

Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Tetra-Thallium-Hexaselenidohypodiphosphates $Tl_4P_2Se_6$

Wolfgang Brockner, Lothar Ohse und Ulrich Pätzmann

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

Brigitte Eisenmann und Herbert Schäfer

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

Z. Naturforsch. **40a**, 1248–1252 (1985); eingegangen am 5. Oktober 1985

Crystal Structure and Vibrational Spectrum of $Tl_4P_2Se_6$

$Tl_4P_2Se_6$ crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$ (No. 14) with the lattice constants $a = 1221.6(5)$ pm, $b = 903.8(3)$ pm, $c = 1230.0(5)$ pm, $\beta = 98.9(1)$ °. In the new structure type there are two crystallographically different kinds of $P_2Se_6^{4-}$ anions. The Tl^+ ions show very distorted Se-coordination polyhedra with coordination numbers 6 to 8.

The far infrared, infrared and Raman spectra of the title compound have been recorded. The observed frequencies are assigned on the basis of $P_2Se_6^{4-}$ units with D_{3d} symmetry. The melting point of $Tl_4P_2Se_6$ is 485 ± 5 °C.

Einleitung

Kristallwasserfreie Hexathio- und Hexaselenidohypodiphosphate sind verhältnismäßig häufig mit zweiwertigen Kationen des Typs $Me_2^{II}P_2(S, Se)_6$ [1–5] und mit vierwertigen Gegenionen des Typs $Me^{IV}P_2(S, Se)_6$ [6, 7] beschrieben worden. Dagegen sind bisher lediglich nur ein Vertreter mit dreiwertigen Gegenionen, das $In_4(P_2S_6)_3$ [8] und auch nur eine Verbindung mit einwertigen Kationen, das $Ag_4P_2Se_6$ [9, 10] strukturell charakterisiert worden. Bei unseren systematischen Arbeiten [5, 11–14] über den Einfluß der Kationengröße und -ladung auf den strukturellen Feinbau sowie auf das Schwingungsverhalten der $P_2(S, Se)_6$ -Teilchen ist aber eine breitere Grundlage von Vergleichsdaten notwendig. Wir bemühen uns daher z.Z. die stoffliche Basis solcher Verbindungen zu erweitern. Im Rahmen dieser Untersuchungen gelang es uns jetzt, die neue Verbindung $Tl_4P_2Se_6$ darzustellen, sie strukturell aufzuklären und sie schwingungsspektroskopisch zu charakterisieren.

* Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Brockner, Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Clausthal, Paul-Ernst-Str. 4, D-3392 Clausthal-Zellerfeld. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerkundung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51596, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

0340-4811 / 85 / 1200-1248 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.

Darstellung und Charakterisierung

Zur Darstellung von $Tl_4P_2Se_6$ wurde ein stöchiometrisches Gemisch der hochreinen Elemente (Tl: 99,9995%, Preussag; roter Phosphor: Hoechst AG, Werk Knapsack; Se puriss. Fluka) in einer evakuierter, abgeschmolzen Quarzampulle langsam auf 600 °C aufgeheizt, wobei eine dünnflüssige, dunkelgefärzte Schmelze entstand. Diese wurde auf 350 °C abgekühlt und 10 Tage bei dieser Temperatur getempert. Es entstand ein dunkler Regulus, der aber in geringer Schichtdicke rot durchscheinend war. Aus diesem Produkt sublimieren im Temperaturgefälle 300 → 250 °C im Verlauf eines Monats flache rubinrote, verzerrt hexagonale Prismen, die an trockener Luft beständig sind. Wasser, verd. Säuren und Laugen wirken nur langsam ein. Die DTA-Messungen mit einem Eigenbau-Gerät (Quarzglasreferenz, Genauigkeit ± 5 °C bei 1000 °C) zeigten einen singulären Peak bei 485 ± 5 °, der dem Schmelzpunkt entsprach. Die Dichte wurde unter Xylol zu 6,68 g/cm³ gemessen.

Strukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung wurde ein plättchenförmiger Einkristall unter trockenem Paraffinöl in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Nach Weißenberg (CuK_α)- und Precessionsaufnahmen (MoK_α)



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 der Verbindung $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als: $\exp[2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11}+k^2b^{*2}U_{22}+l^2c^{*2}U_{33}+2hk a^*b^*U_{12}+2hl^*c^*U_{13}+2klb^*c^*U_{23})]$. Standardabweichungen in Klammern, U -Werte in pm².

