

Schwingungsberechnungen der käfigstrukturierten Moleküle α -P₄S₄, As₄S₄ und As₄Se₄

L. Ohse, M. Somer und W. Brockner

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Clausthal,
D-3392 Clausthal-Zellerfeld, FRG

Z. Naturforsch. **43a**, 326–330 (1988); received February 3, 1988

Molecular Vibration Analysis of the cage-like Molecules α -P₄S₄, As₄S₄, and As₄Se₄

A normal coordinate analysis for the cage-like molecules α -P₄S₄, As₄S₄ and As₄Se₄ is performed, based on a simple initial force field with three numerical parameters and valence coordinates including redundancies. The force field is refined by adjusting the symmetry force constants to fit the observed frequencies. The final force field, potential energy distribution (PED), mean amplitudes of vibration and the standard thermodynamic functions from spectroscopic data are also given for the title compounds.

Keywords: α -P₄S₄, As₄S₄, As₄Se₄, Vibration Spectra, Normal Coordinate Analysis.

Einleitung

Die Schwingungsberechnungen der Titelverbindungen sind die Fortsetzung früherer Arbeiten [1–3] über Käfigverbindungen von Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe des PSE.

Sie sind notwendig, da qualitative Interpretationen der Schwingungen von Käfigmolekülen oft zu Fehlschlüssen führen und es außerdem unmöglich ist diese Schwingungen als reine Valenz-, Deformations- oder Torsionsschwingungen zu betrachten (Schwingungskopplung). Eine ältere Berechnung des Strukturhomologen S₄N₄ [4] lieferte zwar theoretische Frequenzen, aber keine vollständige Normalkoordinatenanalyse. Diese wird hier für die Titelverbindungen durchgeführt, wobei neuere schwingungsspektroskopische Daten [5, 6] verwendet werden.

Zusätzlich werden mittlere Schwingungsamplituden und thermodynamische Daten mitgeteilt, die gegebenenfalls mit experimentellen Daten verglichen werden und somit die Schwingungsanalyse untermauern können. As₄S₄ wurde anhand der Strukturdaten für die β -Struktur berechnet [7], da hierfür auch Raman-Polarisationsdaten vorliegen [6].

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Brockner, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Clausthal, Abteilung für Schwingungsspektroskopie, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, FRG.

Strukturparameter

Die Titelverbindungen sind isostrukturell (Punktgruppe D_{2d}). Die Strukturparameter wurden den Arbeiten von Sheldrick [8, 9] entnommen (Tabelle 1). Für die Berechnung der thermodynamischen Daten von As₄S₄ wurden die Molekularparameter einer Gasphasen-Elektronenbeugungsmessung von Lu und Donohue [10] benutzt.

Valenz- und Symmetriekoordinaten

Eine Schwingungsanalyse für die hier verwendete D_{2d}-Struktur (Abb. 1) ergibt

$$\Gamma_{\text{vib}} = 3A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 3B_2 + 4E.$$

Tab. 1. Verwendete Strukturparameter der Titelmoleküle (Abstände in Å, Winkelangaben in °).

	α -P ₄ S ₄	β -As ₄ S ₄	As ₄ S _{4(g)}	As ₄ Se ₄
$r_{\text{P-S}}$	2,118			
$r_{\text{As-S}}$		2,243	2,23	
$r_{\text{As-Se}}$				2,388
$r_{\text{P-P}}$	2,360			
$r_{\text{As-As}}$		2,593	2,49	2,564
\angle S-P-S	95,2			
\angle S-As-S		94,4	93,0	
\angle Se-As-Se				94,1

Atomgewichte P: 30,9738; As: 74,922; S: 32,064; Se: 78,960.

0932-0784 / 88 / 0400-0326 \$ 01.30/0. – 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.

Hierbei sind die A₂-Schwingungen inaktiv, die A₁- und B₁-Species nur ramanaktiv und die B₂- und E-Schwingungen raman- und infrarotaktiv. Die verwendeten 26 Valenzkoordinaten sind in Tab. 2 anhand der Atomnummerierung (Abb. 1) definiert.

