

Darstellung und Struktur der silberreichen Alkalimetallsilbersulfide, CsAg_7S_4 und RbAg_7S_4 *

Jürgen Huster

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Straße 1, 5100 Aachen (FRG)

(Eingegangen am 29. Juli 1991)

Abstract

The ternary sulphides CsAg_7S_4 and RbAg_7S_4 were synthesized by the reaction of $\text{CsAg}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{RbAg}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ respectively in a current of dry hydrogen sulphide at 480 K. The compounds crystallize isotypically in the space group $P4/n$, $Z=4$, with $a=11.091(1)$ Å, $c=8.523(1)$ Å and $a=11.001(2)$ Å, $c=8.511(3)$ Å respectively. The crystal structure was determined from single-crystal diffractometer data. It can be interpreted as an ordered variation of the $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ structure type.

Zusammenfassung

Durch Umsetzungen von Cäsium- und Rubidiumsilybercyanid im trockenen Schwefelwasserstoffstrom bei 480 K wurden die Verbindungen CsAg_7S_4 und RbAg_7S_4 erhalten. Sie kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $P4/n$, $Z=4$, $a=11,091(1)$ Å, $c=8,523(1)$ Å, bzw. $a=11,001(2)$ Å, $c=8,511(3)$ Å. Die Struktur wurde über Einkristalle mit Vierkreisdiffraktometerdaten bestimmt. Sie kann als eine geordnete Variante des $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ -Strukturtyps aufgefaßt werden.

1. Einleitung

Die Strukturen der ternären Alkalimetallsilbersulfide mit den Zusammensetzungen $\text{A}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$ ($\text{A} \triangleq \text{K}, \text{Rb}$) [1] und $\text{A}\text{Ag}_3\text{S}_2$ ($\text{A} \triangleq \text{Rb}, \text{Cs}$) [2] können als Schichtenstrukturen beschrieben werden. Alkalimetallionenschichten trennen Silber–Schwefel-Schichtpakete, in denen die Silberteilstrukturen – als Fragmentgerüststrukturen – der flächenzentrierten Anordnung der Atome im elementaren Silber gleichen [3]. Eine solche Anhäufung d^{10} -konfigurierter Kationen wird auf homoatomare Wechselwirkungen zurückgeführt und in unterschiedlichen Formen in den Strukturen der Verbindungen einwertiger Münzmetalle gefunden [4]. Die Struktur der Titelverbindungen steht im Einklang mit dieser Beobachtung.

2. Darstellung

$\text{CsAg}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5, 6] setzt sich im trockenen Schwefelwasserstoffstrom bei 480 K und einer Reaktionszeit von ca. 12 h in einem Korundschiffchen

*Herrn Professor W. Bronger zum 60. Geburtstag gewidmet.

zu einer schwarzen Substanz um. Nach dem dekantierenden Waschen mit Wasser und Alkohol verblieben nach dem Trocknen im Vakuum schwarze, bläulich schimmernde, nadelförmige Kristalle von CsAg_7S_4 . Gleichartige Kristalle der entsprechenden Rubidiumverbindung, RbAg_7S_4 , konnten nur dann in geringer Menge neben noch unbekanntem Produkten erhalten werden, wenn $\text{RbAg}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5, 6] mit Rb_2CO_3 im zehnfachen molaren Überschuß überdeckt und der Schwefelwasserstoffstrom mit Schwefel aus einem Vorschiff beladen wurde. Die Reaktionszeit betrug 3 h bei 480 K.

Die Zusammensetzung von CsAg_7S_4 wurde gravimetrisch bestimmt. Zur Ermittlung des Silbergehalts wurden Proben mit konz. Schwefelsäure versetzt und abgeraucht, der Rückstand mit 2N Salpetersäure aufgenommen und das Silber mit 0.1N Kochsalzlösung als AgCl gefällt (gefunden, 73,82% Ag; berechnet, 74,30% Ag). Zur Schwefelbestimmung wurden Proben in einer Natriumperoxidschmelze im Eisentiegel aufgeschlossen. Nach dem Lösen des Schmelzkuchens mit Wasser wurde das Eisenhydroxid abfiltriert und der Schwefel als Bariumsulfat bestimmt (gefunden, 12,73% S; berechnet, 12,62% S). Der Cäsiumgehalt ergab sich als Rest (Rest, 13,45% Cs; berechnet, 13,08% Cs).

