

- KING, H. E. JR (1979). PhD Thesis, State Univ. of New York at Stony Brook.
- KING, H. E. JR & FINGER, L. W. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**, 374–378.
- KING, H. E. JR & PREWITT, C. T. (1980). *Rev. Sci. Instrum.* **51**, 1037–1039.
- KING, H. E. JR, VIRGO, D. & MAO, H. K. (1978). *Carnegie Inst. Washington Yearb.* **77**, 830–835.
- KULLERUD, G., BELL, P. M. & ENGLAND, J. L. (1965). *Carnegie Inst. Washington Yearb.* **64**, 197–199.
- MERRILL, L. & BASSETT, W. A. (1974). *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 290–294.
- NAVROTSKY, A. (1980). *Geophys. Res. Lett.* **7**, 709–711.
- PICHULO, R. O. (1978). PhD Thesis, Columbia Univ.
- PICHULO, R. O., WEAVER, J. S. & TAKAHASHI, T. (1976). *Meteoritics*, **11**, 351 (abstract).
- PIERMARINI, G. J., BLOCK, S. & BARNETT, J. D. (1973). *J. Appl. Phys.* **44**, 5377–5382.
- PIERMARINI, G. J., BLOCK, S., BARNETT, J. D. & FORMAN, R. A. (1975). *J. Appl. Phys.* **46**, 2774–2780.
- PRINCE, E. & NICHOLSON, W. L. (1978). *Am. Crystallogr. Assoc. Program and Abstracts*, **6**, 37 (abstract).
- PUTNIS, A. (1974). *Science*, 439–440.
- RAJAMANI, V. & PREWITT, C. T. (1974). *Can. Mineral.* **2**, 253–257.
- ROBIE, R. A. & WALDBAUM, D. R. (1968). *Geol. Surv. Bull.* **1259**. Washington: US Printing Office.
- ROBINSON, K., GIBBS, G. V. & RIBBE, P. H. (1971). *Science*, **172**, 567–570.
- SELTE, K. & KJEKSHUS, A. (1973a). *Acta Chem. Scand.* **27**, 1448–1449.
- SELTE, K. & KJEKSHUS, A. (1973b). *Acta Chem. Scand.* **27**, 3195–3206.
- SHAW, G. H. (1978). *J. Geophys. Res.* **83**, 3519–3523.
- SPARKS, J., MEAD, W. & KOMOTO, T. (1962). *J. Phys. Soc. Jpn.* **17** (Suppl. B1), 249–252.
- TAYLOR, L. A. (1970). *Carnegie Inst. Washington Yearb.* **68**, 259–270.
- TAYLOR, L. A. & MAO, H. K. (1970). *Science*, **170**, 850–851.
- TICHÝ, K. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 295–296.
- USSELMAN, T. M. (1975). *Am. J. Sci.* **275**, 278–290.
- VISSER, J. W. (1969). *J. Appl. Cryst.* **3**, 89–95.
- VORONOV, F. F., VERESHCHAGIN, L. F. & GONCHAROVA, V. A. (1960). *Sov. Phys. Dokl.* **135**, 1280–1283.
- WILSON, R. H. & KASPER, J. S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 95–101.
- WOLFE, P. M. DE (1957). *Acta Cryst.* **10**, 590–599.
- YUND, R. A. & HALL, H. T. (1968). *Mater. Res. Bull.* **3**, 779–784.
- YUND, R. A. & HALL, H. T. (1969). *Econ. Geol.* **64**, 420–423.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1887–1890

Structure du Tétrathiophosphate de Lithium

PAR RENÉ MERCIER, JEAN-PIERRE MALUGANI, BERNARD FAHYS ET GUY ROBERT

Laboratoire d'Electrochimie des Solides, ERA 810, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon CEDEX, France

ET JACQUES DOUGLADE

Laboratoire de Chimie Physique, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon CEDEX, France

(Reçu le 12 octobre 1981, accepté le 5 février 1982)