Kristallsystem und Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten (pm):	$a = 1221,6(5)$ $b = 903,8(3)$ $c = 1230,0(5)$ $\beta = 98,9(1)^\circ$
Zahl der Formeleinheiten:	4
Volumen der Elementarzelle (pm ³):	$1341,81 \cdot 10^6$
μ (MoK α) (cm ⁻¹):	329,46
Dichte (g/cm ³):	röntg.: 6,701 exp.: 6,68

Quelle der zur Rechnung verwendeten Atomformfaktoren: Internationale Tabellen

Punktlagen und Temperaturfaktoren:

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
4 Tl1 auf 4e	0,2960(2)	0,0393(2)	0,4453(2)	172(9)	279(11)	564(14)	-3(10)	70(9)	18(8)
4 Tl2 auf 4e	0,0992(2)	0,1059(2)	0,9286(2)	299(11)	248(11)	640(15)	-96(10)	114(10)	-34(9)
4 Tl3 auf 4e	0,7997(2)	0,1881(3)	0,2464(2)	339(11)	505(14)	305(11)	-34(10)	77(9)	66(10)
4 Tl4 auf 4e	0,5312(2)	0,3610(2)	0,8152(2)	362(11)	406(12)	234(10)	-62(9)	70(8)	-4(9)
4 Se1 auf 4e	0,1602(4)	0,1659(6)	0,6225(4)	144(21)	363(28)	180(21)	-32(20)	-94(17)	-66(20)
4 Se2 auf 4e	0,6622(4)	0,8749(5)	0,1463(3)	199(22)	227(23)	144(20)	-15(18)	-42(17)	4(18)
4 Se3 auf 4e	0,8703(4)	0,2378(5)	0,5099(4)	214(22)	163(22)	202(22)	2(18)	-4(18)	79(18)
4 Se4 auf 4e	0,5214(4)	0,2762(5)	0,0866(4)	250(23)	137(21)	239(23)	13(18)	-4(19)	-28(18)
4 Se5 auf 4e	0,3381(4)	0,9770(5)	0,1316(4)	188(22)	249(24)	198(22)	32(19)	61(18)	-25(19)
4 Se6 auf 4e	0,0579(4)	0,0657(5)	0,2994(3)	188(22)	319(26)	112(20)	71(18)	10(17)	-38(19)
4 P1 auf 4e	0,4342(8)	0,0781(12)	0,0170(8)	86(47)	183(54)	111(49)	1(42)	-32(40)	9(41)
4 P2 auf 4e	0,0047(9)	0,9253(12)	0,4254(9)	116(51)	129(52)	175(53)	45(43)	20(42)	-48(42)
R-Wert:	0,084								
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit $F^2 \geq 2\sigma F^2$:	1937								
Zahl der Reflexe mit $F^2 \leq 2\sigma F^2$:	430								
Zahl der verfeinerten Parameter:	109								

kristallisiert die Verbindung monoklin. Aus den Interferenzbedingungen: Reflexe $(h0l)$ nur vorhanden für $l=2n$ und Reflexe $(0k0)$ nur vorhanden für $k=2n$ ergab sich die Raumgruppe $P2_1/c$. Die Gitterkonstanten wurden aus den Winkelwerten von 25 zentrierten Reflexen (automatisches Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100, MoK α , Graphitmonochromator) durch eine Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt (Tabelle 1). Aus der experimentellen Dichte ergaben sich 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Zur Ermittlung der Atomlagen wurden 4962 Reflexe im Winkelbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ am genannten Vierkreisdiffraktometer vermessen (ω -scan). Nach den üblichen winkelabhängigen Korrekturen, der Berücksichtigung der Absorption durch eine angenäherte Polyederkorrektur und Mittelung über symmetriäquivalente Reflexe verblieben zur Strukturbestimmung 2367 symmetrieunabhängige Strukturparameter mit $F^2 \geq 2\sigma(F^2)$. Eine Extinktionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Es gelang, die Tl- und Se-Atome mit Hilfe direkter Phasenbestimmungsmethoden zu lokalisie-

ren [15]. Nachfolgende Fourier- und Differenz-Fouriersynthesen ergaben auch die Positionen der P-Atome. Alle Atomparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert, wobei die Temperaturfaktoren aller Atome anisotrop aufgespalten wurden [16] (Tabelle 1).

