

Tl₂SnS₃ — ein Thiostannat mit $^1_{\infty}$ -[SnS₃²⁻]-Ketten

Kurt O. Klepp*

Institut für Anorganische Chemie, Rheinisch-Westfälisch Technische
 Hochschule, Aachen, D-5100 Aachen, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 21. Mai 1984. Angenommen 1. Juni 1984)

Tl₂SnS₃ — A Thiostannate with $^1_{\infty}$ -[SnS₃²⁻]-Chains

Black, fibre-like crystals of Tl₂SnS₃ were obtained from the melt using high-purity elements. Tl₂SnS₃ is monoclinic, space group C2/m with $a = 23.03$ (1), $b = 3.834$ (1), $c = 7.379$ (3) Å, $\beta = 94.07$ (5)°; $Z = 4$. The crystal structure was determined from single crystal diffractometer intensity data and refined to a conventional R of 0.127 for 724 observed reflections. The crystal structure is of a new type. It is characterized by infinite chains, $^1_{\infty}$ -[SnS₃²⁻], formed by corner-sharing SnS₄-tetrahedra. These chains run along [010], their translation period comprises one tetrahedron ("Einerketten"). The average Sn—S-distance is 2.397 Å. The Tl⁺-ions separating the thiostannate-chains have different sulfur coordination. The coordination figure of Tl(1) is a bicapped trigonal prism, Tl(2) is in the center of an irregular cube. A comparison of the thiostannate-chains with other simple chains built-up by corner-sharing tetrahedra is given.

[Keywords: Crystal structure; Sulfide: thallium tin; Thallium thiostannate (IV)]

Einleitung

Die Existenz von Thioanionen des vierwertigen Zinns ist seit langem bekannt. Erst in jüngerer Zeit ist es dagegen gelungen, eine Reihe von Alkalithiostannaten(IV) aus der Lösung kristallin zu isolieren und ihre Kristallstrukturen aufzuklären¹. In diesen, durchgehend hydratwasserhaltigen Verbindungen liegt Zinn in tetraedrischer Koordination durch Schwefel vor.

Wasserfreie Thiostannate(IV) sind über Hochtemperaturreaktionen zugänglich. Hier zeigt sich im Gegensatz zu den oben erwähnten Hydraten eine signifikante Abhängigkeit der Koordination des Zinns vom stöchio-

* Herrn Prof. Dr. Karl Schlögl zum 60. Geburtstag gewidmet.

metrischen Verhältnis Alkali : Sn in der Verbindung. So sind die Thioanionen von Na_4SnS_4 (Lit. ^{2,3}) und $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{S}_7$ (Lit. ⁴) tetraedrisch aufgebaut, in der vom NaCl-Typ herleitbaren Kristallstruktur des Na_2SnS_3 (Lit. ⁵) tritt Sn(IV) hingegen oktaedrisch koordiniert auf; im Gegensatz dazu wird das „isomere“ Thioanion in $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (Lit. ⁶) von zwei kantenverknüpften SnS_4 -Tetraedern gebildet. In $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ (Lit. ⁷) liegt Zinn teils in tetraedrischer, teils in trigonal-bipyramidaler Koordination durch Schwefel vor.

Der Einfluß der Größe des Alkalikations auf den Koordinationswechsel des Sn(IV) ist gegenwärtig noch nicht bekannt, da entsprechende Untersuchungen an wasserfreien Thiostannaten(IV) der schwereren Alkalimetalle fehlen. Zwei Thiostannate des — auf der Basis des sphärischen Ionenradius am ehesten mit K^+ vergleichbaren — Tl^+ konnten jedoch kürzlich strukturell charakterisiert werden. In der thalliumreichen Verbindung Tl_4SnS_4 (Lit. ⁸) liegen isolierte tetraedrische Thioanionen vor. Die Verbindung $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ (Lit. ⁹) — mit äquiatomarem Tl : Sn-Verhältnis — ist dagegen durch ein dreidimensionales anionisches Netzwerk charakterisiert, in dem alle Zinnatome trigonal-bipyramidal von Schwefel umgeben sind. In diesem Zusammenhang schien die Untersuchung der Kristallstruktur eines Thiostannats(IV) mit intermediärem Tl : Sn-Verhältnis, wie es in Tl_2SnS_3 vorliegt, von Interesse.