Abstract

Li_3PS_4 crystallizes in the orthorhombic system, space group $Pnma$, with $a = 13.066$ (3), $b = 8.015$ (2), $c = 6.101$ (2) Å, $V = 639$ Å³, $Z = 4$, $d_m = 1.85$, $d_x = 1.87$ Mg m⁻³. With Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 1.5$ mm⁻¹), the structure was refined to $R = 0.046$ with 255 independent reflexions ($\theta < 30^\circ$). Tetrahedral PS_4^{3-} anions (mean P–S length 2.050 Å) are centered on mirror planes; three kinds of Li^+ ions are revealed in the asymmetric unit: $\text{Li}(1)$ in a fully filled site (tetrahedral coordination: $\text{Li}\cdots\text{S} \simeq 2.46$ Å); and $\text{Li}(2)$ and $\text{Li}(3)$ with occupancy factors of 0.7 and 0.3

respectively, so that diffusion of Li^+ through $\text{Li}(2)\text{--Li}(3)\text{--Li}(2)$ tunnels with a 2.52 Å jump between vicinal sites could be expected.

Introduction

Le système $(\text{Li}_2\text{S})_x\text{--}(\text{P}_2\text{S}_5)_{1-x}$ permet d'obtenir des verres dans un domaine de concentrations ($0.60 < x < 0.72$) qui présentent une conductivité ionique par les ions Li^+ particulièrement remarquable (Mercier, Malugani, Fahys & Robert, 1981). Ainsi les verres de formulation $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ($x = 0.667$) possèdent-ils une

conductivité ionique de $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 298 K (Malugani, Robert & Mercier, 1980). L'addition à ces verres d'iodure de lithium permet l'utilisation de ceux-ci comme matériaux d'électrolytes dans des micro-générateurs électrochimiques (Duchange, Malugani & Robert, 1981). La compréhension des mécanismes de conduction repose essentiellement sur le type de structure et sur la possibilité qu'ont les cations d'occuper des sites avec un faible taux d'occupation; c'est ainsi que dans des verres dopés à AgI, nous avons pu mettre en évidence par spectrométrie Raman l'existence d'îlots de type αAgI dans les verres conducteurs (Malugani *et al.*, 1980).

L'approche des mécanismes de conduction dans les verres au lithium nécessite de connaître la structure locale (nature des entités ou des édifices ioniques) que nous étudions par spectrométrie Raman mais aussi des composés cristallisés susceptibles de se former par dévitrification des verres; la connaissance de la structure de ceux-ci pourra permettre par comparaisons des spectres de vibration de remonter en particulier au type de coordinence des ions Li^+ dans les verres. Ce composé Li_3PS_4 a été obtenu au cours de ces synthèses; à notre connaissance, aucune structure de thiophosphate de lithium n'est connue et seuls deux composés identifiés par leurs spectres de diffraction X sur poudres ($\text{Li}_8\text{P}_2\text{S}_9$ et Li_7PS_6) ont été cités dans la littérature (Brice, 1976).

Conditions expérimentales

Ce composé original est obtenu par mélange des poudres Li_2S et P_2S_5 en proportions molaires 3/1 dans une boîte à gants soigneusement deshydratée (<2 p.p.m.) et désoxygénée (<2 p.p.m.). Ce mélange est placé dans un tube de silice scellé sous vide et qui est porté à 1223 K pendant 1 h. Après homogénéisation du liquide on refroidit lentement le tube jusqu'à observer une cristallisation (vers 773 K); on maintient le tube à cette température pendant 48 h et on refroidit lentement ensuite jusqu'à 293 K.

Des spectres X d'échantillons polycristallins révèlent la présence d'une phase inconnue dans les fichiers ASTM. L'examen de ces substrats permet d'isoler en boîte à gants des cristaux pouvant atteindre 0,3 mm de dimensions. Les spectres X obtenus sur ces cristaux placés dans des tubes de Lindemann scellés permettent de les identifier avec la poudre et de proposer une maille orthorhombique (chambres de Buerger et de Weissenberg). Les résultats de microanalyse sont proches de la formulation Li_3PS_4 . La densité ($1,85 \pm 0,03 \text{ Mg m}^{-3}$) mesurée par pycnométrie dans du *n*-tétradécane correspond à la présence de quatre unités formulaires Li_3PS_4 par maille.

