

- [1] a) M. W. Rathke, R. Kow, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6854–6855; b) M. P. Cooke, Jr., R. K. Widener, *ibid.* **1987**, *109*, 931–933.  
 [2] a) M. V. Garad, J. W. Wilson, *J. Chem. Res. (S)* **1982**, 132–133; b) D. S. Matteson, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3196–3197; c) B. Ederer, *Dissertation*, Universität München, **1991**.  
 [3] a) H. Nöth, M. Thomann, M. Wagner, *Chem. Commun.*, im Druck; b) G. Herberich, B. Heßner, M. Hostalek, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 637–638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 642–643; c) M. Pilz, J. Allwohn, P. Willershausen, W. Massa, A. Berndt, *ibid.* **1990**, *102*, 1085–1087 bzw. **1990**, *29*, 1030.  
 [4] H. Nöth, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1963–1972.  
 [5] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR-Spectrosc.* **1985**, *16*.  
 [6] Kristallstrukturanalyse von  $3b \cdot 0.5CH_2Cl_2$ : triklin,  $a = 11.959(5)$ ,  $b = 14.955(5)$ ,  $c = 18.250(6)$  Å,  $\alpha = 94.05(3)$ ,  $\beta = 106.94(3)$ ,  $\gamma = 100.73(3)^\circ$ ,  $V = 3041(2)$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Int. Tab. Nr. 2),  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.375$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 9.54$  cm<sup>-1</sup>, MoK $\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Messungen bei 20 °C, Kristallgröße:  $0.44 \times 0.2 \times 0.15$  mm. Scanbreite/Untergrund:  $1.8/0.5$ ,  $2\theta$ -Bereich:  $3-49^\circ$  in  $h, \pm k, \pm l$ , 9567 unabhängige Reflexe, davon 7628 mit  $F \geq 3\sigma(F_o)$ , empirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scans), Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL-Programmsystem). Verfeinerung von 881 Variablen,  $R = 0.0524$ ,  $R_w = 0.0647$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56670, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [7] a) D. Loderer, *Dissertation*, Universität München, **1990**; b) M. Wagner, *Dissertation*, Universität München, **1992**.  
 [8] A. Krämer, J.-K. Uhm, S. E. Garner, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1019–1021.  
 [9] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2589–2594.

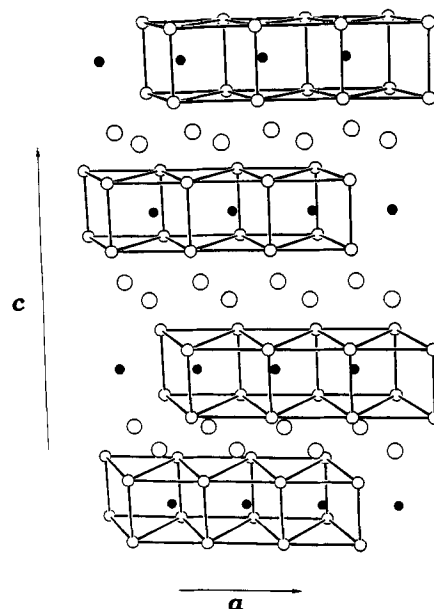


Abb. 1. Schematische Darstellung der Struktur von  $NaNbO_2$ . Die Schichtstruktur besteht aus einer hexagonalen Anordnung von Niobatomen (gefüllte Kreise), die von hexagonalen Anordnungen von Sauerstoffatomen (kleine leere Kreise) sandwichartig umgeben sind. Die Natriumatome (große leere Kreise) befinden sich auf Oktaederplätzen zwischen den Sauerstoff-Niob-Sauerstoff-Schichten.

