

the average scattering factors plus the apparent anisotropic thermal motion better approximate the anisotropic valence electron distribution plus the actual thermal motion of CN groups that are completely ordered or have some other degree of disorder. It does not appear to us that this question can be resolved readily by X-ray diffraction techniques. Since the high-angle data have little bearing on the question of disorder, as discussed above, it would require considerably better low-angle data to decide the question. A neutron diffraction study of this compound would appear to be more useful than further X-ray work.

We thank the National Science Foundation, the Graduate School of the University of Minnesota, and the University Computer Center for their support of this work, Dr J. W. Bats for his cooperation, and Professor J. Z. Gougoutas for a profitable discussion about the disorder.

References

- BATS, J. W. (1977). *Acta Cryst.* B33, 466–472.
 BRITTON, D. (1967). *Perspect. Struct. Chem.* 1, 109–171.
 CORFIELD, P. W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* 6, 197–204.
 CULOT, J. P., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, M. (1962). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* 85, 282–289.
 HAAF, W. R. & CARPENTER, G. B. (1964). *Acta Cryst.* 17, 730–732.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* 18, 502–510.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, pp. 202–203. Birmingham: Kynoch Press.
 KLEWE, B. & PEDERSEN, B. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2363–2371.
 LE BIHAN, M.-T. (1958). *Acta Cryst.* 11, 770–773.
 STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, pp. 410–412. New York: Macmillan.
 VERBIST, J., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, M. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* 93, 509–514.

Acta Cryst. (1978). B34, 2084–2092

Die Kristallstruktur von Trisamariumtetrasulfid, eine allgemeine kristallchemische Betrachtung über den Th₃P₄-Typ und eine Diskussion über den ungewöhnlichen Valenzzustand des Samariums in Sm₃S₄

VON H. HEIM UND H. BÄRNIGHAUSEN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH), Engesserstrasse, 75 Karlsruhe, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 13. Januar 1978; angenommen am 21. Februar 1978)

Confirming earlier results from powder diffraction studies the present single-crystal X-ray structure determination (Mo K α radiation, 866 reflexions, $R = 4.9\%$) has shown that Sm₃S₄ crystallizes with the Th₃P₄-type structure: space group *I43d*, $a = 8.523$ (1) Å. The only free positional parameter of this structure, $x(S) = 0.0722$ (2), is considerably smaller than the originally assumed ideal value of $x = \frac{1}{2}$. The stoichiometric composition of Sm₃S₄ has been corroborated by refinement of the atomic occupation factors, *i.e.* Sm₃S₄ does not belong to the relatively large group of defect structures known for many Th₃P₄-type compounds. Some physical properties of Sm₃S₄ are unique; they suggest an unusual valence state of the Sm ions. Within the context of theoretical concepts presently under discussion, Sm₃S₄ may be called a homogeneously mixed-valent compound. An intermediate valence of +2.78 per cation has been derived from a detailed comparison of lattice dimensions of Sm₃S₄ and some similar rare-earth sulphides. Although the Th₃P₄ structure has been known since 1939 a thorough understanding based on simple ideas of crystal chemistry is as yet to be gained. In order to overcome this situation another interpretation of this structure is presented along with a demonstration of topological relations with well-known structures.

Einleitung

In einer grundlegenden Arbeit über das System Ce/S konnte Zachariasen (1949) zeigen, dass Ce₃S₄ im Th₃P₄-Typ (Meisel, 1939) kristallisiert und dass diese

Phase ein breites Homogenitätsgebiet bis zur Zusammensetzung Ce_{2,67}S₄, also bis hin zum Sesquisulfid Ce₂S₃ aufweist. Völlig analoge Verhältnisse wurden später bei einer Vielzahl von anderen Seltenerdmetall-Chalkogen-Systemen gefunden (vgl.

Übersichtsarbeit von Flahaut, Guittard, Patrie, Pardo, Golabi & Domange, 1965). Die meisten dieser Phasen vom Th_3P_4 -Typ zeichnen sich durch eine relativ hohe elektrische Leitfähigkeit aus: beispielsweise ist Ce_3S_4 ein guter metallischer Leiter (Carter, Miller & Ryan, 1961), La_3Se_4 unterhalb 9 K sogar ein Supraleiter (Bozorth, Holtzberg & Methfessel, 1965), und so kann man den Verbindungen Ln_3X_4 als einfachste bindungstheoretische Interpretation etwa die Formulierung $[\text{Ln}^{3+}]_3[\text{X}^{2-}]_4[\text{e}^-]$ unterlegen.

Für die entsprechenden Chalkogenide von Sm und Eu, die zwar auch im Th_3P_4 -Typ kristallisieren, dabei aber typische Halbleiter sind (z.B. Sm_3S_4 ; Batlogg, Kaldis, Schlegel, von Schulthess & Wachter, 1976), trifft obige Modellvorstellung offenbar nicht zu; man muss diese Substanzen vielmehr als sogenannte Gemischtvalenzverbindungen $[\text{Ln}^{2+}][\text{Ln}^{3+}]_2[\text{X}^{2-}]_4$ auffassen. Wegen der kristallographischen Äquivalenz aller Kationenplätze im Th_3P_4 -Typ sind hier jedoch Zusatzannahmen nötig, wobei an folgende Möglichkeiten gedacht werden kann:

(I) Die Kationen Ln^{2+} und Ln^{3+} befinden sich in statistischer Verteilung auf den Plätzen der Punktlage 12(a) der Raumgruppe $I\bar{4}3d$. Gewissermassen liegt ein eingefrorenes Gleichgewicht desjenigen Zustands vor, der sehr wahrscheinlich den hohen Synthesetemperaturen der Präparate entspricht. Dieses Modell dürfte auf solche Verbindungen anwendbar sein, bei denen die Kationen unterschiedlicher Ladung zu verschiedenen Elementen gehören wie z.B. in der Reihe $[\text{Eu}^{2+}][\text{Ln}^{3+}]_2[\text{S}^{2-}]_4$ mit $\text{Ln} = \text{La}$ bis Gd ausser Eu (Lugscheider, Pink, Weber & Zinn, 1970).

(II) Die Kationen Ln^{2+} und Ln^{3+} sind innerhalb mikroskopisch kleiner, kohärent miteinander verwachsener Domänen eines Kristalls geordnet verteilt. Nach aussen hin wird der Th_3P_4 -Typ durch Mittelung über alle Domänen vorgetäuscht; die wahre Kristallstruktur der Gemischtvalenzverbindungen muss aber eine niedrigere Symmetrie aufweisen (Carter, 1972). Dieses Modell wäre aus kristallchemischer Sicht dem Fall (I) vorzuziehen, denn es würde den beachtlichen Grössenunterschieden zwischen den Kationen ungleicher Ladung Rechnung tragen können. Nach Shannon (1976) haben beispielsweise die Ionenradien für Sm bei der Koordinationszahl 8 die Werte $r(\text{Sm}^{3+}) = 1,08 \text{ \AA}$ und $r(\text{Sm}^{2+}) = 1,27 \text{ \AA}$.

