

# Infrarotspektren der Hexachalkogenohypodiphosphat-Mischkristalle $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{6-x}\text{Se}_x$ und $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_2\text{S}_6$

G. Kliche  
Laboratorium für anorganische Chemie der Universität Siegen

Z. Naturforsch. **38a**, 1133–1137 (1983); eingegangen am 2. Juli 1983

*Infrared spectra of the hexachalcogenohypodiphosphate mixed crystals  $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_2\text{S}_6$  and  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{6-x}\text{Se}_x$*

The hexachalcogenohypodiphosphate mixed crystals  $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_2\text{S}_6$  and  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{6-x}\text{Se}_x$  have been prepared and characterized by x-ray powder methods and infrared spectroscopy. The spectra of the anionic substituted mixed crystals show the existence of mixed anionic species like e.g.  $\text{P}_2\text{S}_5\text{Se}$  or  $\text{P}_2\text{S}_4\text{Se}_2$ . Cationic substitution leads to a one mode behaviour of the internal modes of the  $\text{P}_2\text{S}_6$ -units with different frequency shifts for the  $\text{E}_u$  and  $\text{A}_{2u}$  modes and a two mode behaviour of the external modes.  
Attempts to prepare mixed crystals  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{S}_{6-x}\text{Se}_x$  failed; only small amounts of selenium can be detected in  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

## Einleitung

Die Infrarotspektren [1] der Hexachalkogenohypodiphosphate  $\text{M}_2\text{P}_2\text{X}_6$  mit  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - und  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -Struktur [2] ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) zeigen 4 bis 5 starke Banden der ethanähnlichen  $\text{P}_2\text{S}_6$ -Einheiten (näherungsweise  $\text{D}_{3d}$ -Symmetrie,  $\Gamma(\text{P}_2\text{S}_6) = 3\text{A}_{1g}(\text{R}) + \text{A}_{1u} + 2\text{A}_{2u}(\text{IR}) + 3\text{E}_g(\text{R}) + 3\text{E}_u(\text{IR})$ ), deren Frequenzen im Fall der Thioverbindungen im Bereich von ca.  $600\text{--}180\text{ cm}^{-1}$  und im Fall der Selenoverbindungen im Bereich von ca.  $450\text{--}120\text{ cm}^{-1}$  zu finden sind und die nur wenig von der Art des Metallatoms beeinflusst werden. Die Absorptionsfrequenz einer weiteren intensiven Bande ist metallabhängig, man findet z. B. für  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ :  $156\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$ :  $155\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{S}_6$ :  $152\text{ cm}^{-1}$ , für  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$  aber  $187\text{ cm}^{-1}$ , was auf höhere kovalente Bindungsanteile in der Nickelverbindung schließen läßt. In Anlehnung an frühere Arbeiten [1, 3–7] ist folgende Bandenzuordnung wahrscheinlich (Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  für  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ):  $576$ , vs:  $\nu_d(\text{PS}_3)$ ,  $\text{E}_u$ ;  $440$ , s:  $\nu(\text{PS}_3)$ ,  $\text{A}_{2u}$ ;  $292$ , s:  $\delta(\text{PS}_3)$ ,  $\text{A}_{2u}$ ;  $267$ , vs:  $\delta(\text{PS}_3)$ ,  $\text{E}_u$ ;  $194$ , vs:  $\varrho_r(\text{PS}_3)$ ,  $\text{E}_u$ ;  $187$ , vs:  $\text{T}'(\text{Ni}, \text{S})$ ,  $\text{E}_u$ . Zur Absicherung der Zuordnung und zur Bestimmung des Verlaufs der Schwingungsfrequenzen bei Anionen- und Kationensubstitution wurden die Mischkristalle  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{6-x}\text{Se}_x$  und  $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_2\text{S}_6$  dargestellt und IR-spektroskopisch untersucht.

Reprint requests to Dr. G. Kliche, Universität Siegen, Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen.