3. Bestimmung der Kristallstruktur

Von beiden Substanzen wurden Einkristalle isoliert und in Markröhrchen unter Argon eingeschmolzen. Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben eine tetragonale Elementarzelle. Die systematischen Auslöschungen ($hk0$ mit $h+k \neq 2n$, $h00$ mit $h \neq 2n$) führten zu der Raumgruppe $P4/n$ (Nr. 85). Bei der Strukturbestimmung wurde der Ursprung der Zelle in ein Symmetriezentrum gelegt (origin choice 2 [7]). Die Reflexintensitäten wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4 der Fa. Enraf-Nonius, $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) im ω - 2θ -scan (Winkelbereich $2^\circ < 2\theta < 24^\circ$) gemessen. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur nach der ψ -scan-Methode beruhend auf drei Reflexen durchgeführt. Tabelle 1 gibt eine Zusammenfassung der Kristalldaten, der Intensitätsmessung und der Strukturverfeinerung für beide Substanzen. Die Gitterkonstanten für CsAg_7S_4 beruhen auf der Messung von Guinier-Simon-Daten (Cu $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung, externer α -Quarz-Standard) und für RbAg_7S_4 auf den θ -Werten von 25 zentrierten Reflexen der Diffraktometer-Einkristallmessung.

Die Struktur wurde mit dem Datensatz des Einkristalls von CsAg_7S_4 gelöst. Die ersten Lageparameter für Cs1 und Cs2 und für die Silberatome Ag3 und Ag4 ergaben sich über direkte Methoden mit dem NRCVAX Crystal Structure System [8]. Alle weiteren Rechnungen, wie Patterson-, Differenzfourier-, Fouriersynthesen und Verfeinerung aller Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden für beide Substanzen mit den Programmen des Nonius-SDP-Programmsystems durchgeführt [9]. Lageparameter und Temperaturfaktoren sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt. Ausgewählte

TABELLE 1

Zusammenfassung der Kristalldaten, der Intensitätsmessungen und der Strukturverfeinerung für CsAg₇S₄ und RbAg₇S₄

	CsAg ₇ S ₄	RbAg ₇ S ₄
<i>a</i> (Å)	11,091(1)	11,001(2)
<i>c</i> (Å)	8,523(1)	8,511(3)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{re} (g cm ⁻³)	6,439(2)	6,248(5)
Kristallgröße (mm ³)	0,025 × 0,025 × 0,15	0,006 × 0,025 × 0,3
Zahl der gemessenen Reflexe (<i>h</i> , ± <i>k</i> , ± <i>l</i>)	6865	6663
Reflexe der asym. Einheit mit $F^2 \geq 3\sigma(F^2)$ und statistischer Gewichtung	566	498
Zahl der Variablen	59	59
<i>R</i>	0,027	0,029
<i>R_w</i>	0,028	0,030
Restelektronendichte (e Å ⁻³)	1,9(3)	1,3(3)
Isotroper Extinktionskoeffizient	1,90(2) × 10 ⁻⁷	1,56(3) × 10 ⁻⁷

interatomare Abstände und Winkel geben die Tabellen 4 und 5 wieder. Die Tabellen mit den Strukturparametern können beim Autor angefordert werden.

4. Strukturbeschreibung und Diskussion

Abbildung 1 zeigt die Projektion der Struktur auf die *ab*-Ebene. In der Abb. 2 sind zwei Elementarzellen in Richtung der *c*-Achse wiedergegeben. Es wurden hier nicht alle Atome eingezeichnet, um den Blick in die Elementarzelle zu ermöglichen. Die Verbindungslinien zwischen den Atomen sind nur als optische Hilfslinien gedacht. Der Symmetrie der Raumgruppe *P4/n* folgend zentrieren die beiden vierzähligen Achsen in der Elementarzelle in Richtung [001] je eine Säule, die aus aufeinandergestapelten, alkalimetallzentrierten Würfeln aus Schwefelionen besteht. All Schwefelionen, die die Struktur enthält, werden so zur Koordinierung der Alkalimetallionen herangezogen. Wie die Tabellen 4 und 5 zeigen, sind die Würfel um die Alkalimetalle 1 und 2 unterschiedlich und nicht ganz regelmäßig. Um die beiden 4-Achsen der Elementarzelle sind die Silberatome Ag3 und Ag4 in Form kantenverknüpfter Tetraeder so in die Matrix aus Schwefelionen eingefügt, daß die Tetraederkette aus Silberionen mit den Schwefelionen zusammen die bekannte säulenartige $\frac{1}{2}[\text{Ag}_4\text{S}_4]$ -Baueinheit bildet. In isolierter Form ist diese Atomanordnung in der Struktur der Kupferverbindung Na₃Cu₄S₄ [10] verifiziert und in den Metall-Schwefel-Schichtpaketen der Verbindungen, die im K₂Ag₄S₃- und im CsAg₃S₂-Strukturtyp [1, 2] kristallisieren, in verknüpfender Form enthalten.