(III) Zwischen den Kationen Ln^{2+} und Ln^{3+} finden thermisch aktivierte Elektronenübergänge (Valenzfluktuationen) mit Frequenzen bis zu 10^{11} Hz statt. Bei tiefen Temperaturen müsste dann ein Phasenübergang in eine niedriger symmetrische Struktur mit geordneter Verteilung der verschiedenwertigen Kationen auftreten wie im Fall (II). Für Eu_3S_4 konnte kürzlich die Gültigkeit dieses Modells überzeugend nachgewiesen werden (Massenet, Coey & Holtzberg, 1976); allerdings ist die Struktur der Tieftemperaturphase ($T < 160 \text{ K}$) noch völlig unbekannt.

(IV) Nach neueren Anschauungen (Varma, 1976) ist es schliesslich auch denkbar, dass der Begriff gemischte Valenz quasi für jedes einzelne Kation gilt. Die nicht ganzzahlige Wertigkeit eines Seltenerd-elements ist immer dann möglich, wenn die Energie des obersten besetzten f -Zustandes gerade der Fermi-Energie entspricht. Durch Hybridisierung mit den dort vorhandenen s - und d -Zuständen oder, anders gesagt, durch eine temperaturunabhängige Fluktuation hoher Frequenz (10^{12} Hz) zwischen den beteiligten Konfigurationen schwächt sich der f -Charakter am Seltenerd-kation um einen gewissen Bruchteil ab, was einer partiellen Erhöhung der Ionenladung und damit der Wertigkeit gleichzusetzen ist. Als Beispiel sei hier die metallische Hochdruckform von SmS genannt (Varma, 1976; Batlogg, Kaldis, Schlegel & Wachter, 1976).

Eine definitive Antwort auf die Frage, welche der skizzierten Modellvorstellungen jeweils für eine bestimmte, dem Th_3P_4 -Typ zugeordnete Gemischtvalenzverbindung gilt, wird sich nur bei kombiniertem Einsatz verschiedener Untersuchungsmethoden finden lassen. Unabhängig davon scheint es uns notwendig zu sein, vorab die Kristallstruktur so genau wie möglich zu bestimmen. Bisher wurden nämlich die Eu- und Sm-chalkogenide Ln_3X_4 nur durch Röntgen-Pulveraufnahmen charakterisiert. Nachfolgend legen wir die Ergebnisse einer bei Raumtemperatur durchgeführten Strukturuntersuchung an Einkristallen von Sm_3S_4 vor. Weiterführende Studien über das Verhalten von Sm_3S_4 in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Arbeit.

Experimentelles und Strukturverfeinerung

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Präparat von Sm_3S_4 wurde uns freundlicherweise von Dr E. Kaldis (Laboratorium für Festkörperphysik der ETH Zürich) überlassen. Am gleichen Material, das sich

Tabelle 1. *Kristalldaten von Sm_3S_4 und eine Zusammenstellung der bisher veröffentlichten Gitterkonstanten für diese Verbindung mit Standardabweichungen in Klammern*

Sm_3S_4 kristallisiert kubisch im Th_3P_4 -Typ (Meisel, 1939).
 $a = 8,523 (1) \text{ \AA}$; Raumgruppe $I\bar{4}3d$;
 $Z = 4$; $D_x = 6,215 \text{ g cm}^{-3}$.

Gitterkonstante a (Å)	nach Literaturangaben
8,556 (5)	Vovan Tien & Khodadad (1969)
8,544 (2)	Holtzberg & Frisch (1973)
8,543 (2)	Escorne, Ghazali, Leroux Hugon & Smirnov (1976)
8,528	Tikhonov, Smirnov, Panina & Demina (1977)
8,5198 (3)	Batlogg, Kaldis, Schlegel, von Schulthess & Wachter (1976)

durch eine vorzügliche Reinheit auszeichnet (Kaldis, 1976), hatten schon Batlogg, Kaldis, Schlegel, von Schulthess & Wachter (1976) grundlegende physikalische Messungen vorgenommen. In der Originalprobe waren von vornherein einkristalline Splitter enthalten, die sich ohne weiteres für röntgenographische Untersuchungen eigneten.

Da die in der Literatur aufgeführten Gitterkonstanten von Sm_3S_4 erheblich differieren (Tabelle 1), haben wir bei der Neubestimmung auf die Eliminierung systematischer Fehler besonderen Wert gelegt. Wir ermittelten die Gitterkonstante sowohl an einem pulverisierten Teil der Probe nach dem von Simon (1970) für luftempfindliche Substanzen entwickelten Guinier-Verfahren ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung mit $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, Si als innerer Standard mit $a = 5,43094 \text{ \AA}$) als auch an dem zur Messung der Intensitäten verwendeten Einkristall unter Benutzung einer von Gandolfi (1967) konstruierten Kamera [Auswertung des asymmetrisch eingelegten Films im Rückstrahlbereich nach Nelson & Riley (1945)]. Beide Methoden führten übereinstimmend auf den in Tabelle 1 angegebenen Wert.

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten benutzen wir einen Einkristallsplitter von Sm_3S_4 , $0,26 \times 0,13 \times 0,09 \text{ mm}$, der auf einem lochstreifengesteuerten Zweikreisdiffraktometer der Firma Stoe (Darmstadt) nach [100] justiert war (Weissenberg-Äquiklinations-Verfahren, $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, je nach Beugungswinkelbereich ω - oder $\omega-2\theta$ -Abtastung). 3026 Reflexe wurden registriert. Nach Berücksichtigung der üblichen Korrekturen einschliesslich einer Absorptionskorrektur ($\mu = 294 \text{ cm}^{-1}$, Rechenprogramm nach Duisenberg, 1966) wurden die Strukturformfaktoren F_o von symmetrisch gleichwertigen Reflexen gemittelt, wobei wir aber im Blick auf die Nichtzentrosymmetrie der Raumgruppe $I\bar{4}3d$ die zu Friedel-Paaren gehörigen F_o -Werte (770 von insgesamt 866) getrennt hielten.

Tabelle 2. Ortskoordinaten der Atome und Koeffizienten der Temperaturfaktoren

Die Koeffizienten $U_{ij}(\text{\AA}^2)$ gelten für den anisotropen Temperaturfaktor der Form $\exp\{-2\pi^2 a^2 [U_{11}h^2 + U_{22}(k^2 + l^2) + 2U_{12}(hk + hl + kl)]\}$. Die Konstante $B(\text{\AA}^2)$ des Debye-Waller-Faktors $\exp(-B \sin^2 \theta/\lambda^2)$ wurde nach Hamilton (1959) aus den U_{ij} berechnet. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten Ziffern der Funktionswerte.