## Supraleitung und Phasentrennung in $Na_xNbO_2$ ( $x < 1$ )\*\*

Von Maria A. Rzeznik, Margret J. Geselbracht, Mark S. Thompson und Angelica M. Stacy\*

Die Supraleiter mit den höchsten bekannten Sprungtemperaturen  $T_c$  sind Kupferoxide mit starker kovalenter Bindung zwischen den Kupfer- und Sauerstoffatomen innerhalb von Schichten und ohne Kupfer-Sauerstoff-Bindungen zwischen diesen Schichten. Das Vorherrschen von Schichtstrukturen bei den Kupferoxid-Supraleitern bewog uns, nach weiteren oxidischen Supraleitern mit anisotropen Strukturen zu suchen. Wir berichteten kürzlich, daß die aus Schichten aufgebaute Phase  $Li_xNbO_2$  ( $x \approx 0.5$ ) unterhalb 5.5 K Supraleitung zeigt<sup>[1]</sup>. Diese Phase hat eine hexagonale Struktur, die sich analog zu der von  $MoS_2$  aus  $(NbO_2)_n^{n-}$ -Schichten von kantenverknüpften trigonalen  $NbO_6$ -Prismen zusammensetzt; die Lithiumatome besetzen einen Teil der Oktaederlücken zwischen den Schichten<sup>[2]</sup>.  $NaNbO_2$ <sup>[3]</sup> ist isostrukturell zu  $LiNbO_2$  (Abb. 1). Wir fanden nun, daß  $Na_xNbO_2$  ein Supraleiter ist und daß der Natriumgehalt dieses Niobats nicht kontinuierlich verändert werden kann.

Natriumarme Proben von  $Na_xNbO_2$  wurden durch partielle Desintercalation von  $NaNbO_2$  hergestellt. Reines  $NaNbO_2$  erhielten wir aus Natriummetall und  $NbO_2$  im Verhältnis 1:1 in einer geschlossenen Tantalampulle. Danach

wurden Produkte der Sollzusammensetzung  $Na_{0.90}NbO_2$ ,  $Na_{0.80}NbO_2$ ,  $Na_{0.70}NbO_2$  und  $Na_{0.65}NbO_2$  durch Reaktion von  $NaNbO_2$  mit  $I_2$  in Acetonitril bei 298 K dargestellt. Wie in Tabelle 1 gezeigt, ergaben Analysen des Na:Nb-Verhältnisses der Produkte durch Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung (AES-ICP) Werte für  $x$ , die maximal um 10 % von den Sollwerten abwichen.

Tabelle 1. Zusammensetzung und Gitterkonstanten [Å] von  $Na_xNbO_2$ .

Probe	Zusammensetzung [a]	Phase I		Phase II	
		a	c	a	c
$NaNbO_2$	$Na_{1.1}NbO_2$	2.949(2)	11.556(2)	—	—
$Na_{0.90}NbO_2$	$Na_{0.92}NbO_2$	2.949(2)	11.657(4)	—	—
$Na_{0.80}NbO_2$	$Na_{0.82}NbO_2$	2.949(3)	11.666(3)	2.939(3)	12.005(5)
$Na_{0.70}NbO_2$	$Na_{0.68}NbO_2$	2.947(3)	11.699(2)	2.935(3)	11.964(2)
$Na_{0.65}NbO_2$	$Na_{0.60}NbO_2$	2.946(3)	11.685(5)	2.932(2)	11.984(1)

[a] Durch AES-ICP ermittelt.

Die Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme<sup>[4]</sup> deuten auf eine zu  $NaNbO_2$  isostrukturelle Phase, die in allen natriumärmeren Produkten vorhanden ist; wir bezeichnen diese im folgenden als Phase I. Wie Tabelle 1 zu entnehmen, ist die für Phase I erhaltene Gitterkonstante  $a$  identisch mit der von  $NaNbO_2$ , aber  $c$  ist um ungefähr 0.1 Å größer. In Proben mit  $x < 0.9$  tritt eine zweite Phase auf, woraus wir schließen, daß die Zusammensetzung  $Na_{0.9}NbO_2$  auf einer Phasengrenze liegt.