## 2. Darstellung und röntgenographische Charakterisierung der Mischkristalle

Die in dieser Arbeit untersuchten Mischkristalle  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{6-x}\text{Se}_x$  und  $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_2\text{S}_6$  wurden durch Erhitzen stöchiometrischer Gemenge der Elemente in evakuierten Quarzampullen bei Temperaturen zwischen  $450$  und  $650\text{ }^\circ\text{C}$  in Form dunkler, teilweise metallisch glänzender Kriställchen erhalten. Aus den Röntgenaufnahmen ( $\text{CrK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, Huber-Guinier-Kamera,  $\text{SiO}_2$  als innerer Standard) folgt für beide Systeme eine lückenlose Mischkristallbildung, Überstrukturreflexe wurden nicht beobachtet. Die Gitterkonstanten einiger Proben sind in Tab. 1 aufgeführt, sie fügen sich gut zwischen die der Randphasen ein.

Tab. 1. Gitterkonstanten (Å) von Mischkristallen  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{6-x}\text{Se}_x$  und  $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_2\text{S}_6$ .

|  | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | $\beta$ | Lit. |
|--|----------|----------|----------|---------|------|
| $\text{Co}_2\text{P}_2\text{S}_6$                    | 5,901    | 10,222   | 6,658    | 107,2   | [8]  |
| $\text{Co}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{P}_2\text{S}_6$ | 5,879    | 10,184   | 6,657    | 107,1   |      |
| $\text{Co}_{1,2}\text{Ni}_{0,8}\text{P}_2\text{S}_6$ | 5,861    | 10,154   | 6,651    | 107,1   |      |
| $\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{1,2}\text{P}_2\text{S}_6$ | 5,846    | 10,130   | 6,641    | 107,1   |      |
| $\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{1,6}\text{P}_2\text{S}_6$ | 5,832    | 10,101   | 6,633    | 107,1   |      |
| $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$                    | 5,812    | 10,070   | 6,632    | 107,0   | [9]  |
| $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_5\text{Se}$           | 5,858    | 10,120   | 6,673    | 107,0   |      |
| $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_4\text{Se}_2$         | 5,918    | 10,244   | 6,696    | 106,9   |      |
| $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_3\text{Se}_3$         | 5,963    | 10,340   | 6,733    | 106,4   |      |
| $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Se}_4$         | 6,085    | 10,416   | 6,785    | 107,1   |      |
| $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{SSe}_5$                  | 6,100    | 10,517   | 6,838    | 107,2   |      |
| $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{Se}_6$                   | 6,137    | 10,611   | 6,870    | 107,5   | [9]  |

0340-4811 / 83 / 1000-1133 \$ 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 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.

|  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{Se}_6$                   |     |     |     |     | 443 | 296 |     |     |     |     |     | 195 | 183 |     | 117 |
| $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{S}_{0.2}\text{Se}_{5.8}$ | 542 |     | 512 | 460 | 445 | 297 |     |     |     |     |     | 228 | 184 |     | 118 |
| $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{S}_{0.4}\text{Se}_{5.6}$ | 552 | 542 | 512 | 496 | 446 | 300 |     |     |     |     |     | 228 | 184 |     | 118 |
| $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{S}_{0.6}\text{Se}_{5.4}$ | 550 | 541 | 528 | 512 | 496 | 447 |     |     |     |     |     | 228 | 184 |     | 119 |
| $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{S}_{1.0}\text{Se}_{5.0}$ | 553 | 543 | 531 | 514 | 497 | 449 | 358 |     |     |     |     | 231 | 185 |     | 120 |
| $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{S}_{2.0}\text{Se}_{4.0}$ | 554 | 546 | 534 | 517 | 500 | 455 | 360 |     |     | 264 |     | 234 | 186 | 160 | 126 |
| $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{S}_{3.0}\text{Se}_{3.0}$ | 559 |     | 538 | 522 | 505 | 462 | 364 |     |     | 265 |     | 240 | 188 | 168 | 134 |
| $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{S}_{4.0}\text{Se}_{2.0}$ | 564 |     | 542 | 526 | 510 | 468 |     | 417 | 348 | 265 |     | 245 | 200 | 178 |     |
| $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{S}_{5.0}\text{Se}_{1.0}$ | 570 |     | 546 | 531 | 518 | 474 | 440 | 421 | 352 | 286 | 266 | 250 | 197 | 185 |     |
| $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{S}_{5.4}\text{Se}_{0.6}$ | 573 |     | 547 | 532 | 520 | 475 | 441 | 422 | 353 | 289 | 267 | 251 | 198 | 187 |     |
| $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{S}_{5.6}\text{Se}_{0.4}$ | 575 |     |     | 533 | 520 | 478 | 441 | 423 | 352 | 289 | 268 | 252 | 198 | 187 |     |
| $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{S}_{5.8}\text{Se}_{0.2}$ | 575 |     |     |     | 521 | 440 |     | 424 |     | 292 | 267 | 250 | 195 | 188 |     |
| $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{S}_6$                    | 576 |     |     |     | 520 | 440 |     |     |     | 292 | 267 |     | 194 | 187 |     |