Détermination de la structure

Un petit cristal (dimensions voisines de 0,15 mm) a été placé sur la tête goniométrique de diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 du Centre de Diffractométrie Automatique de Lyon I. La radiation utilisée est celle émise ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) par un tube à anticathode de molybdène avec une lame de graphite comme monochromateur. L'affinement des paramètres de la maille (*Abstract*) a été réalisé à partir des coordonnées angulaires de 25 réflexions, le spectre de poudre ayant ainsi été indexé.* L'enregistrement des intensités a été effectué par un défilement $\omega-2\theta$ dans un octant de l'espace réciproque ($\theta < 30^\circ$; $h, k, l > 0$) avec contrôle toutes les heures, de l'intensité de la réflexion 022 comme référence.

Sur 960 réflexions appréhendées par le diffractomètre, seules 225 réflexions indépendantes ont été retenues pour la détermination de la structure car elles satisfont au test $I > 2,5\sigma(I)$. L'absorption très faible a été négligée ($\mu R = 0,12$) et seules les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées.

Les conditions de présence des réflexions ($0kl$, $k + l = 2n$ et $hk0$, $h = 2n$) permettent de retenir les groupes d'espace $Pnma$ et $Pn2_1a$. L'examen de la synthèse de Patterson permet très aisément de montrer l'existence de plans miroirs du groupe centrosymétrique $Pnma (D_{2h})$ ainsi que la localisation sur ces plans des atomes P, S(2) et S(3), l'atome S(1) étant hors du plan. L'affinement des coordonnées de ces quatre atomes affectés d'un coefficient d'agitation isotrope permet d'obtenir une valeur de 0,084 pour le facteur d'accord $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$.

Ce résultat confirme le choix fait pour le groupe spatial. Après affinement des coefficients d'agitation anisotrope ($R = 0,072$), une synthèse de Fourier différence laisse apparaître trois sites: (1), (2) et (3) avec des densités électroniques respectives de 1,20; 0,92 et 0,72 e \AA^{-3} . Le site (1) est général alors que les sites (2) et (3) sont particuliers (multiplicité quatre). L'occupation totale de ces trois sites correspond à quatre atomes Li au lieu de trois. Nous avons choisi de faire des affinements sur l'ensemble de ces trois sites en libérant les taux d'occupation. Le site (1) est totalement occupé alors que les ions Li^+ se répartissent sur les sites (2) et (3). L'affinement final des coordonnées et des facteurs d'agitation isotrope des ions Li^+ et des taux d'occupation des sites (2) et (3) abaisse l'indice résiduel à la valeur de 0,046* le nombre total des paramètres

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope ainsi que l'indexation du diagramme de diffraction X sur poudre ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36780: 4 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. *Coordonnées relatives* ($\times 10^4$, pour $\text{Li} \times 10^3$) *et facteurs d'agitation thermique équivalents* (\AA^2) *dans* Li_3PS_4

$B_{\text{eq}} = 8\pi^2 U_{\text{eq}}$ avec $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$. Les facteurs d'agitation des ions Li^+ sont les facteurs d'agitation isotrope.

	x	y	z	B_{eq}	Site	Taux d'occupation
S(1)	1532 (3)	367 (5)	2784 (6)	2,80 (2)	8(d)	1
S(2)	-624 (4)	$\frac{1}{4}$	2674 (9)	2,40 (2)	4(c)	1
S(3)	1012 (5)	$\frac{1}{4}$	-1758 (8)	2,88 (2)	4(c)	1
P	874 (4)	$\frac{1}{4}$	1576 (8)	2,33 (2)	4(c)	1
Li(1)	332 (2)	33 (5)	386 (5)	5,6 (7)	8(d)	1
Li(2)	0	0	$\frac{1}{2}$	8,0 (2,1)	4(b)	0,68 (12)
Li(3)	-74 (11)	$\frac{1}{4}$	-306 (29)	4,2 (5,5)	4(c)	0,28 (12)