Weitere Silberionen Ag1 und Ag2 sind als gewinkelte Ketten in Richtung [001] angeordnet (Abb. 1 und 2). Ag2 hat mit ca. 3 Å kurze Silber-Silber-

TABELLE 2

Lageparameter und Temperaturfaktoren von CsAg₇S₄

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Cs1	0,250	0,250	0,3737(2)	0,0206(4)	0,0206(4)	0,0210(7)	0	0	0
Cs2	0,250	0,250	0,8777(2)	0,0207(4)	0,0207(4)	0,0226(7)	0	0	0
Ag1	0,000	0,000	0,000	0,059(1)	0,0292(8)	0,059(1)	-0,0116(7)	0,0332(9)	-0,0220(9)
Ag2	0,47698(9)	0,9570(1)	0,3411(2)	0,0221(4)	0,0472(6)	0,0480(6)	-0,0052(5)	-0,0094(6)	-0,0121(6)
Ag3	0,73589(8)	0,38747(9)	0,1244(2)	0,0298(4)	0,0296(4)	0,0229(4)	-0,0024(4)	0,0020(6)	-0,0024(6)
Ag4	0,28685(8)	0,60728(9)	0,3811(2)	0,0242(4)	0,0290(4)	0,0374(6)	-0,0093(4)	0,0019(6)	-0,0023(6)
S1	0,9889(3)	0,1913(2)	0,1311(5)	0,021(1)	0,020(1)	0,018(1)	-0,001(1)	0,001(2)	-0,003(2)
S2	0,0050(2)	0,8072(2)	0,3781(4)	0,017(1)	0,015(1)	0,021(1)	-0,0006(9)	0,002(2)	0,000(2)

U_{ij} (Å²) definiert als $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{13}hla^*c^* + \dots)]$ (Standardabweichungen in Klammern).

TABELLE 3

Lageparameter und Temperaturfaktoren von RbAg₇S₄

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Rb1	0,250	0,250	0,3752(4)	0,0252(7)	0,0252(7)	0,022(1)	0	0	0
Rb2	0,250	0,250	0,8760(5)	0,0274(7)	0,0274(7)	0,027(1)	0	0	0
Ag1	0,000	0,000	0,000	0,061(1)	0,0279(9)	0,053(1)	-0,0103(8)	0,030(1)	-0,020(1)
Ag2	0,4751(1)	0,9605(1)	0,3403(2)	0,0227(5)	0,0418(6)	0,0450(7)	-0,0057(5)	-0,0106(7)	-0,0092(7)
Ag3	0,7343(1)	0,3887(1)	0,1243(2)	0,0325(6)	0,0310(5)	0,0213(5)	-0,0008(5)	0,0011(7)	-0,0026(8)
Ag4	0,2898(1)	0,6064(1)	0,3804(2)	0,0246(5)	0,0294(5)	0,0357(6)	-0,0080(5)	0,0017(7)	-0,0012(8)
S1	0,9951(3)	0,1951(3)	0,1312(5)	0,024(1)	0,021(1)	0,017(2)	-0,003(1)	-0,002(2)	0,001(2)
S2	-0,0001(3)	0,8097(3)	0,3782(5)	0,018(1)	0,017(1)	0,020(2)	-0,001(1)	0,001(2)	-0,001(2)

U_{ij} (Å²) definiert als $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{13}hla^*c^* + \dots)]$ (Standardabweichungen in Klammern).