Hieraus folgt, daß, verglichen mit der Zahl der Normalschwingungen, 8 Koordinaten überzählig sein müssen (Redundanz).

Ein Symmetriekoordinatensatz ist von Butucelea *et al.* [11] veröffentlicht worden. Dieser ist theoretisch zwar möglich, aber nicht praktikabel, weil er viel zu hohe Kraftkonstanten und PED-Werte liefert (über die Abhängigkeit der PED von den Symmetriekoordinaten siehe [12]). Außerdem ist der Satz für die entarteten Koordinaten nicht vollständig. Aus diesem Grund wurde von uns ein neuer unabhängiger Symmetriekoordinatensatz aufgestellt, der sich im wesentlichen an den von Sömer [13] veröffentlichten Schwingungsbildern orientiert (in Klammern dahinter die Kurzbezeichnungen für die PED-Terme).

Species A₁: $\sqrt{\frac{1}{8}(r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6 + r_7 + r_8)}$ (r)
 $\sqrt{\frac{1}{2}(t_1 + t_2)}$ (t)
 $\sqrt{\frac{1}{8}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 - \beta_1 - \beta_2 - \beta_3 - \beta_4)}$ (α - β)

Species A₂: $\sqrt{\frac{1}{8}(r_1 - r_2 + r_3 - r_4 + r_5 - r_6 + r_7 - r_8)}$ (r)
 $\sqrt{\frac{1}{8}(\gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3 - \gamma_4 + \gamma_5 - \gamma_6 + \gamma_7 - \gamma_8)}$ (γ)

Species B₁: $\sqrt{\frac{1}{8}(r_1 - r_2 + r_3 - r_4 - r_5 + r_6 - r_7 + r_8)}$ (r)
 $\sqrt{\frac{1}{8}(\gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3 - \gamma_4 - \gamma_5 + \gamma_6 - \gamma_7 + \gamma_8)}$ (γ)

Species B₂: $\sqrt{\frac{1}{8}(r_1 + r_2 + r_3 + r_4 - r_5 - r_6 - r_7 - r_8)}$ (r)
 $\sqrt{\frac{1}{2}(t_1 - t_2)}$ (t)
 $\frac{1}{2}(\beta_1 + \beta_2 - \beta_3 - \beta_4)$ (β)

Species E_a: $\sqrt{\frac{1}{8}(r_1 - r_2 - r_3 + r_4 + r_5 + r_6 - r_7 - r_8)}$ (r')
 $\sqrt{\frac{1}{8}(r_1 - r_2 - r_3 + r_4 - r_5 - r_6 + r_7 + r_8)}$ (r'')
 $\sqrt{\frac{1}{2}(\beta_4 - \beta_3)}$ (β)
 $\sqrt{\frac{1}{8}(\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3 + \gamma_4 + \gamma_5 + \gamma_6 - \gamma_7 - \gamma_8)}$ (γ)

Species E_b: $\sqrt{\frac{1}{8}(-r_1 - r_2 + r_3 + r_4 + r_5 - r_6 - r_7 + r_8)}$ (r')
 $\sqrt{\frac{1}{8}(r_1 + r_2 - r_3 - r_4 + r_5 - r_6 - r_7 + r_8)}$ (r'')
 $\sqrt{\frac{1}{2}(\beta_1 - \beta_2)}$ (β)
 $\sqrt{\frac{1}{8}(-\gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4 + \gamma_5 - \gamma_6 - \gamma_7 + \gamma_8)}$ (γ)

Dieser Symmetriekoordinatensatz wird für alle Titelmoleküle verwendet.

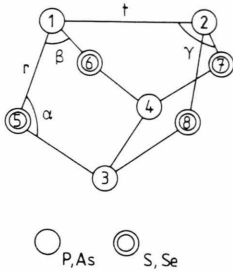


Abb. 1. Molekülstruktur der Titolverbindungen (D_{2d}). Die Atome sind von 1 bis 8 durchnummeriert.

Tab. 2. Valenzkoordinaten der Titelmoleküle.