Strukturbeschreibung

Die Phosphoratome sind jeweils mit 3 Selenatomen in der Weise koordiniert, daß verzerrte trigonale PSe_3 -Pyramiden entstehen. Jeweils zwei dieser Pyramiden sind über eine P-P-Bindung miteinander verknüpft, so daß diskrete $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Anionen resultieren, von denen zwei kristallographisch unterschiedliche Spezies in der Zelle vorliegen. In der Abb. 1 ist eine solche Einheit mit den Atomabständen und Bindungswinkeln dargestellt. Der P-P-Abstand beträgt im Mittel 225,6 pm und ist damit deutlich gegenüber dem P-P-Einfachbindungsabstand von 220 pm aufgeweitet. Demgegenüber errechnet sich für die P-Se-Bindungsabstände ein Mittelwert von 217,6 pm, der damit

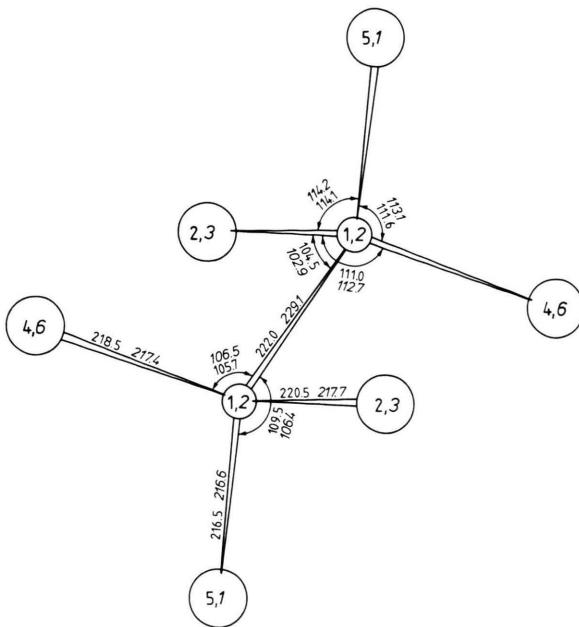


Abb. 1. Das $P_2Se_6^{4-}$ -Anion im $Tl_4P_2Se_6$. (Atomabstände in pm, Bindungswinkel in $^{\circ}$; in der Struktur liegen zwei kristallographisch unterschiedliche Spezies vor. Die korrespondierenden Abstände und Bindungswinkel sind mit unterschiedlicher Schrift angedeutet; Atombezeichnungen vgl. Tabelle 1.)

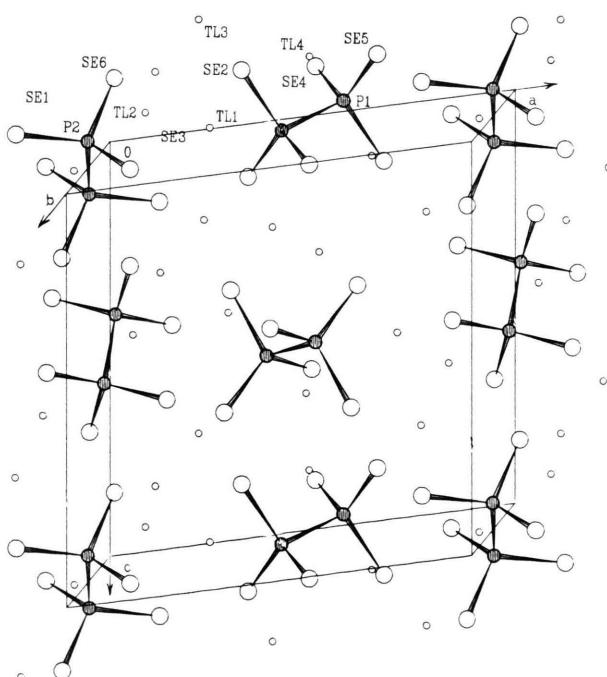


Abb. 2. Perspektivische Ansicht der Struktur des $Tl_4P_2Se_6$.

signifikant kürzer ist als die Summe der kovalenten Einfachbindungsradien nach Pauling von 227 [17]. Im Vergleich dazu beträgt die Summe der Kovalenzradien für Doppelbindungen dieser Elemente 207 pm [17]. Daraus folgt, daß ein P–Se-Doppelbindungsanteil diskutiert werden muß. Die Bindungswinkel an den Phosphoratomen schwanken um den idealen Tetraederwinkel. Erwartungsgemäß sind aber die Se–P–Se-Bindungswinkel im Mittel größer als die P–P–Se-Bindungswinkel, was auf die Wechselwirkung der großen, am selben P-Atom gebundenen Selenidionen untereinander zurückgeführt werden kann.