	Sm	S
Punktlage	12(a)	16(c)
(Raumgruppe $I\bar{4}3d$)		
Punktsymmetrie	$\bar{4}$	3
Koordinaten	$\frac{3}{8}, 0, \frac{1}{4}$	x, x, x mit $x = 0,07220(16)$
U_{11}	0,01121 (15)	$U_{11} = U_{22} = 0,01200(27)$
U_{22}	0,00909 (10)	
U_{12}	0	0,00092 (31)
B	0,773 (9)	0,948 (21)

Bei der Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (Programm *CRYLSQ* des XRAY-Systems; Stewart, Kundell & Baldwin, 1970) knüpften wir an das Strukturmodell des Th_3P_4 -Typs an (Meisel, 1939). Wir minimalisierten $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit den Gewichten $w = (F_o/A)^2$ für $F_o \leq A$ und $w = (A/F_o)^2$ für $F_o > A$, wobei A gleich 48 gesetzt wurde. Die 112 unbeobachteten Reflexe erhielten das Gewicht 0,053. Gemeinsam mit den in Tabelle 2 genannten Parametern wurde bei den letzten Zyklen ein Angleichungsfaktor sowie ein Extinktionsparameter g freigegeben ($g = 0,0089(6)$ nach dem Ansatz von Larson (1967)). Erwartungsgemäss traten relativ hohe Korrelationskoeffizienten (maximal 0,8) zwischen dem Angleichungsfaktor, dem Extinktionsparameter und den Parametern des anisotropen Temperaturfaktors von Sm auf. Endgültiger R -Wert = $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0,049$, bezogen auf alle 866 Reflexe. In einigen gesonderten Verfeinerungsläufen haben wir zusätzlich die Besetzungsfaktoren für Sm und S freigegeben, mussten aber hierbei sowohl den Angleichungsfaktor als auch den Extinktionsparameter festhalten. Für Sm ergab sich der Besetzungsfaktor 1,000 (5) und für S 1,02 (2), womit indirekt die chemische Zusammensetzung Sm_3S_4 des untersuchten Kristalls bewiesen ist.

Die Atomformfaktoren für die neutralen Atome sowie die zugehörigen Werte für Real- und Imaginärteil der Dispersionskorrektur wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) entnommen. Der Einfluss der anomalen Dispersion ist signifikant. Bei 138 von den insgesamt 770 zu Friedel-Paaren gehörigen Reflexen sind die Bijvoet-Differenzen grösser als der verdoppelte Wert der Standardabweichung der entsprechenden Reflexintensitäten I_H bzw. $I_{\bar{H}}$. Für diese Auswahl von Friedel-Paaren zeigt die von Zachariasen (1965) empfohlene Testgrösse $X = (I_H - I_{\bar{H}})^{1/2} / (I_H + I_{\bar{H}})$ nach Vorzeichen und Betrag eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.* Zur Durchführung der kristallographischen Berechnungen sowie zur Anfertigung der stereoskopischen Zeichnungen Fig. 1 bis 3 (*ORTEP II*; Johnson, 1971) stand uns die Anlage Univac 1108 des Rechenzentrums der Universität Karlsruhe zur Verfügung.

Kristallchemische Betrachtungen zur Struktur von Sm_3S_4

Durch die vorliegende Strukturuntersuchung an Einkristallen konnte Sm_3S_4 eindeutig dem Th_3P_4 -Typ (Meisel, 1939) zugeordnet werden. Obwohl dieser Strukturtyp schon mehrfach und unter verschiedenen

* Die $F_o - F_c$ -Tabelle sowie die $X_o - X_c$ -Werte der ausgewählten Friedel-Paare sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33454: 7 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Aspekten beschrieben worden ist (Carter, Miller & Ryan, 1961; Kripyakevich, 1962; Carter, 1965; Holtzberg & Methfessel, 1966; Carter, 1972), bereitet seine Einordnung in eine kristallchemische Systematik auch heute noch erhebliche Schwierigkeiten, worauf Pearson (1972) explizit hingewiesen hat. Im Anschluss an die Besprechung der Koordinationspolyeder von Sm und S in Sm_3S_4 möchten wir daher eine weitere Interpretationsmöglichkeit für den Th_3P_4 -Typ vorstellen, von der wir glauben, dass sie Ansatzpunkte für einen Brückenschlag bietet. Soeben wurde von O'Keeffe & Andersson (1977) das Prinzip der Stabpackungen in die Kristallchemie eingeführt und unter anderem gezeigt, dass dieses Konzept auch für den Th_3P_4 -Typ eine durchsichtige Beschreibung erlaubt. Da sich der methodische Ansatz grundlegend von unserer Betrachtungsart unterscheidet, treten praktisch keine Überschneidungen auf; vielmehr ergänzen sich die verschiedenen Modelle in willkommener Weise.

Wie aus der stereoskopischen Wiedergabe des Koordinationspolyeders von Sm (Fig. 1) anschaulich hervorgeht, lässt sich das Polyeder trotz erheblicher Verzerrungen (vgl. Tabelle 3) wohl am besten als Dodekaeder beschreiben. Gestützt wird diese Auffassung durch eine Symmetriebetrachtung. Die Punktsymmetrie $\bar{4}$ des Polyeders ist nämlich als maximale Untergruppe vom Index 2 in $42m$, der Punktsymmetrie des idealen Dodekaeders, enthalten. Die geometrischen Details der Polyederverzerrung und insbesondere die merkwürdig anmutende Aufspaltung der acht Sm–S–S–Abstände in zwei recht unterschiedliche Abstandsgruppen (2,850 und 3,055 Å) finden eine zwanglose Erklärung, wenn man bei der Analyse der interatomaren Wechselwirkungen auch die direkten Kontakte zwischen den S-Atomen berücksichtigt. Meisel (1939) hatte bei der Ableitung des Th_3P_4 -Typs den Anionenkontakten keine Bedeutung beigemessen; er hielt vielmehr die naheliegende Forderung nach acht gleichlangen Kation–Anion–Abständen im Koordinationspolyeder des Kations für die entscheidende Randbedingung. Unter diesen Um-

ständen ergab sich für den einzigen freien Ortsparameter der Struktur der Wert $x = \frac{1}{2} = 0,0833$. Dass dieser Wert trotz eines einheitlichen Th–P–Abstands für den Th_3P_4 -Typ insgesamt ungünstig ist, wurde erstmals von Carter, Miller & Ryan (1961) erkannt. Später hat Carter (1965, 1972) seine diesbezüglichen Gedanken weiter präzisiert und als wahrscheinlichsten Wert für den freien Parameter $x = \frac{1}{4} = 0,0714$ angegeben. Der für Sm_3S_4 gefundene Wert $x = 0,0722$ stimmt mit dieser Abschätzung fast überein; aber auch die wenigen Messungen, die bisher an anderen Phasen des Th_3P_4 -Typs mit einer zum Teil gerade noch

Tabelle 3. *Interatomare Abstände (Å) in Sm_3S_4 (bis 4,8 Å) und eine Auswahl von Winkeln ($^\circ$) am Zentralatom der Koordinationspolyeder von Samarium und Schwefel*

Die Zahlen in Klammern geben die Häufigkeit des betreffenden Wertes am jeweiligen Koordinationspolyeder an. Die Standardabweichungen betragen bei Abständen höchstens 0,002 Å, bei den Winkeln maximal 0,05 $^\circ$.