Bindung	Valenzkoordinate	Winkel	Valenzkoordinate
1-2	<i>t</i> ₁	1-5-3	<i>α</i> ₁
3-4	<i>t</i> ₂	1-6-4	<i>α</i> ₂
1-5	<i>r</i> ₁	2-7-4	<i>α</i> ₃
1-6	<i>r</i> ₂	2-8-3	<i>α</i> ₄
2-7	<i>r</i> ₃	5-1-6	<i>β</i> ₁
2-8	<i>r</i> ₄	7-2-8	<i>β</i> ₂
3-8	<i>r</i> ₅	5-3-8	<i>β</i> ₃
3-5	<i>r</i> ₆	6-4-7	<i>β</i> ₄
4-6	<i>r</i> ₇	5-1-2	<i>γ</i> ₁
4-7	<i>r</i> ₈	6-1-2	<i>γ</i> ₂
		7-2-1	<i>γ</i> ₃
		8-2-1	<i>γ</i> ₄
		8-3-4	<i>γ</i> ₅
		5-3-4	<i>γ</i> ₆
		6-4-3	<i>γ</i> ₇
		7-4-3	<i>γ</i> ₈

Tab. 3. Eingangskraftkonstanten der Titelmoleküle.

	α -P ₄ S ₄	As ₄ S ₄	As ₄ Se ₄
<i>f</i> _{P-S}	1,5		
<i>f</i> _{As-S}		1,4	
<i>f</i> _{As-Se}			1,3
<i>f</i> _{P-P}	0,9		
<i>f</i> _{As-As}		0,9	0,9
<i>f</i> _α = <i>f</i> _β = <i>f</i> _γ	0,26	0,2	0,16

Normalkoordinatenanalyse

Die Vorgehensweise ist der in [1] verwendeten ähnlich und soll hier kurz nachgezeichnet werden. Zunächst wird ein wenige Parameter enthaltendes Eingangskraftfeld aufgestellt. Man kommt auch hier mit 3 Parametern aus, jedoch mußten für verschiedene Moleküle verschiedene dreiparametrische Sätze angenommen werden. Die Kraftkonstanten sind in Tab. 3 aufgelistet (Angaben in mdyn/Å).

Tab. 4. Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen (cm⁻¹) der Titelverbindungen. a) aus dem Eingangskraftfeld errechnete Frequenzen (Erwartungsspektrum), b) experimentelle Frequenzen.

Zuordnung		α -P ₄ S ₄ Schwingungs- frequenzen		PED-Terme*
		a	b	
A ₁	ν_1	467	462	45t + 31r
	ν_2	354	359	65r + 33($\alpha - \beta$)
	ν_3	246	285	54($\alpha - \beta$) + 41t
A ₂	ν_4	501	501	70r + 30 γ
	ν_5	140	140	70 γ + 30r
B ₁	ν_6	453	456	97r
	ν_7	263	266	88 γ
B ₂	ν_8	460	440	78r + 27 β
	ν_9	366	316	77t
	ν_{10}	226	211	78 β + 21t
E	ν_{11}	487	485	70r'' + 27 γ
	ν_{12}	413	428	98r'
	ν_{13}	318	338	87 γ + 35r''
	ν_{14}	222	222	101 β

Zuordnung		As ₄ S ₄		PED-Terme*
		a	b	
A ₁	ν_1	352	363	56r + 19($\alpha - \beta$)
	ν_2	227	216	62t + 45r
	ν_3	173	182	70($\alpha - \beta$) + 33t
A ₂	ν_4	382	382	83r + 17 γ
	ν_5	115	115	83 γ + 17r
B ₁	ν_6	342	352	99r
	ν_7	182	228	101 γ
B ₂	ν_8	368	340	92r
	ν_9	248	182	54t + 28 β
	ν_{10}	186	144	64 β + 50t
E	ν_{11}	378	381	82r''
	ν_{12}	337	330	78r'
	ν_{13}	203	212	91 γ + 18r'
	ν_{14}	177	165	96 β