Die Tl-Ionen besetzen vier kristallographisch unterschiedliche Lagen. Sie zeigen erstaunlich unterschiedliche Koordinationszahlen und Koordinationspolyeder. Die Tl(1)-Atome sind verzerrt oktaedrisch von 6 Se-Atomen im Abstandsbereich von 314,4 pm bis 344,3 pm umgeben. Die Tl(2)-Atome haben 8 Se-Nachbarn. Von diesen bilden sechs Se-Atome mit Abständen von 315,0 pm bis 350,1 pm ein verzerrtes Oktaeder, wobei allerdings über zwei Dreiecksflächen sich jeweils ein weiteres Se-Atom in Abständen von 371,6 pm bzw. 398,0 pm findet.

Die Tl(4)-Atome sind ebenfalls verzerrt oktaedrisch von 6 Se-Atomen in Abständen von 305,5 pm bis 357,8 pm umgeben. Über einer Dreiecksfläche ist ein weiteres Se-Atom im Abstand von 367,9 pm angeordnet, so daß die KZ 7 resultiert. Das Se-Koordinationspolyeder um die Tl(3)-Atome stellt demgegenüber ein stark verzerrtes quadratisches Antiprisma dar. Sechs Se-Atome finden sich im Abstandsbereich von 322,4 pm bis 357,4 pm, zwei Se-Atome sind 373,3 pm bzw. 390,0 pm entfernt. Die Summe der Ionenradien [17] erhält sich zum Vergleich zu 338,0 pm.

Eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle ist in der Abb. 2 dargestellt.

Schwingungsspektroskopische Untersuchung

Die in Abb. 3 gezeigten Ramanspektren wurden mit einem Coderg-PH1-Spektrographen und Laserlichtanregung (Krypton-Ionen-Laser, Spectra Physics 165/01, 647,1 nm, 180 mW) aufgenommen. Die Registrierung der Ramanstreuung erfolgte senkrecht zur Einstrahlrichtung. Ramanspektrograph und die benutzte modifizierte Probenanordnung

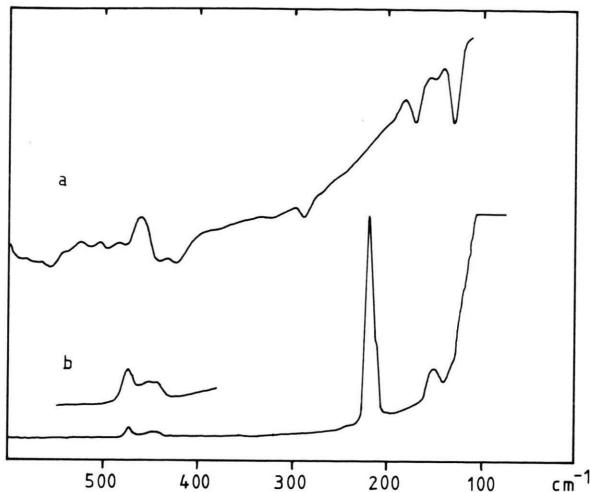


Abb. 3. Schwingungsspektrum des kristallinen $Tl_4P_2Se_6$.
a: FIR/IR-Raumtemperaturspektrum; b: Raumtemperatur-Ramanspektrum.

wurden bereits beschrieben [18, 19]. Die FIR/IR-Spektren von $Tl_4P_2Se_6$ -Polyethylen-Preßlingen wurden mit einem Beckman-Interferometer FS 720 registriert.

Die schwingungsspektroskopisch relevante Baueinheit der Titelverbindung ist die $P_2Se_6^{4-}$ -Gruppierung, die mit einer angenäherten D_{3d} -Symmetrie im Kristall vorliegt. Eine Schwingungsanalyse für eine solche $P_2Se_6^{4-}$ -Einheit ergibt [20]:

$$\Gamma_{\text{vib}}(D_{3d}) = 3 A_{1g}(\text{RE}) + 1 A_{1u}(\text{ia}) \\ + 2 A_{2u}(\text{IR}) + 3 E_g(\text{RE}) + 3 E_u(\text{IR}),$$

wovon formal 2 A_{1g} , 1 A_{2u} , 1 E_g und 1 E_u Valenzschwingungen entstammen und die verbleibenden, außer der inaktiven A_{1u} -Torsion, Deformationen sind. Wie beim $P_2S_6^{4-}$ [21] sind auch beim $P_2Se_6^{4-}$ starke Kopplungen möglich. Das Alternativverbot hat Gültigkeit.