affinés étant de 38. Le nombre d'ions Li^+ est ainsi de 2,96 par unité asymétrique ce qui n'est pas significativement différent de la valeur théorique de 3 compte tenu des écarts types sur les taux d'occupation. Les différents paramètres relatifs à l'ensemble des atomes figurent dans le Tableau 1. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux de Li^+ , P, S extraits des tables de Cromer & Mann (1968) avec les coefficients de diffusion anormale de Cromer & Liberman (1970). Le programme *SHELX* (Sheldrick, 1978) a été utilisé pour les synthèses de Patterson et Fourier ainsi que pour l'affinement des paramètres.

Description de la structure

La projection de la structure sur le plan (001) apparaît sur la Fig. 1. Les ions PS_4^{3-} sont isolés, les cations Li^+ étant liés aux atomes de soufre de plusieurs groupes PS_4 contribuant ainsi à la stabilité de la structure.

Tétraèdre PS_4

Chaque groupe PS_4 a une symétrie C_{3v} , les plans miroirs contenant les atomes P, S(2) et S(3). Les quatre

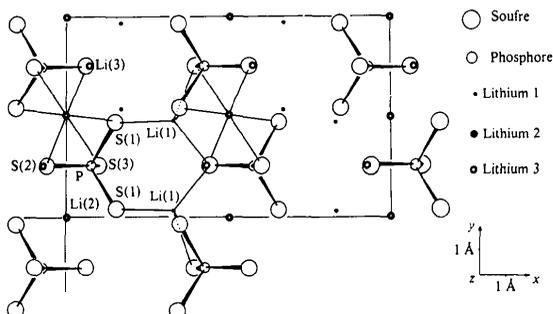


Fig. 1. Projection orthogonale de la structure sur le plan (001). Les tétraèdres PS_4 sont situés sur des plans de symétrie ($y = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$). Le tétraèdre de coordination $\text{Li}(1)\text{S}_4$ et l'octaèdre $\text{Li}(2)\text{S}_6$ sont représentés. L'environnement de l'ion $\text{Li}(3)$ n'est pas dessiné pour ne pas compliquer cette représentation.

liaisons P-S ont des longueurs très voisines puisque comprises entre 2,042 (7) et 2,068 (8) Å. La déformation par rapport à un tétraèdre parfait est faible puisque les angles sont compris entre 106,3 (2) et 114,0 (4)°. Ce tétraèdre est donc plus régulier que celui observé dans K_3PS_4 (P-S compris entre 2,02 et 2,08 Å) (Schäfer, Schäfer & Weiss, 1965) et dans CrPS_4 [entre 2,033 (2) et 2,080 (2) Å] (Toffoli, Khodadad & Rodier, 1977a).

La longueur moyenne des liaisons P-S (2,05 Å) peut être comparée à la liaison P-S...M [2,036 (6) Å] dans un dithiophosphate $\text{S}=\text{PS}(\text{OR})_2$ (Mercier, Douglade & Viard, 1981) alors que la liaison terminale P=S est plus forte [1,935 (7) Å]. Il est intéressant de considérer les longueurs P-S de ponts P-S-P [2,125 (3) Å] et les longueurs P-S (2,03 Å) des groupes PS_3 dans $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ (Toffoli, Khodadad & Rodier, 1977b). Dans les ions $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ formés par deux groupes PS_3 liés par une liaison P-P, cette longueur P-S est légèrement plus courte [2,032 (2) Å dans $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$] (Mercier, Malugani, Fahys, Robert & Douglade, 1982). Les spectres Raman de Li_3PS_4 et $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ (ou Li_2PS_3) sont bien différenciés [$\nu_3(\text{PS}_4)$ à 418 cm^{-1} et $\nu_3(\text{PS}_3)$ à 382 cm^{-1}]. L'effet de cation sur ce mode ν_3 de PS_4^{3-} est peu sensible puisque dans Na_3PS_4 , ce mode est abaissé à 413 cm^{-1} (Leroy, Kaufmann, Muller & Roesky, 1968).