Zuordnung		As ₄ Se ₄		PED-Terme*
		a	b	
A ₁	ν_1	270	248	50t + 42r
	ν_2	205	207	57r + 27t + 17($\alpha - \beta$)
	ν_3	133	144	77($\alpha - \beta$) + 23t
A ₂	ν_4	285	285	76r + 23 γ
	ν_5	74	74	77 γ + 24r
B ₁	ν_6	261	235	104r + 17 γ
	ν_7	132	152	90 γ
B ₂	ν_8	268	240	78r
	ν_9	216	190	78t
	ν_{10}	118	94	91 β
E	ν_{11}	274	275	79r''
	ν_{12}	242	216	101r'
	ν_{13}	168	131	118 γ + 36r''
	ν_{14}	111	104	102 β

* PED-Terme ≤ 15 sind nicht aufgeführt.

Tab. 5. Diagonalelemente der Symmetriekraftkonstantenmatrizen (mdyn/Å) für alle Titelmoleküle. a) Eingangskraftfeld, b) Endkraftfeld.

Species		α -P ₄ S ₄		As ₄ S ₄		As ₄ Se ₄	
		a	b	a	b	a	b
A ₁	S ₁	1,60	1,64	1,49	1,52	1,36	1,27
	S ₂	1,23	1,35	1,16	1,15	1,10	1,04
	S ₃	0,29	0,34	0,22	0,24	0,18	0,20
A ₂	S ₄	1,50	1,50	1,40	1,40	1,30	1,30
	S ₅	0,26	0,26	0,20	0,20	0,16	0,16
B ₁	S ₆	1,95	1,97	1,77	1,87	1,58	1,36
	S ₇	0,29	0,30	0,23	0,35	0,18	0,23
B ₂	S ₈	1,75	1,52	1,59	1,28	1,45	1,12
	S ₉	1,20	0,92	1,14	0,63	1,08	0,84
	S ₁₀	0,33	0,29	0,25	0,15	0,20	0,13
E	S ₁₁	1,74	1,87	1,60	1,56	1,45	1,15
	S ₁₂	1,75	1,78	1,59	1,60	1,45	1,40
	S ₁₃	0,40	0,40	0,31	0,27	0,24	0,21
	S ₁₄	0,74	0,80	0,57	0,59	0,46	0,32

Aus diesen Parametern wird die 26 × 26-Diagonalkraftkonstantenmatrix in Termen der Valenzkoordinaten gebildet. Diese wird mit Hilfe der T-Transformation [14]

$$\mathbf{F} = \mathbf{T}' \cdot \mathbf{f} \cdot \mathbf{T}$$

in die 18 × 18-Eingangskraftkonstantenmatrix F in Termen der Symmetriekoordinaten umgeformt. Ihre Diagonalelemente sind in Tab. 5 enthalten. Die weitere Rechnung verläuft nach der Wilson'schen FG-Matrizenmethode [15] und liefert sowohl das Erwartungsspektrum (Tab. 4) als auch die L-Matrix, die die Transformationsmatrix zwischen den Symmetrie- und Normalkoordinaten bildet. Unter Beibehaltung der L-Matrix und Benutzung der experimentellen Frequenzen wird das Endkraftfeld in Termen der Symmetriekoordinaten errechnet, dessen Diagonalelemente ebenfalls in Tab. 5 dargestellt sind. Hierbei werden für die inaktiven A₂-Frequenzen die beiden Werte des Erwartungsspektrums benutzt. Die Rücktransformation von F auf Valenzkoordinatenbasis ist aufgrund des oben erwähnten Redundanzproblems nicht möglich.

Verteilung der potentiellen Energie (PED)

Die Berechnung der PED erfolgt nach [12]. Sie stellt ein Maß für die Beteiligung der potentiellen Energien in Termen der Symmetriekoordinaten an der poten-

Tab. 6. Berechnete mittlere Schwingungsamplituden (Å) bei verschiedenen Temperaturen für die Titelmoleküle.