schen und in unterschiedlichen Konzentrationen vorliegenden  $P_2S_{6-n}Se_n$ -Einheiten ( $n$  ganzzahlig) handelt. Grundsätzlich können aber auch Festkörpereffekte, so z.B. der Verlust an Translations-symmetrie, für Bandenaufspaltungen im Mischkristall-spektrum verantwortlich gemacht werden. Ab  $x = 1$  läßt sich bei  $474\text{ cm}^{-1}$  eine Schwingungsbande beobachten, die nach ihrem weiteren Verlauf als die  $\nu_d(PSe_3)$ -Schwingung zu betrachten ist. Im Gegensatz zum  $\nu_d(PS_3)$ -Bereich ist der  $\nu_d(PSe_3)$ -Bereich weniger strukturiert, in den selenreichen Proben ist nur eine schwache kurzwellige Schulter bei  $460\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Zu einer Bandenaufspaltung im Bereich der  $\nu(P-Se)$ , wie sie z.B. von Müller *et al.* [12] am Mischkristall  $Cs_2MoSSe_3$  gefunden wurde, kommt es in den IR-Spektren der hier untersuchten Substanzen nicht. Die geringere Strukturierung im  $\nu(P-Se)$ -Bereich erklärt sich dadurch, daß die P-Se-Abstände durch den Einbau des kleineren Schwefels aus Packungsgründen nur wenig gestört werden. Umgekehrt aber ist Schwefel in den selenreichen Mischphasen leichter beweglich und es kann zu größeren Variationen im P-S-Abstand kommen. Auch im  $\delta(PX_3)$ -Bereich treten in den Mischkristallspektren einige neue Banden auf. Charakteristisch ist hier das Auftreten einer Schwingungsbande im Bereich zwischen  $250$  und  $228\text{ cm}^{-1}$ , deren Intensität in der Mischphase  $Ni_2P_2S_3Se_3$  hoch ist. Der Verlauf dieser Bande, die frequenzmäßig zwischen der  $\delta(PS_3)$  und  $\delta(PSe_3)$  liegt und deswegen als  $\delta(P(S,Se)_3)$  zu betrachten ist, spricht somit für eine Bildung gemischter  $P_2S_{6-n}Se_n$  Einheiten in einer wahrscheinlich statistischen Verteilung.

