

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 P_2S_6 -units with different frequency shifts for the E_u and 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 P_2S_6 -Einheiten (näherungsweise 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 – 180 cm^{-1} und im Fall der Selenoverbindungen im Bereich von ca. 450 – 120 cm^{-1} zu finden sind und die nur wenig von der Art des Metallatoms beeinflusst werden. Die Absorptionsfrequenz einer weiteren intensiven Bande ist metallababhängig, man findet z. B. für $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: 156 cm^{-1} , $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$: 155 cm^{-1} , $\text{Co}_2\text{P}_2\text{S}_6$: 152 cm^{-1} , für $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$ aber 187 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 cm^{-1} für $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$): 576 , vs: $\nu_d(\text{PS}_3)$, E_u ; 440 , s: $\nu(\text{PS}_3)$, A_{2u} ; 292 , s: $\delta(\text{PS}_3)$, A_{2u} ; 267 , vs: $\delta(\text{PS}_3)$, E_u ; 194 , vs: $\varrho_r(\text{PS}_3)$, E_u ; 187 , vs: T' (Ni, S), 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 Kristallchen erhalten. Aus den Röntgenaufnahmen (CrK_α -Strahlung, Huber-Guinier-Kamera, 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 (\AA) von Mischkristallen $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{6-x}\text{Se}_x$ und $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_2\text{S}_6$.

	a	b	c	β	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 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.

3. Infrarotspektren

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte im Bereich von $4000-200\text{ cm}^{-1}$ mit einem Gitterspektrometer der Firma Perkin Elmer (Modell 580) an CsI-Preßlingen und im Bereich von $700-40\text{ cm}^{-1}$ mit einem Fourier-Transform-Spektrometer der Firma Bruker (Modell IFS 114) an Nujol-Anreibungen. Raman-Spektren konnten von den dunklen Substanzen nicht erhalten werden.

Abbildung 1 zeigt die von Mischkristallen $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{6-x}\text{Se}_x$ erhaltenen IR-Absorptionsspektren, Schwingungsfrequenzen siehe Tabelle 2. Bereits ein geringfügiger Einbau von Schwefel in $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ oder von Selen in $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$ führt zu neuen Banden hauptsächlich im Bereich zwischen der $v_d(\text{PS}_3)$ (576 cm^{-1}) und der $v_d(\text{PSe}_3)$ (443 cm^{-1}), gleichzeitig treten Frequenzverschiebungen auf. So erscheint im IR-Spektrum von $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{5,8}\text{Se}_{0,2}$ eine relativ scharfe Bande bei 521 cm^{-1} . Ähnliche Untersuchungen an Mischkristallen $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_{6-x}\text{Se}_x$, von denen auch die Raman-Spektren bekannt sind [10], schließen aus, daß es sich hier um eine defektaktivierte ramanaktive Bande von P_2S_6 handelt. Vielmehr dürfte es sich um eine innere Schwingung von $\text{P}_2\text{S}_5\text{Se}$ handeln, das bei Annahme einer statistischen Verteilung zu 16% im Mischkristall $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{P}_{5,8}\text{Se}_{0,2}$ vorliegt. In $\text{P}_2\text{S}_5\text{Se}$ mit C_s -Symmetrie [11] spaltet die $v_d(\text{PS}_3)$ in 2 IR-aktive Schwingungen der Rassen A' und A'' auf. Auch das IR-Spektrum der Verbindung $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$ zeigt eine schwache Absorption bei 520 cm^{-1} , was somit in Übereinstimmung der Kristallstruktur [2] auf eine geringfügige Erniedrigung der D_{3d} -Symmetrie der P_2S_6 -Einheiten hinweist. Mathey *et al.* [3] fanden im Spektrum von

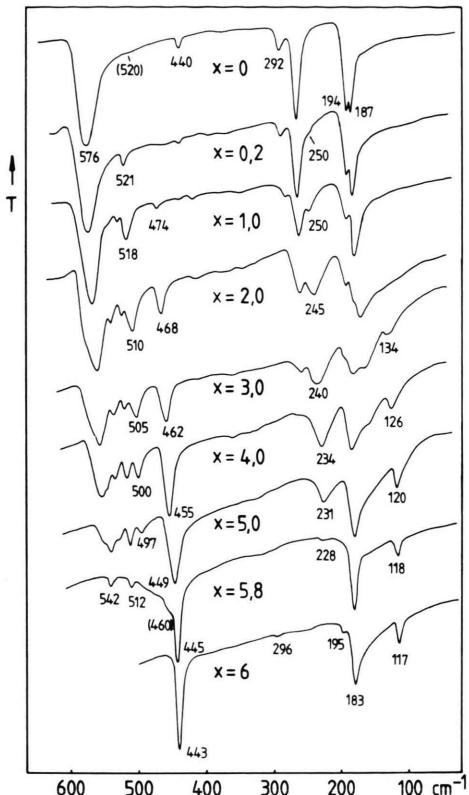


Abb. 1. Infrarot-Absorptionsspektren von Mischkristallen $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{6-x}\text{Se}_x$. Oberhalb 200 cm^{-1} : PE 580 (CsI), unterhalb Bruker IFS 114 (Nujol).

$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ eine entsprechende Bande und interpretierten diese als Kombinationsschwingung, ohne jedoch detailliert darauf einzugehen.