Experimentelles

Als Ausgangsmaterialien wurden elementares Thallium, Zinn und Schwefel (Alfa Ventron) mit einem nominellen Reinheitsgrad von 99,99% herangezogen. Thallium und Schwefel wurden unter Luftausschluß in einem ersten Präparationsschritt zu der über die Schmelze leicht erhältlichen Verbindung Tl_2S umgesetzt. Das frisch hergestellte Tl_2S wurde mit entsprechenden Mengen Sn und S vermischt und in einer evakuierten Quarzampulle abgeschmolzen. Die Probe wurde im elektrischen Rohröfen schrittweise bis auf 1050 K erhitzt und anschließend mit einer Kühlrate von $0,1^\circ \text{min}^{-1}$ auf Raumtemperatur gebracht.

Der so erhaltene, äußerlich homogene Regulus zeigte dunklen Metallglanz. Die mikroskopische Untersuchung der vorsichtig zerkleinerten Probe zeigte Kristalle mit stark ausgeprägt faserförmigem Habitus, die sich mechanisch extrem leicht verformen ließen. Die Auswahl eines für röntgenographische Untersuchungen brauchbaren Einkristalls war dementsprechend langwierig. Schließlich konnte ein Bruchstück mit den Abmessungen $0,07 \times 0,08 \times 0,13 \text{ mm}^3$ gefunden werden, das auf Grund von Einkristallaufnahmen für eine diffraktometrische Intensitätsbestimmung einigermaßen geeignet erschien.

Kristallographische Untersuchungen mittels Drehkristall- und Weissenberg-aufnahmen ergaben monokline Symmetrie. Die systematischen Auslöschungen für hkl : $h + k \neq 2n$ führten zu $C2/m$, $C2$ bzw. Cm als mögliche Raumgruppen. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Messung der Reflexintensitäten erfolgten an einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Philips PW 1100, $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator). Die im Abstract angegebenen Gitterkonstanten wurden durch least squares⁷ Verfeinerung der 2- θ -Werte von 24 am

Diffraktometer zentrierten Reflexen ermittelt. Die Bestimmung der Reflexintensitäten erfolgte in kontinuierlichen ω -2 θ -scans im Bereich $6^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ (Scange-schwindigkeit $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$, Scanbreite $1,2^\circ$). Die Rohintensitäten wurden den üblichen Untergrunds-, Lorentz- und Polarisationskorrekturen unterworfen. Absorptionseffekte wurden näherungsweise durch eine sphärische Absorptionskorrektur ($\mu R = 1,4$) berücksichtigt. Nach Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe wurde ein Satz von $907 F_o$ -Werten erhalten, von denen 724 mit $I \geq 3\sigma(I)$ als signifikant gewertet wurden.

Bestimmung der Kristallstruktur

Die Statistik der normalisierten Strukturformfaktoren legte das Vorliegen der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$ nahe. Über die Programme SINGEN und PHASE konnte ein Vorzeichensatz für 201 E -Werte mit $E > 1,2$ erhalten werden, der eine E -Synthese mit drei signifikanten Maxima ergab, welche den Tl- und Sn-Atomen zugeordnet werden konnten. Die Verfeinerung der Partialstruktur ergab einen R -Wert von 0,23. Die Positionen der S-Atome wurden über eine Fouriersynthese erhalten. Die Verfeinerung der Kristallstruktur mit isotropen Temperaturfaktoren und Einheitswichtung ergab einen R -Wert von 0,17. Die

Tabelle 1. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^2$) für Tl₂SnS₃ (Raumgruppe $C2/m$).

Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:
 $\exp[-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12} + 2hka^* c^* U_{13} + 2klb^* c^* U_{23})]$ (Standardabweichungen sind in Klammern angegeben)

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl (1)	0,3364 (1)	0	0,2125 (2)	4,0 (1)	2,3 (1)	3,1 (1)	0	0,44 (6)	0
Tl (2)	0,0059 (1)	1/2	0,2525 (3)	4,4 (1)	2,8 (1)	6,9 (1)	0	0,52 (8)	0
Sn	0,1491 (1)	0	0,2812 (2)	3,1 (1)	0,9 (1)	1,4 (1)	0	0,08 (7)	0
S(1)	0,0870 (3)	0	0,0116 (9)	3,9 (4)	1,9 (4)	1,5 (3)	0	0,3 (3)	0
S(2)	0,0894 (4)	0	0,528 (1)	3,7 (4)	2,3 (4)	1,9 (3)	0	0,5 (3)	0
S(3)	0,2141 (4)	1/2	0,288 (1)	3,3 (4)	2,0 (4)	3,8 (4)	0	-0,4 (3)	0

abschließende Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte bei einem konventionellen R -Wert von 0,127 [$R_w = 0,148$, $w = 1/\sigma^2(F)$, 37 verfeinerte Parameter]. Eine anschließende Differenzfouriersynthese zeigte physikalisch nicht signifikante Restmaxima von $4 \text{ e}^{-\text{Å}^{-3}}$ in der Nähe der Thalliumatome. Verfeinerungen in den acentrischen Raumgruppen ergaben keine signifikant besseren R -Werte. Demnach sollte der vergleichsweise hohe R -Wert auf die geringe Qualität des untersuchten Kristalls zurückzuführen sein. Lageparameter und Temperaturfaktoren sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Strukturfaktortabellen können auf Anfrage vom Autor zur Verfügung gestellt werden.

Sämtliche Berechnungen erfolgten mit Programmen des X-RAY-Systems¹⁰. Zur analytischen Darstellung der Atomformfaktoren für die neutralen Atome wurden die Koeffizienten nach Cromer und Mann¹¹ herangezogen. Die Korrekturterme für anomale Dispersion wurden den International Tables¹² entnommen.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Eine Projektion der Kristallstruktur von Tl_2SnS_3 ist in Abb. 1 wiedergegeben. Interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Die Kristallstruktur ist durch unendliche, parallel zur b -Achse verlaufende Thio-stannatketten $-\infty-[\text{SnS}_3^{2-}]$ — charakterisiert, die von über gemeinsame Ecken verknüpften Tetraedern gebildet werden. Die Transla-

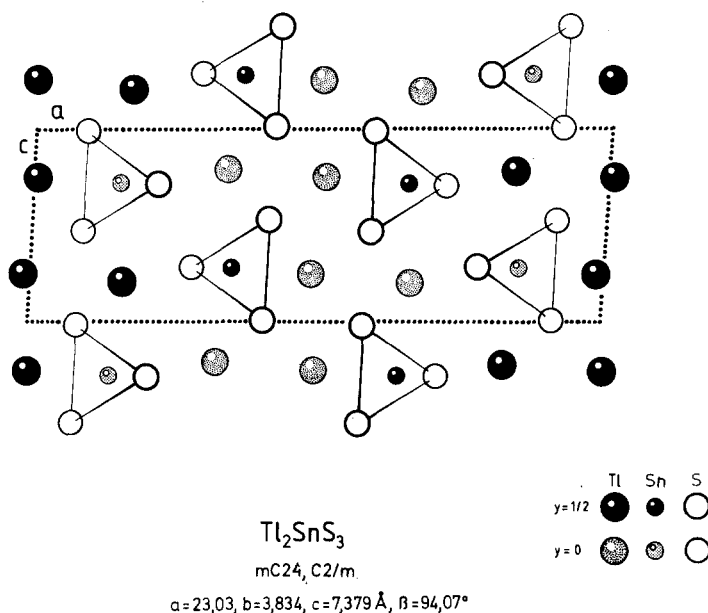


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von Tl_2SnS_3 entlang $[010]$

tionsperiode der Ketten umfaßt ein SnS_4 -Tetraeder, somit liegen also Einer-Einfachketten¹³ vor. Die Tetraeder sind leicht verzerrt. Erwartungsgemäß sind die Abstände des Zentralatoms zu den verbrückenden $\text{S}(3)$ -Atomen größer ($d_{\text{Sn}-\text{S}_b}$: 2,43 Å) als die zu den terminalen S-Atomen ($\bar{d}_{\text{Sn}-\text{S}_i}$: 2,364 Å). Vergleichbare Abstände ($\bar{d}_{\text{Sn}-\text{S}_b}$: 2,44 Å, $d_{\text{Sn}-\text{S}_i}$: 2,35 Å) werden in der Zweier-Einfachkette des Thio-stannatanions von $\text{K}_2\text{SnS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Lit.¹⁴) angetroffen. Der mittlere Sn—S-Abstand in Tl_2SnS_3 beträgt 2,397 Å, stimmt somit gut mit der Summe der von Shannon¹⁵ vorgeschlagenen Kristallradien (2,39 Å) überein.