(a) Sm-Koordinationspolyeder

Sm–S ^I	(4)	2,850				
Sm–S	(4)	3,055				
S–S ^{III}	}	(6)	3,271	S–Sm–S ^{III}	(2)	64,73
(S ^I –S ^{III})				S ^I –Sm–S ^{III}	(4)	67,17
S ^{II} –S ^{III}	(4)	3,691	S ^{II} –Sm–S ^{III}	(4)	77,27	
S–S ^{II}	}	(8)	4,080	S–Sm–S ^{II}	(4)	87,34
(S ^I –S ^{II})				S ^I –Sm–S ^{II}	(4)	91,43

(b) S-Koordinationspolyeder

S–Sm ^I	(3)	2,850				
S–Sm	(3)	3,055	S ^{III} –S–S ^{IV}	(3)	110,40	
S–S ^{III}	(3)	3,271				
Sm–Sm ^{II}	}	(9)	3,986	Sm–S–Sm ^{II}	(3)	81,44
(Sm–Sm ^I)				Sm–S–Sm ^I	(3)	84,84
(Sm ^I –Sm ^{III})				Sm ^I –S–Sm ^{III}	(3)	88,75
Sm ^I –Sm ^{II}	(3)	4,765	Sm ^I –S–Sm ^{II}	(3)	107,52	

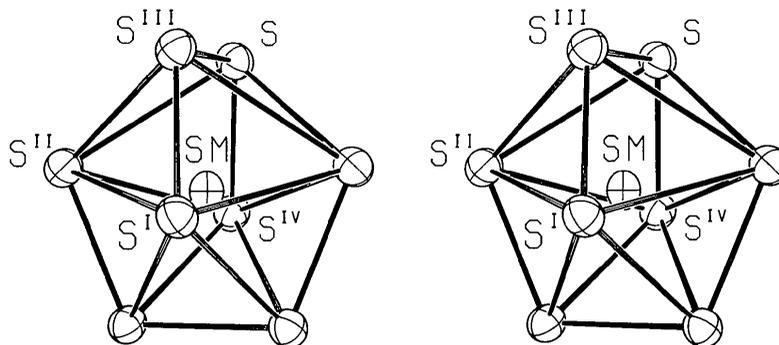


Fig. 1. Stereoskopische Darstellung des Koordinationspolyeders von Sm in Sm_3S_4 . Das Polyeder hat die Punktsymmetrie $\bar{4}$. Die $\bar{4}$ -Achse liegt in der Zeichenebene und verläuft durch den Mittelpunkt zwischen den Atomen S und S^{III}.

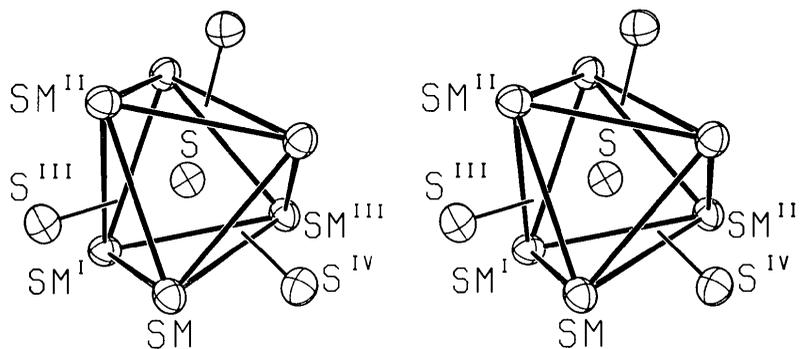


Fig. 2. Stereoskopische Darstellung der Koordinationsverhältnisse um das S-Atom in Sm_3S_4 . Die Blickrichtung fällt mit der dreizähligen Achse $[111]$ zusammen.

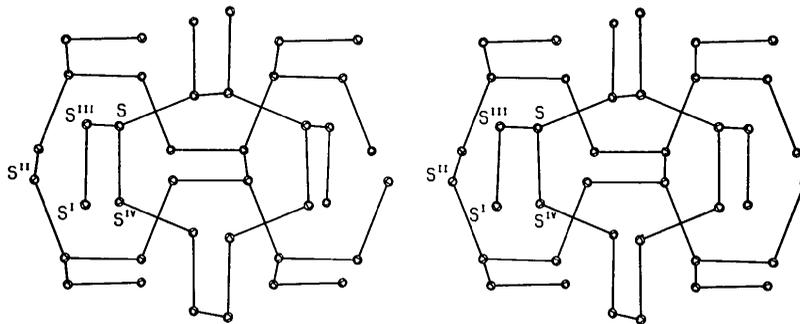


Fig. 3. Stereoskopische Darstellung der Anionenteilstruktur von Sm_3S_4 in der Blickrichtung $[00\bar{1}]$. Der gewählte Ausschnitt, der mehr als den Inhalt einer Elementarzelle umfasst, entspricht genau dem mittleren Bildteil von Fig. 4.

ausreichenden Genauigkeit durchgeführt worden sind, ergaben recht ähnliche Werte: $x = 0,075$ für La_3Te_4 und $x = 0,0715$ für Gd_2Se_3 (Holtzberg, Okaya & Stemple, 1965), $x = 0,0748$ (2) für La_2Te_3 (Cox, Steinfink & Bradley, 1966), $x = 0,0767$ (31) für Ce_2S_3 (Sleight & Prewitt, 1968). Um zu illustrieren, wie stark sich die Veränderung des x -Parameters auf den Kontaktabstand zwischen den Anionen auswirkt, sei die Situation bei Sm_3S_4 mit ein paar Zahlen belegt. Die Erhöhung von x auf den von Meisel (1939) postulierten Wert 0,0833 würde den ohnehin schon erstaunlich kurzen Abstand S—S^{III} (Fig. 2) von 3,271 auf 3,177 Å erniedrigen, und dieser Wert läge dann nicht weniger als 0,5 unter 3,68 Å, dem verdoppelten Ionenradius des S²⁻-Ions (Pauling, 1968).

Über die Koordinationsverhältnisse des Anions im Th₃P₄-Typ findet man in der Literatur sehr gegensätzliche Auffassungen. Während Kripyakevich (1962) sowie Holtzberg & Methfessel (1966) von einer verzerrt oktaedrischen Koordination sprechen, beschreibt Carter (1965, 1972) das Polyeder als ein deformiertes trigonales Prisma. Aus Fig. 2 geht hervor, dass wohl die erstgenannte Interpretation die bessere ist, obgleich die Art der Oktaederverzerrung durchaus schon eine Tendenz zum trigonalen Prisma hin erkennen lässt. Übrigens kann hier die Punktsymmetrie des Polyeders

nicht als Entscheidungshilfe dienen, da beide Modelle die dreizählige Achse enthalten. Die eigentliche Ursache für die Verdrillung des Oktaeders ist aus Fig. 2 ersichtlich. Offenbar spielen wieder die direkten Kontakte zwischen den S-Atomen eine wichtige Rolle, und so ist es sicherlich berechtigt, wenn wir ausser den sechs Sm-Nachbarn auch die drei nächsten S-Nachbarn, die nur ca 10% weiter entfernt sind als jene (Tabelle 3), zur Koordinationssphäre des Anions rechnen. In straffer Form können die Verhältnisse wohl am besten durch den Begriff (6 + 3)-Koordination charakterisiert werden.