TABELLE 4

CsAg₇S₄: Ausgewählte interatomare Abstände (Å) und Winkel

Cs1–S2	3,588(3) 4×	Ag1–S1	2,401(3) 2×	Ag3–S1	2,581(4)
S1	3,617(4) 4×	Ag2	2,957(2) 2×	S2	2,593(3)
		Ag3	3,087(1) 2×	S1	2,642(3)
S–S-Abstände um Cs1		Ag3	3,356(1) 2×	Ag2	2,996(2)
S1–S1	4,198(5) 4×			Ag4	3,010(2)
S2	4,184(6) 4×	Ag2–S2	2,472(2)	Ag3	3,032(3) 2×
S2–S2	4,099(3) 4×	S1	2,610(4)	Ag3	3,065(2)
		S2	2,954(3)	Ag1	3,087(1)
Cs2–S2	3,627(3) 4×	S2	3,074(3)	Ag4	3,250(2)
S1	3,671(4) 4×	Ag2	2,917(3)	Ag1	3,356(1)
		Ag1	2,957(2)		
S–S-Abstände um Cs2		Ag3	2,996(2)	Ag4–S2	2,496(2)
S1–S1	4,198(5) 4×	Ag4	3,031(1)	S2	2,567(3)
S2	4,341(5) 4×	Ag4	3,169(2)	S1	2,608(4)
S2–S2	4,099(3) 4×	Ag4	3,206(2)	Ag3	3,010(2)
				Ag2	3,031(1)
				Ag4	3,075(3) 2×
Ag2–Ag1–Ag2	180,0°			Ag2	3,169(2)
Ag1–Ag2–Ag2	147,69(6)°			Ag2	3,206(1)
				Ag3	3,250(2)
				Ag4	3,270(2)

TABELLE 5

RbAg₇S₄: Ausgewählte interatomare Abstände (Å) und Winkel

Rb1–S2	3,509(4) 4×	Ag1–S1	2,420(4) 2×	Ag3–S1	2,589(4)
S1	3,541(4) 4×	Ag2	2,941(2) 2×	S2	2,599(4)
		Ag3	3,043(1) 2×	S1	2,687(3)
S–S-Abstände um Rb1		Ag3	3,341(1) 2×	Ag2	2,979(2)
S1–S1	4,057(5) 4×			Ag4	3,001(2)
S2	4,176(6) 4×	Ag2–S2	2,493(4)	Ag3	3,032(3) 2×
S2–S2	3,977(5) 4×	S1	2,611(4)	Ag3	3,071(2)
		S2	2,937(4)	Ag1	3,043(1)
Rb2–S2	3,548(5) 4×	S2	3,080(4)	Ag4	3,254(2)
S1	3,598(5) 4×	Ag2	2,906(3)	Ag1	3,341(1)
		Ag1	2,942(2)		
S–S-Abstände um Rb2		Ag3	2,979(2)	Ag4–S2	2,516(4)
S1–S1	4,057(5) 4×	Ag4	3,025(2)	S2	2,579(4)
S2	4,336(6) 4×	Ag4	3,122(2)	S1	2,614(4)
S2–S2	3,977(5) 4×	Ag4	3,159(2)	Ag3	3,001(2)
				Ag2	3,025(2)
				Ag4	3,085(3) 2×
				Ag2	3,122(2)
				Ag2	3,159(2)
Ag2–Ag1–Ag2	180,0°			Ag3	3,254(2)
Ag1–Ag2–Ag2	149,2(1)°			Ag4	3,279(2)

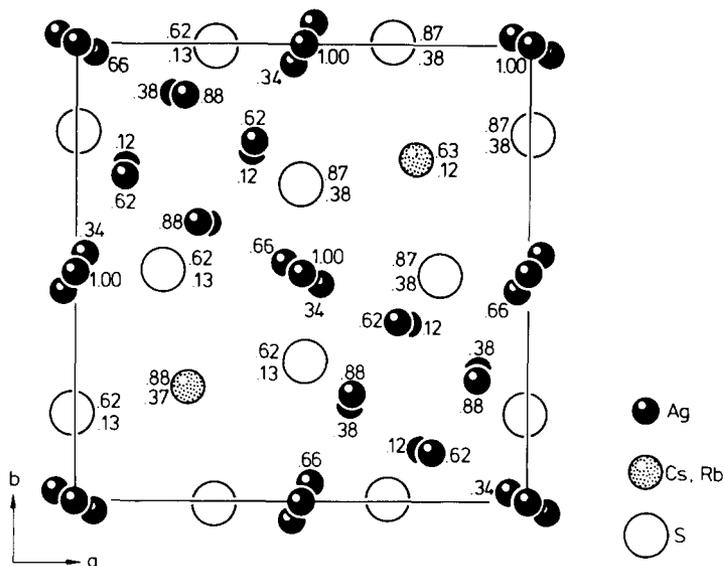


Abb. 1. Projektion der Atomanordnung von CsAg_7S_4 entlang der c -Achse.

