 339,2 pm in der Zelle zwischen den S-Atomen gefunden werden, die am gleichen P-Atom gebunden sind. Insgesamt stimmen die Abstände und Bindungswinkel mit den Werten überein, die z. B. im

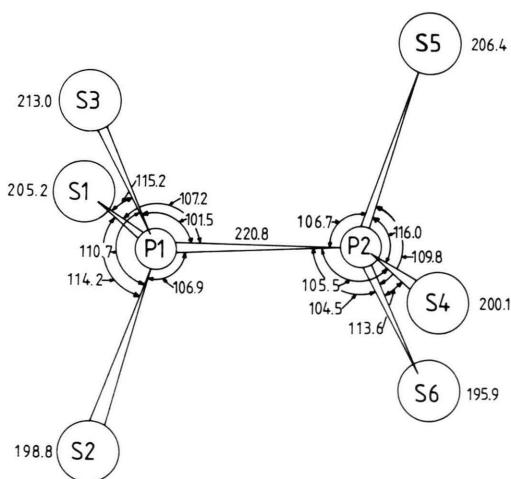


Abb. 3. Das $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Anion im $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

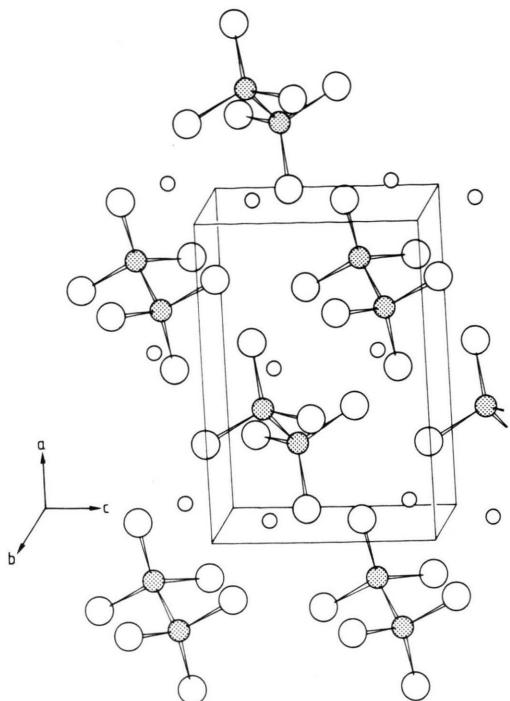


Abb. 4. Perspektivische Ansicht der Struktur des $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$ mit den gleichen Anionen gefunden worden sind. Die Pb-Atome sind jeweils von 8 Schwefelatomen mit Abständen zwischen 303,4 – 319,5 pm bzw. 289,9 – 320,4 pm in sehr unregelmäßigen Koordinationspolyedern umgeben. Die beobachteten Abstände sind gut mit der Summe der Ionenradien nach Pauling [19] $r(\text{S}^{2-}) + r(\text{Pb}^{2+}) = 404$ pm verträglich. Eine perspektivische Ansicht der Struktur ist in der Abb. 4 dargestellt.

Interpretation der Schwingungsspektren

Nach der röntgenographischen Strukturbestimmung (s. oben) ist $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ isotyp mit der sog. monoklinen Modifikation II des $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [7]. Die schwingungsspektroskopisch relevante Baueinheit ist die $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Gruppierung, die im Kristall mit einer angenäherten C_{2h} -Symmetrie vorliegt. Eine Schwin-

gungsanalyse für eine solche $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Einheit ergibt:

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{C}_{2h}) = 6 \text{A}_g + 3 \text{B}_g + 4 \text{A}_u + 5 \text{B}_u,$$

wobei die geraden Species Raman-aktiv und die ungeraden ultraraktiv sind [20].

Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen des $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kann in nahezu allen Einzelheiten analog zu der der $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Frequenzen [13] erfolgen, wobei wiederum die große Lagekonstanz fast aller Frequenzen auffällt. Abgestützt wird die vorgeschlagene Zuordnung der $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Frequenzen (Tab. 3) durch die gesicherte Zuordnung der $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Frequenzwerte [4, 5] und die der kaltgesättigten $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ -Lösung [14].