Da es ziemlich schwierig ist, den Aufbau des Th₃P₄-Typs aus Polyedern zu erfassen (vgl. Kripyakevich, 1962), werden wir im folgenden formale Querverbindungen zu leicht überschaubaren Strukturen knüpfen in der Überzeugung, dass sich mit dieser Technik der Bauplan des Th₃P₄-Typs besser verdeutlichen lässt. Betrachten wir zunächst die von den Anionen allein gebildete Teilstruktur! Nach Fig. 2 ist jedes Anion in kurzem Abstand (3,271 Å) von drei gleichnamigen Nachbarn trigonal-pyramidal umgeben. Der Winkel in der Pyramidenspitze entspricht angenähert dem Tetraederwinkel; bei Sm_3S_4 beträgt er beispielsweise 110,4°. Verknüpft man nun die Anionen der Struktur ausschliesslich längs der erwähnten Kontaktabstände,

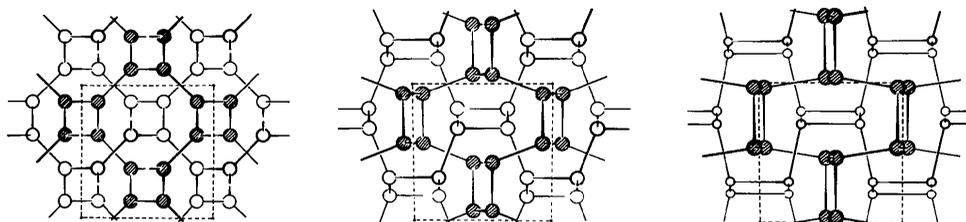


Fig. 4. Schematischer Vergleich zwischen dem invarianten kubischen Gitterkomplex Y^{**} (links), der Anionenteilstruktur von Sm_3S_4 (Mitte) und der Struktur von CoU (rechts). Die gestrichelten Linien markieren jeweils die Lage der Elementarzelle. Y^{**} ist zusammengesetzt aus den zueinander enantiomorphen Gitterkomplexen $+Y^*$ (schraffierte Kreise) und $-Y^*$ (offene Kreise). Die Netzpunkte von $+Y^*$ liegen je nach Strichstärke der Kreise in den Höhen $-\frac{1}{8}$, $+\frac{1}{8}$, $+\frac{3}{8}$ und $+\frac{5}{8}$, diejenigen von $-Y^*$ in $-\frac{3}{8}$, $-\frac{1}{8}$, $+\frac{1}{8}$ und $+\frac{3}{8}$. Bei CoU bedeuten die schraffierten Kreise U-Atome, die kleinen offenen Kreise Co-Atome.

so entstehen gemäss Fig. 3 zwei chirale Raumnetze, die sich gegenseitig durchdringen, ohne einander zu berühren. Die Netze bilden ein Enantiomerenpaar. Jedes einzelne von ihnen gehört im Sinne von Wells (1975) zur Gruppe der sogenannten (10,3)-Raumnetze, und zwar speziell zum Netztyp mit kubischer Symmetrie. Auf die Möglichkeit, dass sich zwei enantiomere Netze dieses Typs ohne gegenseitige Berührung durchdringen können, hatte Wells (1975) ausdrücklich hingewiesen; ein Beispiel aus der Kristallchemie war ihm allerdings nicht geläufig. Die Betrachtung über das Anionengerüst des Th_3P_4 -Typs lässt sich noch vertiefen, wenn man das (10,3)-Raumnetz durch Vergrößerung des oben erwähnten Winkels von $110,4$ auf 120° (Parameter $x = 0,125$) idealisiert. Man erhält dann den invarianten kubischen Gitterkomplex Y^{**} (Hellner, 1965), der seinerseits, als ein Pendant zu den enantiomeren (10,3)-Raumnetzen, in die beiden invarianten Gitterkomplexe $+Y^*$ und $-Y^*$ zerfallen kann. Zur besseren Verdeutlichung des Gesagten ist in Fig. 4 das Anionengerüst des Th_3P_4 -Typs dem Gitterkomplex Y^{**} gegenübergestellt. Um die Enantiomeren auf einen Blick voneinander unterscheiden zu können, wurden die Netzpunkte des Gitterkomplexes $+Y^*$ schraffiert gezeichnet. Für die Weiterführung unseres Anliegens, den Th_3P_4 -Typ an Bekanntes anzukoppeln, ist es nun ganz wesentlich, dass bei einer Verkleinerung des Winkels in den Netzpunkten auf rund 100° (Parameter $x = 0,038$) ein Bild entsteht, welches der Kristallstruktur der Legierung CoU (Baenziger, Rundle, Snow & Wilson, 1950) entspricht. Das in Fig. 4 aufgenommene Netzwerk dieser Legierung verdeutlicht unmittelbar die enge Beziehung zum Anionengerüst des Th_3P_4 -Typs, lässt aber andererseits schon die Verwandtschaft mit dem $CsCl$ -Typ erkennen. Überträgt man die letztgenannte Querverbindung sinngemäss auf den Th_3P_4 -Typ, so führt die Idealisierung des Anionengerüsts bei einem Winkel von 90° in den Netzpunkten (Parameter $x = 0$) zum W-Typ (vgl. Schubert, 1964). Die Umkehrung des Gedankens, also die Ableitung der topologisch miteinander verwandten Strukturen aus dem W-Typ, lässt sich an Hand der Symmetrie-

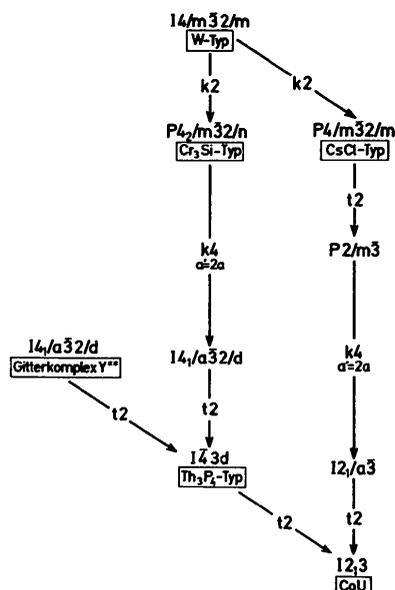


Fig. 5. Symmetriebeziehungen zwischen den Raumgruppen einiger Strukturtypen zur Verdeutlichung von strukturellen Verwandtschaften. Im Schema bedeutet jeder Zuordnungspfeil den Übergang von einer Raumgruppe in eine maximale Untergruppe. Diese ist entweder klassengleich (k) oder translationengleich (t) mit der Raumgruppe. Die auf die Buchstaben k oder t folgende Zahl ist der Index der Untergruppe. Die auf die Buchstaben k oder t folgende Zahl ist der Index der Untergruppe. Falls Vergrößerungen der Elementarzellen auftreten, sind diese am Zuordnungspfeil zusätzlich vermerkt.