Abstände zu den Ag_3 und Ag_4 im Tetraederstrang. Deshalb und aufgrund der zwei kristallographischen Punktlagen, die Ag_3 und Ag_4 besetzen, werden drei ungleiche Tetraeder aufgebaut. Der Tetraeder, der nur aus Ag_3 gebildet wird, hat die kürzesten Silber-Silber-Abstände und ist fast regulär ($3,032(3)$ Å ($4\times$), $3,065(2)$ Å ($2\times$) für CsAg_7S_4 ; $3,032(3)$ Å ($4\times$), $3,071(2)$ Å ($2\times$) für RbAg_7S_4), während der Tetraeder, der aus Ag_4 gebildet wird, die größten Silber-Silber-Abstände innerhalb der Tetraederanordnung aufweist ($3,075(3)$ Å ($4\times$), $3,270(2)$ Å ($2\times$) für CsAg_7S_4 ; $3,085(3)$ Å ($4\times$), $3,279(2)$ Å ($2\times$) für RbAg_7S_4). Der dritte Tetraeder, der die beiden vorgenannten verknüpft, ist unregelmäßig ($3,065(2)$ Å, $3,270(2)$ Å, $3,250(2)$ Å ($2\times$), $3,010(2)$ Å ($2\times$) für CsAg_7S_4 ; $3,071(2)$ Å, $3,279(2)$ Å, $3,254(2)$ Å ($2\times$), $3,001(2)$ Å ($2\times$) für RbAg_7S_4).

Die Schwefelumgebung für die Silberionen ist unterschiedlich. Ag_1 ist linear von zwei Schwefel koordiniert; eine Koordination, die in der Struktur von Na_3AgS_2 [11] ausschließlich vorliegt. Ag_2 hat zwei nahe Schwefelnachbarn und zwei, die deutlich weiter entfernt sind. Die vier Schwefelteilchen bilden einen verzerrten Tetraeder. Die übrigen Silberatome haben drei nächste Schwefelnachbarn mit denen sie zusammen eine sehr flache trigonale verzerrte Pyramide bilden, die aus den Strukturen der Verbindungen $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$ [1] und CsAg_3S_2 [2] bekannt sind.

Die gleiche Zusammensetzung wie die vorgestellten Silberverbindungen hat das ebenfalls tetragonal kristallisierende Ammoniumkupfersulfid, $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$, dessen Struktur in der Raumgruppe $I\bar{4}$ mit $Z=2$ beschrieben wird [12, 13]. Einige lokale Koordinationen sind in beiden Verbindungen gleich. So ist das Ammoniumion von acht Schwefelionen nahezu würfelförmig koordiniert und die Würfel sind in Richtung [001] aufeinandergetapelt. Die Struktur

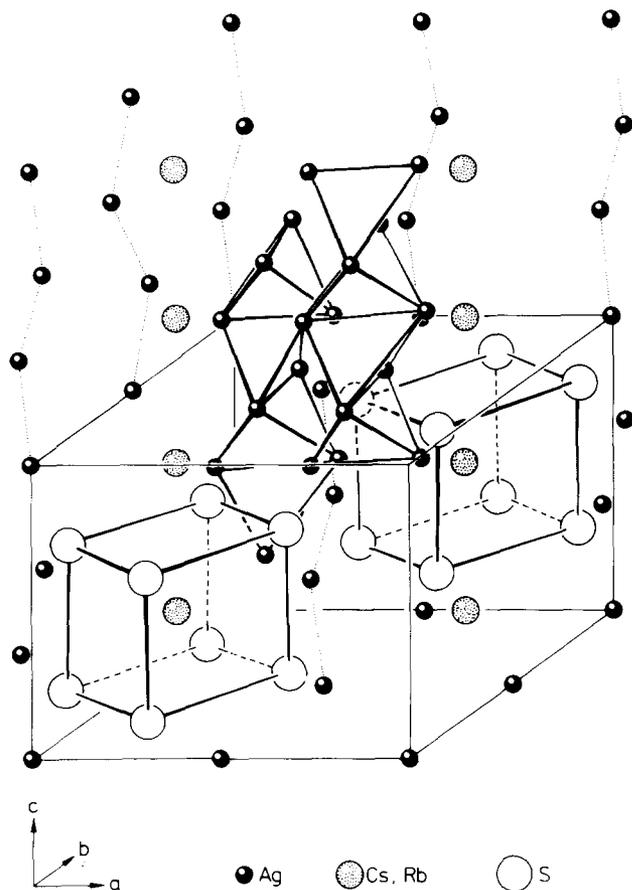
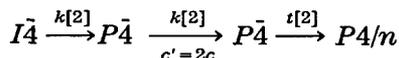