Die nachfolgend begründete Zuordnung wird vorgeschlagen:

Das Schwingungsspektrum des $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (Abb. 1) läßt sich in den Valenzbereich (oberhalb 350 cm^{-1}) und die Deformationsregion (etwa 120 – 300 cm^{-1}) einteilen. Die niedrigeren Frequenzen entstammen sog. Gitterschwingungen.

Die Valenzschwingungsfrequenzen sind im Vergleich mit denen des $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ praktisch lagekonstant und ergeben sich auch aus der D_{3d} - („freies Ion“) $\rightarrow \text{C}_{2h}$ (Kristall)-Korrelation [13, 14]. Die Deformationsschwingungsfrequenzen werden im Vergleich zu denen des $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ aufgrund der Bandenintensität und -form an einer Stelle vertauscht, so daß für $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ die starke Raman-Bande bei 197 cm^{-1} der Rasse A_g zugeordnet wird. Die Raman-Bande bei 181 cm^{-1} wird dafür der Rasse B_g zugeschrieben. Ansonsten ist die Abfolge der zugeordneten $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Banden gleich der des $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [13].

Die im Vergleich zum $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ verkürzten P–S-Abstände in der $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Gruppierung des $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ finden keinen offensichtlichen Niederschlag in den Schwingungsbandenlagen.

Anerkennungen

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte finanzielle Unterstützung. Herrn D. Grünwald sei für die sorgfältige Registrierung der Raman-Spektren gedankt.

- [1] E. Glatzel, *Z. anorg. Chem.* **4**, 186 (1893).
- [2] M. C. Friedel, C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. **119**, 260 (1894); *Bull. Soc. Chim. France* [3] **11**, 115 (1894).
- [3] L. Ferrand, *Bull. Soc. Chim. France* [3] **13**, 115 (1895); C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. **122**, 621 (1896).
- [4] H. Falius, *Z. anorg. allg. Chem.* **356**, 189 (1968).
- [5] H. Bürger u. H. Falius, *Z. anorg. allg. Chem.* **363**, 24 (1968).
- [6] W. Klingen, Dissertation Universität Hohenheim (1969); und z. B. W. Klingen, R. Ott u. H. Hahn, *Z. anorg. allg. Chem.* **396**, 271 (1973).
- [7] G. Dittmar u. H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **29 b**, 312 (1974) und die zitierte Literatur.
- [8] M. S. Whittingham u. A. J. Jacobson, *Intercalation Chemistry*, Academic Press, Inc. London 1982, S. 267–283 und die zitierte Literatur.
- [9] R. Diehl u. C.-D. Carpentier, *Acta Cryst.* **B34**, 1097 (1978).
- [10] M. Z. Jandali, G. Eulenberger u. H. Hahn, *Z. anorg. allg. Chem.* **470**, 39 (1980); A. Simon, K. Peters, E.-M. Peters u. H. Hahn, *Z. anorg. allg. Chem.* **491**, 295 (1982).
- [11] B. Eisenmann, H. Schwerer u. H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **36 b**, 1538 (1981).
- [12] G. Dittmar, *Z. anorg. allg. Chem.* **453**, 68 (1978).
- [13] R. Becker, W. Brockner u. C. Wibbelmann, *Z. Naturforsch.* **38 a**, 555 (1983).
- [14] W. Brockner u. U. Pätzmann, *Z. Naturforsch.* **38 a**, 92 (1983).
- [15] R. Becker, Diplomarbeit Technische Universität Clausthal, 1982.
- [16] W. Bues, W. Brockner u. D. Grünwald, *Spectrochim. Acta* **28 A**, 1519 (1972).
- [17] H. A. Øye u. W. Bues, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **8**, 31 (1972).
- [18] C.-D. Carpentier u. R. Nitsche, *Mat. Res. Bull.* **9**, 401 (1974).
- [19] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 213.
- [20] E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York 1955.