beziehungen zwischen den zugehörigen Raumgruppen besonders durchsichtig darstellen (Fig. 5). Die theoretische Grundlage und der praktische Wert einer solchen Auftragung wurden schon bei anderer Gelegenheit kurz erläutert (Bärnighausen, 1975). Im vorliegenden Falle ist die Aussagekraft des Diagramms allerdings etwas reduziert, da es beim Th_3P_4 -Typ zunächst nur für die Teilstruktur der Anionen gilt. Wir können aber das Modell zwanglos erweitern, indem wir den Einbau der Kationen als ein Auffüllen von Leerstellen im Anionengerüst interpretieren. Je nach chemischer Zusammensetzung einer Verbindung wird

dieses Auffüllen einen mehr oder weniger grossen Teil der verfügbaren Lücken erfassen. Konkret gesprochen führt die vollständige Besetzung geeigneter Leerstellen des W-Typs zur Cr_3Si -Struktur (Schubert, 1964), während im Th_3P_4 -Typ nur jeder vierte Platz belegt ist. Die aus Fig. 5 ersichtliche Symmetriereduktion beim Übergang vom Cr_3Si - zum Th_3P_4 -Typ folgt übrigens allein schon aus der geordneten Verteilung der Th-Atome in den Lücken des Anionengerüsts, und so neigen wir dazu, die Verzerrung des letzteren über den freien Parameter x als sekundären Effekt im Sinne einer nachträglichen Anpassung an die spezifische Kationenverteilung zu deuten. Erwähnt sei ferner, dass unsere Betrachtungsweise durch die vor kurzem veröffentlichte Kristallstruktur von $\text{Au}_3\text{Y}_3\text{Sb}_4$ (Dwight, 1977) gestützt wird. Hier liegt nämlich eine weitere Auffüllungsvariante des Anionengerüsts vor, bei der gerade die Hälfte aller Lücken durch Kationen (Au und Y) besetzt ist. Schliesslich möchten wir noch auf den Pu_2C_3 -Typ (Zachariasen, 1952) hinweisen, der quasi als Antityp zum Th_3P_4 -Typ gelten kann, wenn man berücksichtigt, dass jeweils der Schwerpunkt der als Bauelement vorhandenen C_2^{2-} -Hanteln die Positionen der Th-Atome einnimmt. Sowohl bei Pu_2C_3 als auch bei der im Anti- Th_3P_4 -Typ kristallisierenden Verbindung $\text{La}_4\text{Rh}_{\sim 3}$ (Virkar, Singh & Raman, 1970) liegt der freie Parameter x mit 0,050 (3) bzw. 0,0570 (5) etwas näher an der Ideallage des W-Typs als an der Lage des Gitterkomplexes Y^{**} , so dass beide Substanzen bezüglich ihres Netzwerks in engere Nachbarschaft zu CoU (Fig. 4) rücken. Wie erinnerlich lehnt sich dagegen das Anionengerüst von Sm_3S_4 mit $x = 0,0722$ (2) ein wenig stärker an den Gitterkomplex Y^{**} an. Wir halten aber eine formale kristallchemische Differenzierung dieser Strukturen nach dem Betrag von x nicht für sinnvoll, da die verschiedenen zum Th_3P_4 -Typ gehörigen Substanzen untereinander viel enger verwandt sind als mit den jeweils zugeordneten Grenzfall-Strukturmodellen.

Das Valenzproblem bei Sm_3S_4

In der *Einleitung* hatten wir unter den Punkten (I) bis (IV) verschiedene Modellvorstellungen diskutiert, die bei einer Gemischtvalenzverbindung wie Sm_3S_4 ins Auge gefasst werden können. Die Modelle (I) und (II), deren wesentliches Merkmal eine statische Verteilung von Sm^{2+} - und Sm^{3+} -Ionen ist, lassen sich jedoch leicht ausschliessen. Die Ergebnisse einer bei Zimmertemperatur durchgeführten Mössbauer-Untersuchung (Eibschütz, Cohen, Buehler & Wernick, 1972) können nämlich nur gedeutet werden, wenn man einen hochfrequenten Austausch zwischen den verschiedenwertigen Kationen etwa im Sinne der dynamischen Modelle (III) oder (IV) annimmt. Natürlich kann die vorliegende Strukturuntersuchung diese Aussage nur

indirekt und mit geringem Gewicht absichern; wir wollen aber dennoch auf einen strukturellen Aspekt hinweisen, der ebenfalls gegen die Modelle (I) und (II) spricht. Bei Gültigkeit der letztgenannten Modelle würden nämlich vor allem für die Kationen relativ hohe Temperaturfaktoren vorgetäuscht, und höchstwahrscheinlich würden auch Form und Orientierung der Schwingungsellipsoide Anomalien aufweisen. Die Analyse der thermischen Schwingungen zeigt jedoch kleine Amplituden bei geringer Anisotropie, und sowohl Sm als auch S schwingen erwartungsgemäss am stärksten in diejenige Richtung, die jeweils den meisten Platz bietet (vgl. Fig. 1 und 2 in Verbindung mit Tabelle 3). So verläuft bei Sm die längste Hauptachse des Rotationsellipsoids parallel zu [100], bei S parallel zu [111]. Die Wurzeln r_i aus dem mittleren Amplitudenquadrat der thermischen Schwingung betragen für Sm: $r_1 = 0,1100$ (15), $r_2 = r_3 = 0,0953$ (10) Å und für S: $r_1 = 0,1176$ (26), $r_2 = r_3 = 0,1053$ (24) Å.