Atomabstände	$T = 0$	298	773,16 K
P ₄ S ₄			
1–2	0,056	0,069	0,102
1–5	0,050	0,057	0,082
2–5	0,059	0,078	0,118
1–3	0,054	0,064	0,095
5–6	0,063	0,085	0,131
5–7	0,065	0,092	0,141
As ₄ S ₄			
1–2	0,048	0,075	0,117
1–5	0,047	0,058	0,086
2–5	0,057	0,087	0,135
1–3	0,046	0,066	0,103
5–6	0,069	0,104	0,163
5–7	0,064	0,099	0,155
As ₄ Se ₄			
1–2	0,047	0,070	0,110
1–5	0,043	0,062	0,095
2–5	0,054	0,096	0,153
1–3	0,050	0,082	0,129
5–6	0,058	0,112	0,179
5–7	0,057	0,108	0,171

tiellen Energie einer Normalschwingung dar und bietet somit eine Möglichkeit die aufgefundenen Banden rechnerisch zuzuordnen. Ihre Werte sind für alle Titelmoleküle in Tabelle 4 aufgeführt. Trotz starker Variation der Werte zwischen den Titelmolekülen ist ein Vergleich mit der qualitativen Zuordnung von Somer [13] möglich, sofern die Normalschwingungen nicht zu starke Kopplungen zwischen den Symmetriekoordinaten aufweisen. So zeigt die A₁-Species für alle Titelmoleküle sehr starke Kopplung, und ein direkter Vergleich ist nur schwer möglich. Erstaunlich ist jedoch, daß für α -P₄S₄ und As₄Se₄ die höchste Frequenz einen höheren P-P- als P-S-Anteil bzw. As-As- als As-Se-Anteil enthält. Ein Ergebnis, das allein mit Blick auf die Kraftkonstanten nicht zu erwarten wäre. Die Ausnahme bildet das As₄S₄. Hier weist die höchste A₁-Frequenz einen höheren As-S- als As-As-Anteil auf, was aufgrund der unterschiedlich großen Atommassen erklärt werden kann. Die tiefste A₁-Frequenz zeigt für alle Moleküle erwartungsgemäß einen sehr hohen Deformationsanteil, allerdings mit beträchtlichem Anteil der P-P- bzw. As-As-Streckfrequenz.

Die E-Species zeigt mit wenigen Ausnahmen charakteristische Frequenzen, jedoch tauschen die Schwingungsbilder für ν_{11} und ν_{12} in [13] aufgrund der hier ausgeführten PED-Rechnung. Die Schwin-

Tab. 7. Berechnete thermodynamische Größen für die Moleküle der α -P₄S₄-Struktur in J Grad⁻¹ Mol⁻¹ für den idealen Gaszustand bei 1 atm Druck und Temperaturen bis 1000 K. Molwärme C_p^0 , Reduzierte Enthalpie $(H^0 - H_0^0)/T$, reduzierte freie Enthalpie $(G^0 - H_0^0)/T$ und Entropie S^0 .

T (K)	C_p^0	$(H^0 - H_0^0)/T$	$-(G^0 - H_0^0)/T$	S^0
α -P ₄ S ₄				
100	66,27	42,56	229,53	272,09
200	122,87	69,85	267,28	337,13
300	150,27	92,70	300,17	392,87
400	163,04	108,87	329,19	438,06
500	169,70	120,44	354,79	475,23
600	173,54	128,99	377,54	506,54
700	175,93	135,54	397,94	533,48
800	177,52	140,70	416,39	577,08
900	178,63	144,85	433,21	578,06
1000	179,43	148,27	448,65	596,92
As ₄ S ₄				
100	92,28	53,54	247,81	301,15
200	144,65	88,09	296,10	384,19
300	163,52	110,58	336,43	447,01
400	171,45	124,93	370,35	495,28
500	175,40	134,67	399,34	534,01
600	177,63	141,66	424,54	566,20
700	179,00	146,90	446,79	593,70
800	179,90	150,98	466,69	617,66
900	180,52	154,23	484,66	638,89
1000	180,97	156,88	501,05	657,93
As ₄ Se ₄				
100	120,04	69,39	269,66	339,04
200	161,15	107,37	330,80	438,18
300	172,53	127,53	378,55	506,08
400	176,91	139,40	416,99	556,39
500	179,03	147,14	448,99	596,12
600	180,20	152,56	476,32	628,88
700	180,91	156,56	500,15	656,71
800	181,37	159,64	521,26	680,90
900	181,70	162,07	540,21	702,28
1000	181,93	164,04	557,39	721,44

gungsbilder für ν_{13} und ν_{14} scheinen mit dem hier gewählten Symmetriekoordinatensatz unvereinbar zu sein; sie können aber durchaus richtig sein, weil verschiedene Symmetriekoordinatensätze möglich sind.