Tableau 2. *Distances interatomiques* (Å) *et angles de liaison* (°)

Anion PS_4^{3-}			
P-S(1)	2,051 (4)	S(1)-P-S(1')	113,0 (2)
P-S(1')	2,051 (4)	S(1)-P-S(2) (2×)	106,3 (2)
P-S(2)	2,068 (8)	S(1)-P-S(3) (2×)	108,7 (2)
P-S(3)	2,042 (7)	S(1)-P-S(3)	114,0 (4)
Moyenne	2,053		
Environnement de l'ion $\text{Li}^+(1)$			
Li(1)-S(1)	2,43 (3)	S(1)-Li(1)-S(1 ⁱⁱ)	110 (1)
Li(1)-S(1 ⁱⁱ)	2,47 (3)	S(1)-Li(1)-S(2 ⁱⁱⁱ)	116 (1)
Li(1)-S(2 ⁱⁱⁱ)	2,41 (4)	S(1)-Li(1)-S(3 ^{iv})	108 (1)
Li(1)-S(3 ^{iv})	2,46 (4)	S(1 ⁱⁱ)-Li(1)-S(2 ⁱⁱⁱ)	120 (1)
		S(1 ⁱⁱ)-Li(1)-S(3 ^{iv})	85 (1)
		S(2 ⁱⁱⁱ)-Li(1)-S(3 ^{iv})	114 (1)
Environnement de l'ion $\text{Li}^+(2)$			
(2×) Li(2)-S(1)	2,433 (4)	S(1)-Li(2)-S(2)	82,0 (1) et 98,0 (1)
(2×) Li(2)-S(2)	2,587 (3)	S(1)-Li(2)-S(3 ^{iv})	85,7 (1) et 94,3 (1)
(2×) Li(2)-S(3 ^{iv})	3,111 (4)	S(2)-Li(2)-S(3 ^{iv})	89,1 (1) et 90,9 (1)
Environnement de l'ion $\text{Li}^+(3)$			
Li(3)-S(1)	2,53 (14)	S(1)-Li(3)-S(1')	131 (5)
Li(3)-S(1')	2,53 (14)	S(1)-Li(3)-S(2) (2×)	95 (5)
Li(3)-S(2)	2,60 (17)	S(1)-Li(3)-S(3) (2×)	111 (5)
Li(3)-S(3)	2,42 (15)	S(2)-Li(3)-S(3)	106 (5)
Li(1)...Li(1')	3,47 (8)	Li(1)...Li(2')	3,23 (5)
Li(1)...Li(3 ⁱⁱⁱ)	3,33 (13)	Li(3)...Li(2')	2,52 (10)

Code de symétrie: (i) $x, \frac{1}{2} - y, z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z$; (iii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$; (iv) $x, y, z + 1$; (v) $\frac{1}{2} - x, -y, z - \frac{1}{2}$.

Environnement des ions Li⁺

L'ion Li⁺(1) est tétracoordiné (Tableau 2, Fig. 1) à des atomes de soufre de trois groupes PS₄. Les distances Li-S s'écartent peu de la valeur moyenne de 2,45 Å. Cette coordination tétraédrique se rencontre dans Li₂S (Zintl, Harder & Dauth, 1934) avec un tétraèdre parfait (Li-S = 2,48 Å).

L'ion Li⁺(3) est également tétracoordiné (Tableau 2) avec des distances voisines du précédent; l'originalité de ce site est son faible taux d'occupation de 0,28 (12).