Eine zweite Phase mit verwandter Struktur wird, wie Abbildung 2 zeigt, bei Proben mit  $x < 0.9$  beobachtet; wir bezeichnen sie als Phase II. Die neuen Reflexe können mit denselben hexagonalen Indices indiziert werden wie die entsprechenden Reflexe im Beugungsdiagramm von Phase I. Legt man diese Zuordnung von Millerschen Indices zugrunde, so ist, wie in Tabelle 1 gezeigt, die Gitterkonstante  $a$  von Phase II 0.01 Å kleiner als die von  $NaNbO_2$ , und  $c$  ist um ca. 0.4 Å größer.

\* Prof. Dr. A. M. Stacy, M. A. Rzeznik, Dr. M. J. Geselbracht  
 Department of Chemistry  
 University of California, Berkeley, CA 94720 (USA)  
 Dr. M. S. Thompson  
 Raychem Corporation, Menlo Park, CA 94025 (USA)

\*\* Diese Arbeit wurde vom Electric Power and Research Institute (Vertrag RP8009-19), vom Direktor des Office of Basic Energy Research, des Office of Basic Energy Sciences der Materials Science Division of the United States Department of Energy (Vertrag DE-AC03-76SF0009) sowie von Raychem gefördert. A.M.S. dankt der Alfred P. Sloan und der Camille und Henry Dreyfus Foundation für ihre Unterstützung.

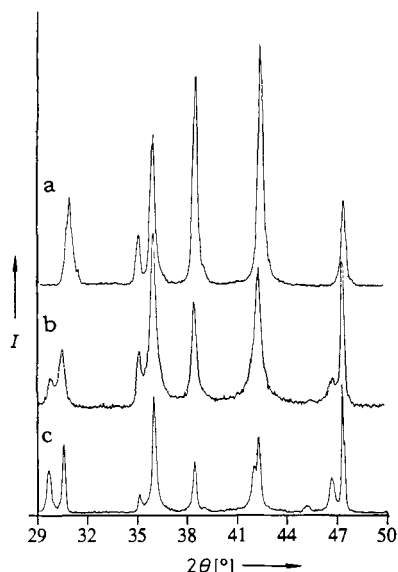


Abb. 2. Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme von a)  $\text{NaNbO}_2$ , b)  $\text{Na}_{0.80}\text{NbO}_2$  und c)  $\text{Na}_{0.65}\text{NbO}_2$ . Die beiden letztgenannten Proben enthalten sowohl eine zu  $\text{NaNbO}_2$  isostrukturelle als auch eine zusätzliche zweite Phase mit einer verwandten hexagonalen Struktur. Die Intensitäten der zu der zweiten Phase gehörenden Peaks nehmen mit abnehmendem Natriumgehalt zu.  $I$  = Intensität in beliebigen Einheiten.

Die Intensitäten der zu Phase II gehörenden Reflexe nehmen mit abnehmendem  $x$  relativ zu denen der Phase I zu. Wir folgern daher, daß der Anteil an Phase II mit abnehmendem Natriumgehalt wächst und daß Phase II verglichen mit Phase I natriumarm ist. Da Proben mit einem Gesamtnatriumgehalt von  $x = 0.65$  beide Phasen enthalten, muß die natriumarme Phase eine Zusammensetzung mit  $x < 0.6$  haben.

Die große Zunahme der Gitterkonstanten  $c$  stützt ebenfalls die Behauptung, Phase II sei vergleichsweise natriumarm. Entsprechende Zunahmen von  $c$  um ca.  $0.4 \text{ \AA}$  sind bei  $\text{Na}_x\text{TiS}_2$  beobachtet worden, wenn  $x$  verringert wird<sup>[5]</sup>. Die Struktur könnte entweder identisch mit der von  $\text{NaNbO}_2$  sein, oder es könnte sich statt dessen ein verwandter Polytyp bilden. In  $\text{Na}_x\text{TiS}_2$  ändert sich beispielsweise die Koordinationssphäre der Natriumatome bei abnehmendem  $x$  von oktaedrisch zu trigonal-prismatisch.