Eine definitive Entscheidung zwischen den dynamischen Modellen (III) und (IV) kann gegenwärtig für Sm_3S_4 noch nicht getroffen werden. Bis vor kurzem herrschte zwar in der Literatur die Auffassung vor, dass die Valenzverhältnisse im Sinne von Modell (III) dem gut untersuchten Fall von Eu_3S_4 entsprechen würden (Batlogg, Kaldis, Schlegel, von Schulthess & Wachter, 1976), jedoch stellten sich bei neueren physikalischen Messungen (Wachter, 1976; Vitins & Wachter, 1977) signifikante Unterschiede zwischen Sm_3S_4 und Eu_3S_4 heraus. Danach sprechen die an Sm_3S_4 beobachteten Effekte wohl eher für Modell (IV), rücken also Sm_3S_4 in enge Nachbarschaft zu Verbindungen mit homogen gemischter Valenz wie SmS

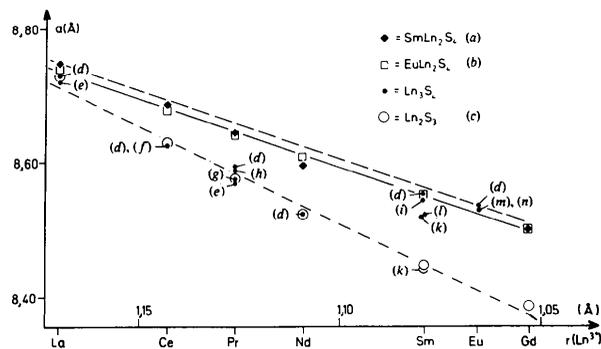


Fig. 6. Auftragung der Gitterkonstanten a von zum Th_3P_4 -Typ gehörigen Seltenerdsulfiden Ln_3S_4 , $\text{Ln}'\text{Ln}_2\text{S}_4$ oder Ln_2S_3 gegen den Ionenradius des Ln^{3+} -Ions bei Annahme der Koordinationszahl 8 (Shannon, 1976). Literaturverweise: (a) Vovan Tien & Khodadad (1969), (b) Lugscheider, Pink, Weber & Zinn (1970), (c) Vovan Tien & Khodadad (1968), (d) Picon & Flahaut (1956), (e) Dernier, Bucher & Longinotti (1975), (f) Zachariasen (1949), (g) Vovan Tien & Khodadad (1968), (h) Flahaut, Guittard, Patrie, Pardo, Golabi & Domange (1965), (i) Holtzberg & Frisch (1973), (k) Kaldis (1976), (l) diese Arbeit, (m) Davis, Bransky & Tallan (1970), (n) Eliseev, Sadovskaya & van Tyam (1974).

(Varma, 1976) oder SmB_6 (Etourneau, Mercurio & Hagenmuller, 1977). Im folgenden wollen wir nun zeigen, dass auch aus den kristallographischen Daten eine deutliche Differenzierung zwischen Eu_3S_4 und Sm_3S_4 hervorgeht, die in die gleiche Richtung weist. Die Möglichkeit zu einer solchen Analyse beruht letztlich auf der Tatsache, dass die effektiv wirksame Grösse eines Ln^{2+} -Ions sehr stark von der Elektronenkonfiguration abhängt (Varma, 1976). So verringert sich beispielsweise der Ionenradius des Sm^{2+} -Ions beim Übergang von der $4f^6$ - in die $4f^5 5d$ -Konfiguration um etwa 15%! Wie schon bei den kubisch kristallisierenden Verbindungen SmS und SmB_6 kann auch bei Sm_3S_4 anstelle der effektiv wirksamen Ionengrösse die Gitterkonstante a als empfindlicher Indikator für den Valenzzustand dienen; denn sie ist für den Th_3P_4 -Typ nach der Gleichung $a = 2,887d$ dem mittleren Kation-Anion-Abstand d direkt proportional. Unter der Voraussetzung, dass auch bei anderen Seltenerdsulfiden vom Th_3P_4 -Typ der einzige freie Ortsparameter dieser Strukturen etwa den für Sm_3S_4 ermittelten Wert $x = 0,0722$ annimmt, ist der spezielle Proportionalitätsfaktor 2,887 übertragbar, und es steht damit auch ohne Detailkenntnis der Strukturen ein ausgedehntes Vergleichsfeld für die Diskussion des Valenzproblems zur Verfügung. In Fig. 6 haben wir die Verhältnisse graphisch verdeutlicht. Man erkennt, dass sich die Gitterkonstanten der Seltenerdsulfide innerhalb enger Grenzen um zwei verschiedene Geraden gruppieren, und jede dieser Geraden ist offenbar für eine bestimmte Valenzsituation charakteristisch. Die strichpunktierte Gerade erfasst die metallischen Sulfide Ln_3S_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ und Nd) sowie die Sesquisulfide Ln_2S_3 (Valenzmodelle $[\text{Ln}^{3+}]_3[\text{S}^{2-}]_4[\text{e}^-]$ bzw. $[\text{Ln}^{3+}]_{2,67}[\square]_{0,33}[\text{S}^{2-}]_4$), während die durchgezogene Gerade für die Doppelsulfide EuLn_2S_4 einschliesslich Eu_3S_4 gilt (Valenzmodell $[\text{Eu}^{2+}][\text{Ln}^{3+}]_2[\text{S}^{2-}]_4$). Wenn nun die Valenzsituation des Sm in Sm_3S_4 und in den Doppelsulfiden der Reihe SmLn_2S_4 analog zu derjenigen des Eu wäre, so müssten die Gitterkonstanten der Sm -Verbindungen auf der gestrichelten Geraden knapp oberhalb der durchgezogenen Linie liegen. Man weiss nämlich aus dem kristalchemischen Vergleich der Dihalogenide des Sm und Eu , dass der Ionenradius von Sm^{2+} bei Vorliegen der $4f^6$ -Konfiguration um 0,01 bis 0,02 Å grösser als derjenige von Eu^{2+} ist. Gemäss Fig. 6 fällt die Gitterkonstante von SmLa_2S_4 tatsächlich auf die gestrichelte Gerade, und somit dürfte hier das Valenzmodell $[\text{Sm}^{2+}][\text{La}^{3+}]_2[\text{S}^{2-}]_4$ auch zutreffend sein; mit steigender Ordnungszahl des Ln^{3+} -Ions weichen aber die Gitterkonstanten von SmLn_2S_4 zunehmend stärker in Richtung kleinerer Werte ab, so dass eine erhebliche Schrumpfung des Sm^{2+} -Ions, ausgelöst durch eine stetig wachsende Beteiligung der $4f^5 5d$ -Konfiguration, angenommen werden muss. Es sei jedoch nicht verschwiegen, dass Abweichungen von der stöchio-

metrischen Zusammensetzung der Präparate ebenfalls zu kleineren Gitterkonstanten führen würden, und bei Sm_3S_4 wird in der Literatur auch auf diese naheliegende Deutung zurückgegriffen (Tikhonov, Smirnov, Panina & Demina, 1977). Wir sind aber zumindest bei dem von uns verwendeten Präparat sicher, dass die Formel Sm_3S_4 streng zutrifft, da einerseits genaue chemische Analysen vorliegen (Kaldis, 1976) und andererseits die Freigabe der Besetzungsparameter bei der Strukturverfeinerung keinen Hinweis auf einen Sm -Unterschuss erbracht hat. Aus der Lage der Gitterkonstanten von Sm_3S_4 in Fig. 6 (Punkt k bzw. l) kann daher abgelesen werden, dass offenbar nur rund zwei Drittel der formal vorhandenen Sm^{2+} -Ionen die Elektronenkonfiguration $4f^6$ haben. Verteilt man diesen Anteil im Sinne von Modell (IV) gleichmässig auf alle Sm -Atome der Struktur, so ergibt sich für den Valenzzustand des Sm der Wert +2,78.