L'ion Li⁺(2) situé sur un centre d'inversion possède une coordinence de six (Tableau 2); on peut décrire LiS₆ comme un octaèdre très étiré suivant un axe (deux liaisons axiales faibles à 3,11 Å) et quatre liaisons équatoriales fortes (2,43 et 2,59 Å). La coordination octaédrique LiS₆ est rencontrée en particulier dans Li₄P₂S₆ (Mercier *et al.*, 1982) [six liaisons Li-S égales à 2,630 (2) Å] et dans Li_xTiS₂ (Li-S = 2,56 Å) (Bichon, Danot & Rouxel, 1973). L'occupation de ce site (taux de 0,68) est vérifiée par les considérations sur la compacité de cette structure.

Discussion

Dans l'hypothèse d'un empilement compact d'anions S²⁻ avec l'occupation des lacunes par P et Li, le volume moyen occupé dans Li₃PS₄ est de 39,9 Å³. Ce volume est supérieur à celui calculé dans Li₄P₂S₆ (35 Å³) avec des ions Li⁺ dans des lacunes octaédriques mais très inférieur à celui existant dans Li₂S (46,8 Å³) où les ions Li⁺ sont dans des lacunes tétraédriques. L'explication que nous donnons de ces grosses variations est que dans Li₄P₂S₆ l'empilement est compact avec un rayon de sphère moyen de 1,84 Å égal à celui du rayon ionique de S²⁻ (Shannon & Prewitt, 1969); l'occupation de sites octaédriques par Li⁺ ($r \approx 0,63$ Å) ne dilate donc pas l'octaèdre. Dans Li₂S, les ions Li⁺ en sites tétraédriques dilatent le tétraèdre LiS₄, les ions S²⁻ n'étant plus en contact. Dans ce composé Li₃PS₄, cette valeur moyenne de 39,9 Å³ entre ces deux cas limites implique que les ions Li⁺ occupent des sites octaédriques et tétraédriques.

L'occupation partielle des sites (2) et (3) par les ions Li⁺ suggère l'éventualité de sauts d'ions Li⁺ d'un site (2) à un site (3) voisin vacant ou inversement. La distance

entre ces sites, sans être très faible (2,52 Å), rend plausible une telle hypothèse d'autant qu'il existe des chaînes infinies Li(3)···Li(2)···Li(3)···Li(2) dont les maillons sont équivalents et s'enroulant autour d'axes hélicoïdaux parallèles à [100]. Dans une telle hypothèse, une conductivité ionique peut être attendue.

Des mesures de conductivité électrique sont actuellement en cours au laboratoire pour étayer ou non cette hypothèse.

De nouvelles études par diffraction de neutrons et par la méthode X-N seraient nécessaires pour préciser la distribution électronique dans cette structure.

Références

- BICHON, J., DANOT, M. & ROUXEL, J. (1973). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **276**, 1283-1286.
- BRICE, J. F. (1976). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **283**, 581-583.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891-1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321-324.
- DUCHANGE, J. P., MALUGANI, J. P. & ROBERT, G. (1981). *Microtechniques*, pp. 52-53.
- LEROY, J. F., KAUFMANN, G., MULLER, A. & ROESKY, H. W. (1968). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **267**, 563-565.
- MALUGANI, J. P., ROBERT, G. & MERCIER, R. (1980). *Mater. Res. Bull.* **15**, 715-720.
- MERCIER, R., DOUGLADE, D. & VIARD, B. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 949-951.
- MERCIER, R., MALUGANI, J. P., FAHYS, B. & ROBERT, G. (1981). International Conference of Fast Ionic Transport in Solids, 18-22 mai, Gatlinburg, USA.
- MERCIER, R., MALUGANI, J. P., FAHYS, B., ROBERT, G. & DOUGLADE, D. (1982). *J. Solid State Chem.* Soumis.
- SCHÄFER, H., SCHÄFER, G. & WEISS, A. (1965). *Z. Naturforsch.* **20**, 811-812.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925-946.
- SHELDRIK, G. M. (1978). *SHELX*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1977a). *Acta Cryst.* **B33**, 285-287.
- TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1977b). *Acta Cryst.* **B33**, 1492-1494.
- ZINTL, E., HARDER, A. & DAUTH, B. (1934). *Z. Elektrochem.* **40**, 588-593.