Versuche, eine reine Probe der Phase II durch ähnliche Reaktionen wie die zuvor beschriebenen zu isolieren, waren bisher erfolglos. Wurden mehr als 0.2 Äquivalente  $\text{I}_2$  eingesetzt, um Proben mit einem Gesamtnatriumgehalt von  $x < 0.6$  darzustellen, so zeigt das Pulverbeugungsdiagramm viele breite Reflexe geringer Intensität, die auf ein wenig kristallines Produkt hinwiesen; die zu Phase I und Phase II gehörenden Peaks wurden nicht beobachtet. Die natriumärmere Phase ist in Gegenwart von Oxidationsmitteln zweifellos nicht sehr stabil, und wir müssen bessere Wege zur Reindarstellung von Phase II entwickeln.

Die magnetischen Eigenschaften von  $\text{NaNbO}_2$ ,  $\text{Na}_{0.90}\text{NbO}_2$ ,  $\text{Na}_{0.80}\text{NbO}_2$ ,  $\text{Na}_{0.70}\text{NbO}_2$  und  $\text{Na}_{0.65}\text{NbO}_2$  wurden durch Abkühlen von Proben im magnetischen Feldern von weniger als 20 G gemessen<sup>[6]</sup>. Obwohl wir bei  $\text{NaNbO}_2$  bis herunter zu 2 K keine Supraleitung beobachten, fällt die Suszeptibilität von  $\text{Na}_{0.65}\text{NbO}_2$ , wie in Abbildung 3 dargestellt, unterhalb von 4.2 K steil bis auf diamagnetische Werte ab; dieser Übergang markiert das Einsetzen der Supraleitung. Die Grammsuszeptibilität bei 2 K beträgt  $-2.8 \times 10^{-3} \text{ emu g}^{-1}$ , was einem Meißner-Anteil von 25% entspricht<sup>[7]</sup>. Dieser Suszeptibilitätswert ist hinreichend negativ, um zu folgern, daß ein wesentlicher Teil des Materials ein Bulk-Supraleiter ist.

Bei  $T_c = 4.2 \text{ K}$  einsetzende Supraleitung wurde ebenso bei  $\text{Na}_{0.90}\text{NbO}_2$ ,  $\text{Na}_{0.80}\text{NbO}_2$  und  $\text{Na}_{0.70}\text{NbO}_2$  gefunden, was mit  $T_c$  von  $\text{Na}_{0.65}\text{NbO}_2$  identisch ist. Die Stärke des

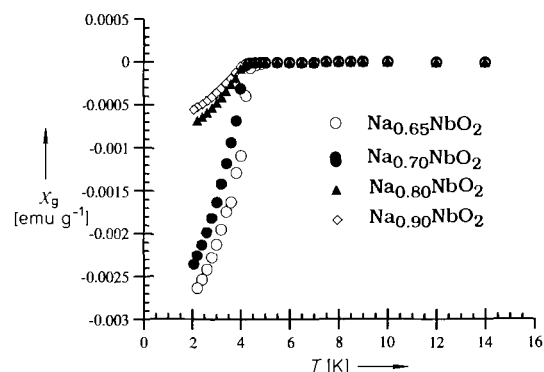


Abb. 3. Meißner-Effekt bei  $\text{Na}_{0.90}\text{NbO}_2$ ,  $\text{Na}_{0.80}\text{NbO}_2$ ,  $\text{Na}_{0.70}\text{NbO}_2$  und  $\text{Na}_{0.65}\text{NbO}_2$ , die durch Desintercalation von  $\text{NaNbO}_2$  mit  $\text{I}_2$  hergestellt wurden. Die Supraleitung setzt bei 4.2 K ein. Die Stärke des diamagnetischen Signals nimmt mit abnehmendem Natriumgehalt zu.

diamagnetischen Signals nahm jedoch mit steigendem Natriumgehalt drastisch ab. Da die Stärke des diamagnetischen Signals mit der im Pulverbeugungsdiagramm beobachteten Menge an Phase II korreliert, glauben wir, daß die natriumarme Phase die supraleitende ist. Ferner deutet die Beobachtung, daß  $T_c$  invariant ist, auf die Existenz eines einzelnen supraleitenden Materials mit einem festen Natriumgehalt in den von uns dargestellten Proben hin.