Tab. 2. Schwingungsfrequenzen (cm⁻¹) des kristallinen $Tl_4P_2Se_6$ mit Intensitätsangaben und ihrer Zuordnung. Zum Vergleich sind die $Pb_2P_2Se_6$ -Daten (5) mit aufgeführt.

$Tl_4P_2Se_6$	$Pb_2P_2Se_6$ [5]				
Raman 20 °C	FIR/IR 20 °C	Zuordnung (D_{3d})	Raman 20 °C	FIR/IR 20 °C	Zuordnung (C_{2h})
116 w-m		$v_3(A_{1g})$	85 vw ^a 106 w 114 m		$v_6(A_g)$ $v_5(A_g)$ $v_{10}(A_u)?$
	132 m	$v_{12}(E_u)$	124 m ^b	118 vw, sh 133 s 139 vw, sh	$v_{10}(B_u)?$ $v_{13}(B_g)$ $v_{18}(B_u)$ $v_9(A_u)$
150 m		$v_9(E_g)$	149 w	165 vw, sh ^c 167 s 195 w 208 vw ^c	$v_4(A_g)$ $v_{17}(B_u)$ $v_8(A_u)$
213 vw, sh 217 vs		$v_8(E_g)?$ $v_2(A_{1g})$	215 vs 244 m	223 w 238 vw ^c 250 vw ^c 266 vw ^c	$v_3(A_g)$ $v_{16}(B_u)$ $v_{12}(B_g)$
	283 w-m	$v_6(A_{2u})$		288 m 312 w ^c 346 vw ^c	$v_{15}(B_u)$
	425 w-m	(Komb.?)		435 vw ^c	
452 w, br	440 w	$v_5(A_{2u})$	442 w-m	444 vs (454 vw, sh)	$v_2(A_g)$ $v_{14}(B_u)$
	478 w	$v_1(A_{1g})$	454 w-m	470 vw	$v_1(A_g)$ $v_7(A_u)$
474 m		$v_{10}(E_u)$			$v_{11}(B_g)$
	556 w	$v_7(E_g)$ (Komb.?)	479 vw		

^a Gitterschwingung; ^b Tieftemperatur-Ramanfrequenz; ^c Kombination.
s = strong, m = medium, w = weak, v = very, br = broad, sh = shoulder.

Da Polarisationsdaten als Zuordnungshilfe nicht erhältlich sind (Fehlen eines geeigneten Lösungsmittels, kein Ramanschmelzspektrum bedingt durch Dunkelfärbung), basiert die vorgeschlagene Zuordnung der $Tl_4P_2Se_6$ -Schwingungsfrequenzen auf der Anzahl und Intensität der Schwingungsbanden, der experimentellen Beobachtung des Alternativverbots und dem Vergleich des $Tl_4P_2Se_6$ -Spektrums mit dem des $Pb_2P_2Se_6$ [5] und anderer $Me^{II}P_2Se_6$ -Literaturdaten [3, 4, 22]. Einzelheiten bezüglich der Zuordnung sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Diskussion

Die Atomanordnung des $Tl_4P_2Se_6$ stellt unseres Wissens einen neuen Strukturtyp dar, der sich signifikant von dem der formelgleichen Silberverbindung $Ag_4P_2Se_6$ unterscheidet. Dieses unterschiedliche strukturelle Verhalten findet seine kristallchemische Erklärung vor allem in der Koordination der Kationen. Im $Ag_4P_2Se_6$ sind die $P_2Se_6^{4-}$ -Anionen so zueinander gesetzt, daß für die Silberionen eine verzerrt tetraedrische Umgebung resultiert, während im $Tl_4P_2Se_6$, wie gezeigt, die $Tl(1)$ -Ionen Koordinationszahlen zwischen 6 und 8 erreichen.