Zum Schluss möchten wir betonen, dass die gegebene Interpretation nicht mehr als ein Denkanlass sein kann. Abgesehen davon, dass es noch keine allgemein akzeptierte physikalische Theorie zur angemessenen Beschreibung solcher Valenzverhältnisse gibt, lässt auch die experimentelle Seite manche Frage offen. Ungereimtheiten treten sogar schon bei einer kritischen Betrachtung von Fig. 6 auf. So passen weder die relativ hoch liegenden Messwerte (i) und (d) von Sm_3S_4 noch die Gitterkonstante von SmGd_2S_4 zu unseren Vorstellungen. Wir vermuten aber, dass schon kleine Mengen einer Verunreinigung den numerischen Wert der Zwischenvalenz des Sm erheblich verändern können. Konkrete Belege für diese Annahme stehen allerdings noch aus.

Herrn Priv.-Doz. Dr E. Kaldis von der ETH Zürich sind wir wegen der Überlassung eines sehr reinen Präparats von Sm_3S_4 zu besonderem Dank verpflichtet. Der Fonds der Chemischen Industrie förderte die vorliegende Arbeit durch Sachbeihilfen.

Literatur

- BAENZIGER, N. C., RUNDLE, R. E., SNOW, A. I. & WILSON, A. S. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 34–40.
 BÄRNIGHAUSEN, H. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, S3.
 BATLOGG, B., KALDIS, E., SCHLEGEL, A., VON SCHULTHESS, G. & WACHTER, P. (1976). *Solid State Commun.* **19**, 673–676.
 BATLOGG, B., KALDIS, E., SCHLEGEL, A. & WACHTER, P. (1976). *Phys. Rev. B*, **14**, 5503–5514.
 BOZORTH, R. M., HOLTZBERG, F. & METHFESSEL, S. (1965). *Phys. Rev. Lett.* **14**, 952–953.
 CARTER, F. L. (1965). *Rare Earth Research III*, S. 495–520. New York: Gordon & Breach.
 CARTER, F. L. (1972). *J. Solid State Chem.* **5**, 300–313.
 CARTER, F. L., MILLER, R. C. & RYAN, F. M. (1961). *Adv. Energy Convers.* **1**, 165–175.
 COX, W. L., STEINFINK, H. & BRADLEY, W. F. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 318–319.

- DAVIS, H. H., BRANSKY, I. & TALLAN, N. M. (1970). *J. Less-Common Met.* **22**, 193–199.
- DERNIER, P. D., BUCHER, E. & LONGINOTTI, L. D. (1975). *J. Solid State Chem.* **15**, 203–207.
- DUISENBERG, A. (1966). Programm zur Absorptionskorrektur. Labor voor Kristalchemie, Rijksuniversiteit te Utrecht, Niederlande.
- DWIGHT, A. E. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1579–1581.
- EIBSCHÜTZ, M., COHEN, R. L., BUEHLER, E. & WERNICK, J. H. (1972). *Phys. Rev. B*, **6**, 18–23.
- ELISEEV, A. A., SADOVSKAYA, O. A. & VAN TYAM, N. (1974). *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **10**, 2134–2139; Engl. Trans.: *Inorg. Mater.* (1974). **10**, 1832–1836.
- ESCORNE, M., GHAZALI, A., LEROUX HUGON, P. & SMIRNOV, I. A. (1976). *Phys. Lett. A*, **56**, 475–476.
- ETOURNEAU, J., MERCURIO, J.-P. & HAGENMULLER, P. (1977). *Boron and Refractory Borides*, S. 115–138. Berlin: Springer.
- FLAHAUT, J., GUITTARD, M., PATRIE, M., PARDO, M. P., GOLABI, S. M. & DOMANGE, L. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 14–19.
- GANDOLFI, G. (1967). *Acta Mineral. Petrogr.* **13**, 67–74.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- HELLNER, E. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 703–712.
- HOLTZBERG, F. & FRISCH, M. A. (1973). *Rev. Chim. Minér.* **10**, 355–361.
- HOLTZBERG, F. & METHFESSEL, S. (1966). *J. Appl. Phys.* **37**, 1433–1435.
- HOLTZBERG, F., OKAYA, Y. & STEMPLE, N. (1965). Am. Crystallogr. Assoc. Meet., Gatlinburg, Tennessee. Abstr. p. 46.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, Table 2.2.A and 2.3.1. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1971). *ORTEP II*. Report ORNL-3794, revidierte Fassung. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KALDIS, E. (1976). Privatmitteilung. Laboratorium für Festkörperphysik der ETH Zürich, Schweiz.
- KRIPYAKEVICH, P. I. (1962). *Kristallografiya*, **7**, 686–689; Engl. Trans.: *Sov. Phys. Crystallogr.* (1963). **7**, 556–558.
- LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–665.
- LUGSCHEIDER, W., PINK, H., WEBER, K. & ZINN, W. (1970). *Z. Angew. Phys.* **30**, 36–41.
- MASSENET, O., COEY, J. M. D. & HOLTZBERG, F. (1976). *J. Phys. (Paris) Colloq.* **37**, C 4-297–C 4-299.
- MEISEL, K. (1939). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **240**, 300–312.
- NELSON, J. B. & RILEY, D. P. (1945). *Proc. Phys. Soc. London*, **57**, 160–177.
- O'KEEFFE, M. & ANDERSSON, S. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 914–923.
- PAULING, L. (1968). *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Auflage, S. 479. Weinheim/Bergstrasse: Verlag Chemie.
- PEARSON, W. B. (1972). *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, S. 772. New York: John Wiley.
- PICON, M. & FLAHAUT, J. (1956). *C. R. Acad. Sci.* **243**, 2074–2076.
- SCHUBERT, K. (1964). *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*, S. 149 und S. 326. Berlin: Springer.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- SIMON, A. (1970). *J. Appl. Cryst.* **3**, 11–18.
- SLEIGHT, A. W. & PREWITT, C. T. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 2282–2288.
- STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. C. (1970). XRAY system. Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- TIKHONOV, V. V., SMIRNOV, I. A., PANINA, L. K. & DEMINA, M. A. (1977). *Sov. Phys. Solid State*, **19**, 175.
- VARMA, C. M. (1976). *Rev. Mod. Phys.* **48**, 219–238.
- VIRKAR, A. V., SINGH, P. P. & RAMAN, A. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 353–356.
- VITINS, J. & WACHTER, P. (1977). *Physica (Utrecht) B/C*, **89**, 234–237.
- VOVAN TIEN & KHODADAD, P. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* S. 1859–1863.
- VOVAN TIEN & KHODADAD, P. (1969). *Bull. Soc. Chim. Fr.* S. 30–39.
- WACHTER, P. (1976). *Phys. Lett. A*, **58**, 484–486.
- WELLS, A. F. (1975). *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Auflage, S. 74–76 und S. 94–95. Oxford: Clarendon Press.
- ZACHARIASEN, W. H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 57–60.
- ZACHARIASEN, W. H. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 17–19.
- ZACHARIASEN, W. H. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 714–716.