Im langwelligen Bereich beobachtet man eine allmähliche Intensitätsabnahme der  $T'(Ni-S)$  ( $187\text{ cm}^{-1}$ ), gleichzeitig kann man die  $T'(Ni-Se)$  ( $134-117\text{ cm}^{-1}$ ) ab  $x = 3,0$  mit allerdings geringerer Intensität beobachten. Dieses Verhalten entspricht

einem 2-Moden Verhalten [13], wohingegen man den Verlauf der inneren Schwingungen der  $P_2S_{6-n}Se_n$ -Einheiten nicht nach einem einfachen 1- oder 2-Moden-Verhalten klassifizieren kann. Gelegentlich findet man die Bezeichnung „3 (oder mehr)-Moden-Verhalten“ wie z.B. Zwick *et al.* bei der Beschreibung der Spektren der Mischkristalle  $ZrS_{3-x}Se_x$  [14], wo wegen der Bildung von S-S-, S-Se- und Se-Se-Einheiten 3 entsprechende Valenzschwingungen nebeneinander beobachtet werden. Wir ziehen es jedoch vor, die Klassifizierung „1,2-Moden-Verhalten“ auf die reinen Gitterschwingungen zu begrenzen und die inneren Schwingungen molekularer Einheiten dabei auszuklammern.

In  $Ni_2P_2Se_6$  beobachtet man eine starke Schwingungsbande weniger als in  $Ni_2P_2S_6$ . Wegen des vorliegenden weitgehend unabhängigen Schwingungsverhaltens der verschiedenen  $P_2S_{6-n}Se_n$ -Einheiten läßt sich aus den Mischkristallspektren der Verbleib der fehlenden Bande nicht ermitteln; im längerwelligen Bereich könnte eine zufällige Entartung vorliegen.

Die allgemeine Konzentrationsabhängigkeit der Schwingungsfrequenzen aller Banden (Abb. 2) ist auf eine statistische Verteilung von Schwefel und Selen in makroskopischen Kristallbereichen zurückzuführen. Die Substitution von Schwefel durch Selen verursacht eine Erweichung des Gitters und dadurch eine langwellige Frequenzverschiebung, während umgekehrt der Einbau von Schwefel für Selen eine Erhärtung und damit eine kurzwellige Frequenzverschiebung verursacht. Dabei ändern sich die Schwingungsfrequenzen (die den Kraftkonstanten proportional sind) in guter Näherung linear mit der Zusammensetzung, so wie es z.B. das REI-Modell annimmt [13], siehe Abbildung 2. Die aus Abb. 2 durch Extrapolation ermittelten Werte für die Frequenzen der lokalen Schwingungen von  $\nu_d(PS_3)_{lok}$  in  $Ni_2P_2Se_6$  bzw. von  $\nu_d(PSe_3)_{lok}$  in

Tab. 3. IR-Absorptionsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von Mischkristallen  $Co_{2-x}Ni_xP_2S_6$  oberhalb  $200\text{ cm}^{-1}$ : PE 580 (CsI), unterhalb: Bruker IFS 114 (Nujol).

|                          | $E_u$ | $A_{2u}$ | $A_{2u}$ | $E_u$ | $E_u$ | $T'(Ni-S)$ | $T'(Co-S)$ |
|--------------------------|-------|----------|----------|-------|-------|------------|------------|
| $Co_2P_2S_6$             | 570   | 445      | 299      | 256   | 185   |            | 152        |
| $Co_{1,6}Ni_{0,4}P_2S_6$ | 573   | 444      | 298      | 259   | 189   |            | 155        |
| $Co_{1,2}Ni_{0,8}P_2S_6$ | 573   | 444      | 296      | 260   | 190   | 184        | 156        |
| $Co_{0,8}Ni_{1,2}P_2S_6$ | 574   | 443      | 295      | 262   | 191   | 185        | 159        |
| $Co_{0,4}Ni_{1,6}P_2S_6$ | 576   | 441      | 294      | 265   | 193   | 187        |            |
| $Ni_2P_2S_6$             | 576   | 440      | 292      | 267   | 194   | 187        |            |

$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$  sind  $540$  und  $482\text{ cm}^{-1}$ . Es ist interessant festzustellen, daß das Frequenzverhältnis von  $\nu_d(\text{PS}_3)_{\text{lok}}/\nu_d(\text{PSe}_3)$  bzw. von  $\nu_d(\text{PSe}_3)_{\text{lok}}/\nu_d(\text{PS}_3)$  jeweils dem Verhältnis entspricht, das sich nach dem Zweimassenmodell für einen (P–X)-Oszillator ergibt. Die aus dem Zweimassenmodell errechnete Kraftkonstante  $f_{\text{P-S}} = 3,04\text{ Nm}^{-1}$  ist nur wenig größer als der aus Normalkoordinatenrechnungen erhaltene Wert ( $2,70\text{ Nm}^{-1}$  [5, 6]).