Bei weiterer Substitution von Schwefel durch Selen treten weitere Banden auf, bei denen es sich um innere Schwingungen der weniger symmetri-

Tab. 2. IR-Absorptionsfrequenzen (cm^{-1}) von Mischkristallen $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{6-x}\text{Se}_x$ oberhalb 200 cm^{-1} : PE 580 (CsI), unterhalb: Bruker IFS 114 (Nujol).

$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{Se}_6$				443	296		195	183	117
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{0,5}\text{Se}_{5,5}$	542	512	460	445	297		228	184	118
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{0,4}\text{Se}_{5,6}$	552	542	512	496	446	300		228	184
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{0,6}\text{Se}_{5,4}$	550	541	528	512	496	447		228	184
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{1,0}\text{Se}_{5,0}$	553	543	531	514	497	449	358		119
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{2,0}\text{Se}_{4,0}$	554	546	534	517	500	455	360	231	185
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{3,0}\text{Se}_{3,0}$	559	538	522	505	462	364		264	120
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{4,0}\text{Se}_{2,0}$	564	542	526	510	468		234	186	126
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{5,0}\text{Se}_{1,0}$	570	546	531	518	474	440	265	240	178
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{5,4}\text{Se}_{0,6}$	573	547	532	520	475	441	267	251	185
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{5,6}\text{Se}_{0,4}$	575		533	520	478	441	289	268	187
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_{5,8}\text{Se}_{0,2}$	575			521	440	424	292	267	187
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$	576			520	440		292	267	188

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 Translationssymmetrie, für Bandenaufspaltungen im Mischkristallspektrum verantwortlich gemacht werden. Ab $x = 1$ lässt sich bei 474 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 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 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 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 $\nu_d(PS_3)_{\text{lok}}$ in $Ni_2P_2Se_6$ bzw. von $\nu_d(PSe_3)_{\text{lok}}$ in

Tab. 3. IR-Absorptionsfrequenzen (cm^{-1}) von Mischkristallen $Co_{2-x}Ni_xP_2S_6$ oberhalb 200 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 cm^{-1} . Es ist interessant festzustellen, daß das Frequenzverhältnis von $v_d(\text{PS}_3)_{\text{lok}}/v_d(\text{PSe}_3)$ bzw. von $v_d(\text{PSe}_3)_{\text{lok}}/v_d(\text{PS}_3)$ jeweils dem Verhältnis entspricht, das sich nach dem Zweimassenmodell für einen ($\text{P}-\text{X}$)-Oszillatator 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 P_2S_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 P_2P_6 mit steigendem Nickelgehalt zunehmen, die Frequenzen der A_{2u} -Banden aber ab-

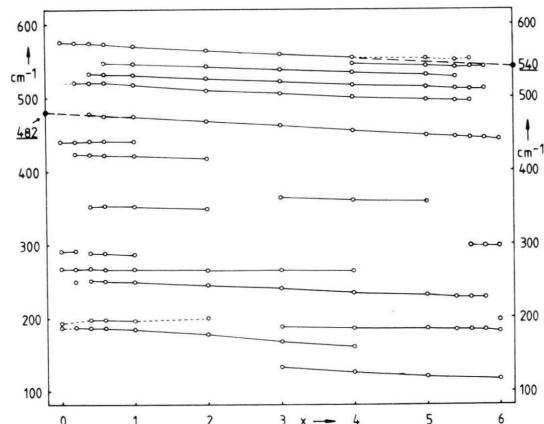


Abb. 2. Infrarot-Absorptionsfrequenzen (cm^{-1}) von Mischkristallen $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6-x\text{Se}_x$. Die Werte 540 und 482 cm^{-1} sind extrapoliert, siehe Text.

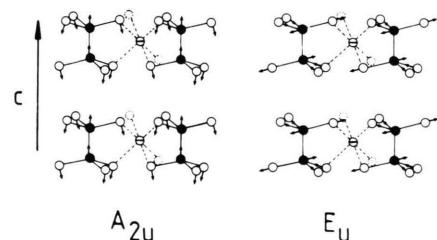


Abb. 3. Schematische Darstellung von A_{2u} - und E_u -Schwingungsformen von P_2S_6 -Einheiten in $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$, nach [15]. ○ = S, ● = P, ⊖ = Ni.

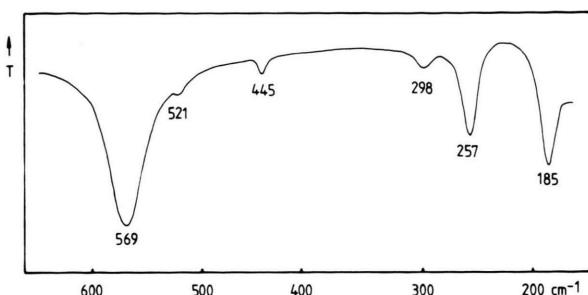


Abb. 4. Infrarot-Absorptionsspektrum eines Mischkristalls $\text{Co}_2\text{P}_2\text{S}_{6-x}\text{Se}_x$ (PE 580, CsI). Die schwache Bande bei 521 cm^{-1} zeigt einen geringen Selengehalt an.

nehmen. Wegen der höheren Schwingungsfrequenz $T'(\text{Ni}-\text{S}) = 187 \text{ cm}^{-1}$ (im Vergleich zu 152 cm^{-1} der $T'(\text{Co}-\text{S})$) 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, Interschichtenkräfte 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 $\text{Ni}_2\text{P}_{2-x}\text{As}_x\text{S}_6$ 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 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 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 $\text{Co}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ extrapoliieren 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. Mathey, 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 A**37**, 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 A**32**, 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.