Wir schließen daraus, daß der Natriumgehalt in  $\text{NaNbO}_2$  durch Desintercalationsreaktionen mit wechselnden Mengen  $\text{I}_2$  bei 298 K nicht kontinuierlich verändert werden kann; vielmehr sind die erhaltenen Produkte zweiphasige Gemische aus einem nicht supraleitenden, natriumreichen und einem supraleitenden, natriumarmen Material. Es ist anzumerken, daß bei Änderung der Zusammensetzung von Übergangsmetalloxiden mit dem Übergang zum supraleitenden Zustand oft eine Phasentrennung einhergeht<sup>[8]</sup>. Daher ist  $\text{Na}_x\text{NbO}_2$  ein wertvolles System für weitere Studien über die Stabilität von oxidischen Supraleitern.

### Experimentelles

$\text{NaNbO}_2$  wurde durch Reaktion von 0.312 g (13.6 mmol) Natriummetall mit 1.70 g (13.6 mmol)  $\text{NbO}_2$  dargestellt. Die Reaktanten wurden unter Inertgasbedingungen in eine Tantalampulle eingebracht, das in einem Lichtbogen-schweißer unter Argonatmosphäre zugeschweißt wurde. Die verschlossene Tantalampulle steckte man in eine Quarzglasampulle, die auf  $4 \times 10^{-5}$  Torr evakuiert und dann zugeschmolzen wurde. Nach dreitägigem Erhitzen der Ampulle auf  $850^\circ\text{C}$  erhielt man ein lockeres, tief violett Pulver. Da dieses bei Luftzutritt schnell schwarz wurde, führte man alle Manipulationen an der Probe unter Inertgas durch. Das erhaltene Produkt erwies sich bei Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchungen als phasenrein, mit ähnlichen Gitterkonstanten wie die bereits publizierten (siehe Lit. [3]).

Für die Desintercalationsreaktionen wurde das  $\text{NaNbO}_2$ -Pulver mit stöchiometrischen Mengen einer 0.068 M Lösung von  $\text{I}_2$  in Acetonitril (über Calciumhydrid destilliert) fünf bis sieben Tage lang in Kontakt gebracht. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Acetonitril und Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eingegangen am 12. August 1992 [Z 5512]

- [1] a) M. J. Gesselbracht, T. J. Richardson, A. M. Stacy, *Nature* **1990**, 345, 324; b) M. J. Gesselbracht, Dissertation, University of California, Berkeley, USA, **1991**.
- [2] G. Meyer, R. Hoppe, *J. Less Common Met.* **1976**, 46, 55.
- [3] G. Meyer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 424, 128.
- [4] Es wurde ein Siemens D500-Diffraktometer mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung verwendet. Die hexagonalen Gitterkonstanten wurden mit einer Kleinste-Quadrat-Verfeinerung bestimmt; als interner Standard wurde Silicium benutzt.

- [5] Siehe zum Beispiel: a) E. Sandre, R. Brec, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1990**, *88*, 269; b) A. Leblanc-Soreau, M. Danot, L. Trichet, J. Rouxel, *Mater. Res. Bull.* **1974**, *9*, 191.
- [6] Zur Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde ein SQUID-Magnetometer von Quantum Design verwendet. Die Daten wurden ab einer Proben temperatur von 15 K gemessen. Das Feld wurde vor der Datensammlung durch die Messung der supraleitenden Eigenschaften einer Zinnkugel kalibriert.
- [7] Der prozentuale Meißner-Effekt wurde unter der Annahme einer Dichte von  $6.0 \text{ g cm}^{-3}$  und ohne Entmagnetisierungskorrekturen berechnet.
- [8] Siehe zum Beispiel: a) P. W. Anderson, *Science* **1987**, *235*, 1196; b) A. W. Sleight, J. L. Gillson, D. E. Bierstedt, *Solid State Commun.* **1975**, *17*, 27; c) R. J. Cava, R. B. van Dover, B. Batlogg, E. A. Rietman, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 408; d) D. C. Johnston, *J. Low Temp. Phys.* **1976**, *25*, 145.