Die Schwingungsfrequenzen der  $\text{P}_2\text{S}_6$ -Einheiten verschieben sich in den Mischkristallen  $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_2\text{S}_6$  nur wenig, Tabelle 3. Hier tritt keine Bandenaufspaltung ein (1-Moden-Verhalten), während sich im Bereich der äußeren Schwingungen die nickel- bzw. kobaltspezifischen Banden nebeneinander mit unterschiedlichen Intensitäten beobachten lassen (2-Moden-Verhalten).

Auffällig ist, daß in den Spektren der Mischkristalle  $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_2\text{S}_6$  die Frequenzen der  $E_u$ -Banden von  $\text{P}_2\text{P}_6$  mit steigendem Nickelgehalt zunehmen, die Frequenzen der  $A_{2u}$ -Banden aber ab-

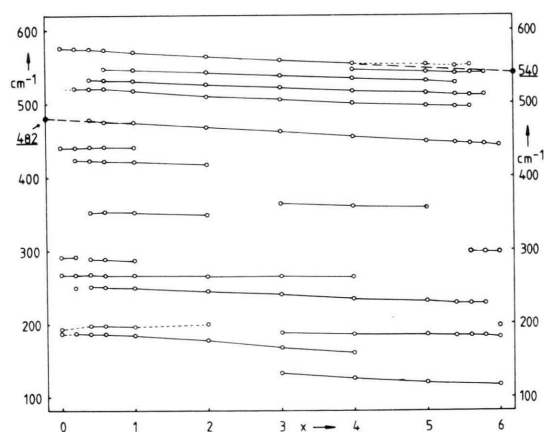


Abb. 2. Infrarot-Absorptionsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von Mischkristallen  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{6-x}\text{Se}_x$ . Die Werte  $540$  und  $482\text{ cm}^{-1}$  sind extrapoliert, siehe Text.

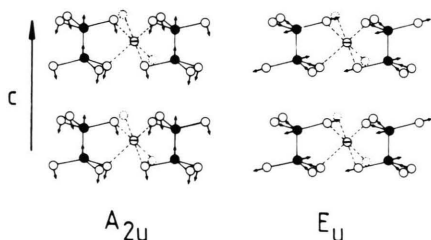


Abb. 3. Schematische Darstellung von  $A_{2u}$ - und  $E_u$ -Schwingungsformen von  $\text{P}_2\text{S}_6$ -Einheiten in  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , nach [15].  $\circ = \text{S}$ ,  $\bullet = \text{P}$ ,  $\ominus = \text{Ni}$ .

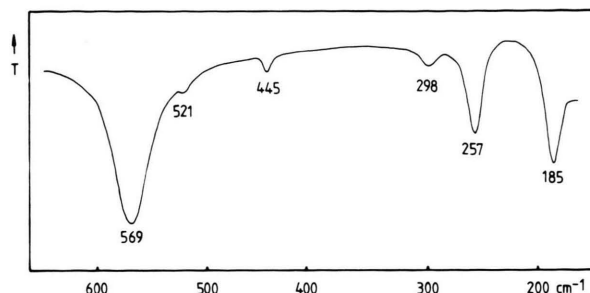


Abb. 4. Infrarot-Absorptionsspektrum eines Mischkristalls  $\text{Co}_3\text{P}_2\text{S}_{6-x}\text{Se}_x$  (PE 580, Csl.). Die schwache Bande bei  $521\text{ cm}^{-1}$  zeigt einen geringen Selengehalt an.