Von Hexaselenidohypodiphosphaten liegen bisher vollständige Strukturbestimmungen vom $Fe_2P_2Se_6$ [23] und $Pb_2P_2Se_6$ [5], vom $Ag_4P_2Se_6$ [10]

und, wie oben beschrieben, vom $Tl_4P_2Se_6$ vor. $Fe_2P_2Se_6$, $Ag_4P_2Se_6$ und $Tl_4P_2Se_6$ kristallisieren jeweils in einem eigenen Strukturtyp, $Pb_2P_2Se_6$ ist dem $Sn_2P_2S_6$ isotyp. Bei einem Vergleich der Atomabstände in den in allen diesen Verbindungen enthaltenen $P_2Se_6^{4-}$ -Anionen fällt auf, daß unabhängig von der Ladungszahl der Gegenionen oder vom ausgebildeten Strukturtyp die gemittelten P-Se-Bindungsabstände weitgehend konstant sind. Hingegen wird die P-P-Bindungslänge in den Anionen in dem Sinne beeinflußt, daß mit abnehmender Ladungszahl des Gegenions eine Aufweitung erfolgt. Im $Pb_2P_2Se_6$ wird ein P-P-Abstand in Anion von 222,8 pm, im $Fe_2P_2Se_6$ von 224 pm, im $Tl_4P_2Se_6$ von 225,6 pm und im $Ag_4P_2Se_6$ sogar von 230 pm beobachtet. Ob diesem Befund allgemeine Bedeutung zukommt, soll in Zukunft an weiteren Beispielen verfolgt werden.

Anerkennungen

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre finanzielle Unterstützung. Herrn D. Grünewald sei für die sorgfältige Registrierung der Raman-spektren, Frau M. Stelter für die Mithilfe bei der Strukturbestimmung gedankt. Für die großzügige Spende von hochreinem Phosphor danken wir der Fa. Hoechst AG, Werk Knapsack.

- [1] W. Klingen, Dissertation Universität Hohenheim (1969); und W. Klingen, R. Ott u. H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. **396**, 271 (1973).
- [2] M. Z. Jandali, G. Eulenberger u. H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. **447**, 105 (1978).
- [3] Y. Mathey, R. Clement, C. Sourisseau u. G. Lucaleau, Inorg. Chem. **19**, 2773 (1980).
- [4] G. Kliche, Z. Naturforsch. **38a**, 1133 (1983).
- [5] R. Becker, W. Brockner u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **38a**, 874 (1983) und **39a**, 357 (1984).
- [6] M. Z. Jandali, G. Eulenberger u. H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. **470**, 39 (1980).
- [7] A. Simon, K. Peters, E. M. Peters u. H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. **491**, 295 (1982).
- [8] R. Diehl u. C. D. Carpentier, Acta Cryst. **B34**, 1097 (1978).
- [9] P. Toffoli u. P. Khodadad, C. R. Acad. Sci. Paris **285C**, 559 (1977).
- [10] P. Toffoli, P. Khodadad u. N. Rodier, Acta Crystallogr. **B34**, 1779 (1978).
- [11] C. Wibbelmann, W. Brockner, B. Eisenmann u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **38b**, 1575 (1983).
- [12] C. Wibbelmann, W. Brockner, B. Eisenmann u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **39a**, 190 (1984).
- [13] R. Becker u. W. Brockner, Z. Naturforsch. **39a**, 1120 (1984).
- [14] S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, C. Wibbelmann, R. Becker, W. Brockner u. M. Parense, Z. Naturforsch. **40a**, 709 (1985).
- [15] Multan 83, A System of Computer Programs, P. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq u. M. M. Woolfson in Kombination mit XMY 84 von T. Debaerdemaecker u. M. M. Woolfson, Acta Cryst. **A39**, 193 (1983).
- [16] G. Sheldrick, SHEL-X-76 Programmsystem, Univ. Cambridge, Cambridge, England (1976), unveröffentlicht.
- [17] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1962, S. 213 und S. 478.
- [18] W. Bues, W. Brockner u. D. Grünewald, Spectrochim. Acta **28A**, 1519 (1972).
- [19] H. A. Øye u. W. Bues, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **8**, 31 (1972).
- [20] J. Weidlein, U. Müller u. K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1982.
- [21] H. Bürger u. H. Falius, Z. anorg. allg. Chem. **363**, 24 (1968).
- [22] R. Becker, Diplomarbeit, Technische Universität Clausthal, 1982.
- [23] W. Klingen, G. Eulenberger u. H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. **401**, 97 (1973).