## Ein neues ternäres Sulfid mit Schichtstruktur: Bildung von $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ durch Reaktion von $\text{WS}_4^{2-}$ mit $\text{Cu}^+$ -Ionen\*\*

Von Eugene A. Pruss, Barry S. Snyder und Angelica M. Stacy\*

Die Tetrathiomallate  $\text{MS}_4^{2-}$  mit  $\text{M} = \text{V}, \text{Mo}, \text{W}$  und  $\text{Re}$  sind für die Synthese einer großen Vielfalt von Übergangsmetallsulfiden eingesetzt worden. Die dabei erhaltenen Produkte reichen von kleinen Metallsulfid-Anionen bis zu Heterometallclustern<sup>[1]</sup>. Wir zeigen hier, daß auch Sulfide mit ausgedehnten Festkörperstrukturen aus Thiometallaten zugänglich sind.  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ , ein neues ternäres Sulfid mit Schichtstruktur, wird durch Umsetzung von  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  in einem Gemisch aus *N,N*-Dimethylformamid und Butyronitril erhalten; in dieser Phase bleiben die  $\text{WS}_4^{2-}$ -Einheiten erhalten und werden von  $\text{Cu}^+$ -Ionen zu Schichten verknüpft.

Aus Schichten aufgebaute Übergangsmetallchalcogenide haben als direkte Folge ihrer niedrigdimensionalen Struktur viele nützliche Eigenschaften<sup>[2]</sup>. Die Sulfide bestehen typischerweise aus kovalent aufgebauten Schichten aus Metallatomen, die durch Schwefelatome verbrückt sind; zwischen diesen Schichten treten nur schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen auf. Obwohl diese „zweidimensionalen“ Materialien unter anderem in Batterien<sup>[3]</sup> und als Katalysatoren eingesetzt werden<sup>[4]</sup>, ist nur eine begrenzte Zahl von Phasen und Strukturtypen bekannt; fast ausschließlich liegen binäre Phasen vor.

Normalerweise werden die binären Phasen mit Schichtstruktur durch direkte Reaktion der Elemente bei Temperaturen über  $400^\circ\text{C}$  hergestellt. Da unter ähnlichen Bedingungen nur wenige ternäre Sulfide hergestellt werden konnten, ist die Fällung aus organischen Lösungsmitteln bei tieferen Temperaturen ein attraktiver Zugang zu dieser Substanzklasse.  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  haben wir durch Reaktion von  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  im Verhältnis 2:1 in einem Gemisch aus *N,N*-Dimethylformamid und Butyronitril bei  $135^\circ\text{C}$  erhalten. Die relativ schwach gebundenen  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Liganden werden hierbei leicht durch  $\text{WS}_4^{2-}$ -Ionen ersetzt. Nach 24 h bildete sich ein helloranger Niederschlag,

der isoliert wurde. Das Produkt ist diamagnetisch, wie für  $\text{Cu}^+$ - und  $\text{W}^{VI}$ -haltige Verbindungen zu erwarten ist.