nehmen. Wegen der höheren Schwingungsfrequenz  $T'(\text{Ni-S}) = 187\text{ cm}^{-1}$  (im Vergleich zu  $152\text{ cm}^{-1}$  der  $T'(\text{Co-S})$ ) und auch wegen der kleineren Gitterkonstanten  $a$  und  $b$  (s. Tab. 1) ist die Ni–S Bindung sicherlich stärker als die Co–S Bindung. Dadurch wird die P–S Bindung in der Nickelverbindung schwächer, und man sollte eine Abnahme der Schwingungsfrequenzen erwarten, die für die  $A_{2u}$ -Banden auch beobachtet wird. Wie in Abb. 3 dargestellt ist, sind bei den  $E_u$ -Schwingungen, im Gegensatz zu den  $A_{2u}$ -Schwingungen, Interschichtkräfte nicht vernachlässigbar. Schwefelatome benachbarter Schichten, die über van der Waals-Kräfte gebunden sind, schwingen gegeneinander und erzeugen so zusätzliche rücktreibende Kräfte. Diese Reibungskräfte sind in  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$  offensichtlich größer als in  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , wie die Erhöhung der  $E_u$ -Frequenzen zeigt und was sich auch durch eine leichte Erniedrigung der Gitterkonstante  $c$  bestätigt.

#### Versuche zur Darstellung weiterer Hexachalkogenohypodiphosphat-Mischkristalle

Versuche zur Darstellung von Mischkristallen  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{As}_x\text{S}_6$  und  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{Se}_{6-x}\text{Te}_x$  schlugen bisher fehl, ebenso auch die Darstellung von Mischkristallen  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{S}_{6-x}\text{Se}_x$ . Bei den letztgenannten Versuchen bildeten sich als ternäre Verbindungen hauptsächlich  $\text{CoPSe}$  und  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . In der letzten Verbindung ließ sich IR-spektroskopisch infolge der Aktivierung einer Bande bei  $521\text{ cm}^{-1}$  ein geringer Selengehalt nachweisen (in Analogie zu  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{6-x}\text{Se}_x$ ), Abb. 4, die vorliegenden Daten reichen jedoch nicht aus, um die Eigenschaften des bisher nicht bekannten  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  extrapolieren zu können.

Der Autor dankt Herrn R. Juckenack für die Mithilfe bei den Experimenten.

- [1] G. Kliche, J. Sol. State Chem. (1983), in Druck.
- [2] W. Klingen, G. Eulenberger, and H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. **401**, 97 (1973).
- [3] Y. Mathy, R. Clement, C. Sourisseau, and G. Lucazeau, Inorg. Chem. **19**, 2773 (1980).
- [4] H. Bürger and H. Falius, Z. anorg. allg. Chem. **363**, 24 (1968).
- [5] H. Bürger, G. Pawelke, and H. Falius, Spectrochim. Acta **A37**, 753 (1981).
- [6] R. Mercier, G. P. Malugani, B. Fahys, J. Douglade, and G. Robert, J. Sol. State Chem. **43**, 151 (1982).
- [7] C. Sourisseau and J. P. Forgerit, J. Phys. Chem. Solids **44**, 119 (1983).
- [8] G. Ouvrard, R. Brec, and J. Rouxel, C. R. Acad. Sci. Paris, Serie II, **294**, 971 (1982).
- [9] R. Brec, G. Ouvrard, A. Louisy, and J. Rouxel, Ann. Chim. Fr. **1980**, 499.
- [10] G. Kliche, unveröffentlicht.
- [11] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, New York 1945.
- [12] A. Müller, K. H. Schmidt, and U. Zint, Spectrochim. Acta **A32**, 901 (1976).
- [13] I. F. Chang and S. S. Mitra, Adv. in Phys. **20**, 359 (1971).
- [14] A. Zwick, G. Landa, R. Carles, M. A. Renucci, and A. Kjekshus, Sol. State Commun. **45**, 889 (1983).
- [15] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3. Auflage, John Wiley & Sons, New York 1978.