Die Zuordnung in den restlichen Species zeigt gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Schwingungsbildern.

Mittlere Schwingungsamplituden

Die Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden erfolgt nach [16] und ist hier für 3 verschiedene Temperaturen und alle Atomabstände im Käfigmolekül ausgeführt. Experimentell können sie durch Elek-

tronenbeugungsmessungen in der Gasphase nachgeprüft werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Thermodynamische Daten

Die Berechnung der in Tab. 7 zusammengefaßten thermodynamischen Daten für die 3 Titelmoleküle erfolgte nach dem Modell des starren Rotators und harmonischen Oszillators [17]. Benutzt wurden die experimentellen Frequenzen aus Tab. 4 und die Strukturparameter aus Tabelle 1. Die Daten beziehen sich auf den idealen Gaszustand bei 1 atm Druck und verschiedene Temperaturen zwischen 100 und 1000 K.

Für das As₄S₄-Molekül sind solche Rechnungen bereits mehrfach durchgeführt worden [18]. Ein Vergleich der spezifischen Wärmen und der Entropien zwischen [18] und Tab. 7 dieser Arbeit zeigt, daß beide Datensätze sehr genau übereinstimmen, obwohl in [18] ein ganz anderer Frequenzsatz für die Rechnung benutzt wurde. Man muß daher sehr vorsichtig bei der Heranziehung thermodynamischer Daten zur Abstützung der Zuordnung sein, zumal bei ihrer Berechnung nicht zwischen einzelnen Species unterschieden wird.

Anerkennung:

Diese Arbeit wurde in Teilen von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften (Contract No. ST2J-00117-2D) unterstützt.

- [1] S. J. Cyvin, J. Brunvoll, B. N. Cyvin, M. Somer u. W. Brockner, *Z. Naturforsch.* **35a**, 1062 (1980).
- [2] W. Brockner, M. Somer, B. N. Cyvin u. S. J. Cyvin, *Z. Naturforsch.* **36a**, 846 (1980).
- [3] S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, H. Motz u. C. Wibbelmann, *Z. Naturforsch.* **38a**, 987 (1983).
- [4] J. Bragin u. M. V. Evans, *J. Chem. Phys.* **S1(1)**, 268 (1969).
- [5] W. Bues, M. Somer u. W. Brockner, *Z. Naturforsch.* **36a**, 842 (1981).
- [6] W. Bues, M. Somer u. W. Brockner, *Z. anorg. allg. Chem.* **499**, 7 (1983).
- [7] E. J. Porter u. G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton* 1347 (1972).
- [8] A. M. Griffin, P. C. Minshal u. G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. chem. Comm.* 809 (1976).
- [9] E. J. Smail u. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **B29**, 2014 (1973).
- [10] CHIA-Si Lu u. J. Donohue, *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 818 (1944).
- [11] A. Butucelea u. R. Grigorovici, *Rev. Roumaine Chim.* **23**, 651 (1978).
- [12] S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, M. Somer u. W. Brockner, *Z. Naturforsch.* **36a**, 774 (1981).
- [13] M. Somer, Dissertation Technische Universität Clausthal, 1979.
- [14] S. J. Cyvin (Edit.), *Molecular Structures and Vibrations*, Chapter 6, Elsevier, Amsterdam 1972.
- [15] E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York 1955.
- [16] S. J. Cyvin, *Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes*, Universitetsforlaget Oslo und Elsevier, Amsterdam 1968.
- [17] K. S. Pitzer, *Thermodynamics*, 418ff. McGraw-Hill, New York 1961.
- [18] A. D. Mah, *Rep. Invest.-U. S., Bur. Mines*, RI 8671, 88 pp. 1982.