Da es uns nicht gelang, Einkristalle zu züchten, lösten wir die Struktur durch die Analyse von Pulver-Röntgenbeugungsdaten. Das beobachtete, berechnete und das Differenzprofil aus der Rietveld-Verfeinerung der Struktur sind in Abbildung 1 dargestellt. Atomkoordinaten und Tempera-

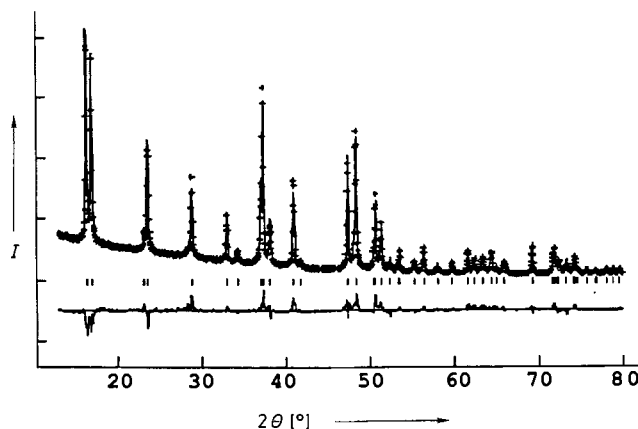


Abb. 1. Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm für  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  mit beobachtetem (+) und berechnetem (—) Profil sowie dazugehörigem Differenzprofil.

turfaktoren sind in Tabelle 1, Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2 aufgelistet. Müller und Menge haben über die Herstellung einer amorphen Form von  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  berichtet<sup>[5]</sup>, die andere Eigenschaften aufweist als die hier beschriebene kristalline Form<sup>[6]</sup>.

Tabelle 1. Parameter und isotrope Temperaturfaktoren von  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ ; Raumgruppe  $P4_2m$ , Gitterkonstanten:  $a = 5.4244(2)$  und  $c = 5.2336(3)$  Å.

Atom	Lage	x	y	z	$B_{\text{iso}}$ [Å <sup>2</sup> ]
W	1a	0	0	0	0.499(8)
Cu	2e	0	0.5	0	1.075(8)
S	4n	0.2482(7)	0.2482(7)	0.2617(5)	0.552(7)

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ .

Bindungslängen		Bindungswinkel	
W-Cu	2.712(1)	S-W-S	109.9(1)
W-S	2.345(1)	S-W-S	108.6(1)
Cu-S	2.356(1)	S-Cu-S	110.3(1)
S-S	3.808(1) [a]	S-Cu-S	108.9(1)
	3.855(1) [b]	S-Cu-S	109.16(1)
	3.841(1) [c]	W-S-Cu	10.45(1)
	3.699(1) [d]		

[a] S-S-Bindungslängen für benachbarte S-Atome, die beide an W koordiniert sind und in den Ebenen parallel zur *a*-Achse liegen. [b] S-S-Bindungslängen für benachbarte S-Atome, die beide an Cu koordiniert sind und in den Ebenen parallel zur *a*-Achse liegen. [c] S-S-Bindungslänge für den Abstand innerhalb einer Schicht zwischen benachbarten S-Atomen, die oberhalb und unterhalb der Metallatomebene liegen. [d] S-S-Bindungslänge für den Abstand zwischen benachbarten S-Atomen in verschiedenen Schichten.

Die Struktur von  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  kann man, wie in Abbildung 2 dargestellt, als aus  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ -Schichten aufgebaut betrachten, die senkrecht zur *c*-Richtung verlaufen. Die Atome innerhalb der Schichten sind kovalent gebunden, zwischen den Schichten treten nur van-der-Waals-Wechselwirkungen auf. Jede Schicht besteht aus W-Atomen in einer quadratischen

[\*] Prof. Dr. A. M. Stacy, E. A. Pruss  
Department of Chemistry  
University of California  
Berkeley, CA 94720 (USA)

Dr. B. S. Snyder  
Rohm & Haas Co.  
Springhouse, PA 19477-0904 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research gefördert (Vertrag N00014-87-0660). Die Autoren danken K. Schwartz von Raychem für die Sammlung der Pulver-Röntgenbeugungsdaten. A.M.S. dankt der Alfred P. Sloan und der Camille and Henry Dreyfus Foundation für ihre Unterstützung.