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der CsAg_7S_4 -Struktur. Es wurden Atome im vorderen Bereich der Elementarzelle weggelassen und in anderen Bereichen über die Elementarzelle hinaus eingezeichnet. Die Verbindungslinien zwischen den Atomen sind nur als optische Hilfslinien gedacht.

enthält einen $\frac{1}{2}[\text{Cu}_4\text{S}_4]$ -Strang, der in gleicher Weise wie in der Silberverbindung angeordnet ist. Die bisher genannten Atome besetzen in der Raumgruppe $I\bar{4}$ die Punktlagen $2c$ für Stickstoff und jeweils $8g$ für Schwefel und Kupfer. Für die noch fehlenden sechs Kupferatome wird die Punktlage $8g$ statistisch zu $\frac{2}{3}$ besetzt. Dies führt zu teilweise extrem kurzen Kupfer–Kupfer-Abständen von 1.64 \AA .

Die beschriebenen Übereinstimmungen, die statistische Besetzung einer Punktlage und die Metrik der Elementarzelle von $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ ($a = 10,25(2) \text{ \AA}$, $c = 3,84(1) \text{ \AA}$), lassen vermuten, daß eine Verdoppelung der c -Achse zu der hier vorgestellten CsAg_7S_4 -Struktur führen könnte. Da die beiden Raumgruppen $I\bar{4}$ und $P4/n$ die gemeinsame Untergruppe $P\bar{4}$ haben und ein isomorpher Übergang von $P\bar{4}$ nach $P\bar{4}$ unter Verdoppelung der c -Achse möglich ist, gilt die folgende Gruppe–Untergruppe-Beziehung [7]:



Die Atomlagen der $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ -Struktur in der Raumgruppe $I\bar{4}$ lassen sich so in die Atomlagen der CsAg_7S_4 -Struktur in der Raumgruppe $P4/n$ mit relativ verdoppelten c -Achse überführen.

Es liegt nahe, die Struktur der Verbindung $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ mit modernen Röntgenmethoden nochmals zu untersuchen. Die Strukturen der Verbindungen, die in der Literatur im $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ -Strukturtyp beschrieben werden, wie TlCu_7S_4 [14, 15], KCu_7S_4 [15] und TlCu_7Se_4 [16, 17], wurden über Röntgenpulvermethoden charakterisiert. Sie sollten überprüft werden.

Dank

Ich danke dem Institut für Anorganische Chemie der RWTH-Aachen für Sachmittel und Herrn K. Kruse für die Anfertigung der Abbildungen.

Literatur

- 1 W. Bronger und C. Burschka, *Z. anorg. allg. Chem.*, 425 (1976) 109.
- 2 C. Burschka und W. Bronger, *Z. anorg. allg. Chem.*, 430 (1977) 61.
- 3 W. Bronger und H. Schils, *J. Less-Common Met.*, 83 (1982) 287.
- 4 M. Jansen, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1136.
- 5 J. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.*, 115 (1921) 203.
- 6 L. D. C. Bok, J. G. Leipoldt und J. L. Nyburgh, *J. S. Afr. Chem. Inst.*, 20 (1967) 197.
- 7 T. Hahn (ed.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Kluwer, Dordrecht/Boston/London, 1989.
- 8 E. J. Gabe, F. L. Lee and Y. Le Page, *The NRCVAX Crystal Structure System (PC Version)*, in G. M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard (eds.), *Crystallographic Computing 3: Data Collection, Structure Determination, Proteins, and Databases*, Clarendon, Oxford, 1985, pp. 167–174.
- 9 B. A. Frenz, in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld and G. C. Bassi (eds.), *Computing in Crystallography*, Delft University Press, 1978.
- 10 C. Burschka, *Z. Naturf.*, 34B (1979) 396.
- 11 K. O. Klepp und W. Bronger, *J. Less-Common Met.*, 106 (1985) 95.
- 12 G. Gattow, *Naturwissenschaften*, 44 (1957) 87.
- 13 G. Gattow, *Acta Crystallogr.*, 10 (1957) 549.
- 14 R. A. Berger und R. J. Sobott, *Monatsh. Chem.*, 118 (1987) 973.
- 15 T. Ohtani, J. Ogura und Y. Yokota, *Tenth Int. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements, Münster, 21–25 May, 1991*, P-100.
- 16 R. Berger, *J. Solid State Chem.*, 70 (1987) 65.
- 17 R. A. Berger, *Z. Kristallogr.*, 181 (1987) 241.