Die Thio-stannatketten sind in der Kristallstruktur so angeordnet, daß die freien, nicht an der Verknüpfung beteiligten Tetraederkanten nähe-

Tabelle 2. Interatomare Abstände (bis 4.0 \AA) und Bindungswinkel in Tl_2SnS_3 (Standardabweichungen sind in Klammern angegeben)

Tl(1)–S(2)	3,129 (6)	(2 ×)	Tl(2)–S(1)	3,285 (7)	(2 ×)	Sn–S(2)	2,360 (8)
–S(1)	3,152 (6)	(2 ×)	–S(2)	3,310 (7)	(2 ×)	–S(1)	2,367 (7)
–S(3)	3,484 (7)	(2 ×)	–S(1)	3,386 (6)	(2 ×)	–S(3)	2,430 (5)
–S(3)	3,798 (9)		–S(2)	3,409 (7)	(2 ×)	–Sn	3,834 (1)
–S(3)	3,941 (10)		–Sn	3,807 (3)	(2 ×)	–Tl(2)	3,807 (3)
–Tl(1)	3,834 (1)	(2 ×)					
–Tl(2)	3,896 (3)		–Tl(2)	3,682 (3)		S(3)–Sn–S(3)	104,2 (2)°
			–Tl(2)	3,834 (1)	(2 ×)	S(1)–Sn–S(2)	107,4 (3)°
			–Tl(1)	3,717 (3)		S(1)–Sn–S(3)	110,7 (2)°
			–Tl(1)	3,896 (3)		S(2)–Sn–S(3)	112,0 (2)°
S(1)–S(2)	3,571 (10)					S(3)–S(3)	3,834 (1)
–S(2)	3,809 (10)		S(2)–S(1)	3,571 (10)		–S(3)	3,929 (12)
–S(1)	3,834 (1)	(2 ×)	–S(1)	3,809 (10)		–S(1)	3,945 (10)
–S(3)	3,945 (10)	(2 ×)	–S(2)	3,834 (1)	(2 ×)	–S(2)	3,972 (11)
–S(1)	3,999 (11)		–S(3)	3,972 (11)	(2 ×)	–Sn	2,430 (5)
–Sn	2,367 (7)		–Sn	2,360 (8)		–Tl(1)	3,484 (7)
–Tl(1)	3,152 (6)	(2 ×)	–Tl(1)	3,129 (6)	(2 ×)	–Tl(1)	3,798 (9)
–Tl(2)	3,285 (7)	(2 ×)	–Tl(2)	3,310 (7)	(2 ×)	–Tl(1)	3,941 (10)
–Tl(2)	3,409 (7)	(2 ×)	–Tl(2)	3,409 (7)	(2 ×)		

rungsweise parallel zur (100)-Ebene verlaufen. In der Struktur sind jeweils drei Ketten über ein Thalliumatom miteinander verknüpft. Die Koordinationspolyeder der beiden kristallographisch unabhängigen Thalliumatome sind verschieden. Tl(1) ist trigonal prismatisch, Tl(2) dagegen annähernd würfelförmig von Schwefel umgeben.

Die Koordinationspolyeder der Thalliumatome sind durch gemeinsame Flächen formal zu unendlichen, parallel zu (100) verlaufenden Schichten verknüpft. Die Identitätsperiode entlang a umfaßt zwei solche Schichten, die jeweils um $b/2$ gegeneinander versetzt sind. Dadurch erhält das trigonal-prismatisch koordinierte Tl(1) zwei zusätzliche Schwefelnachbarn, so daß auch hier eine KZ von 8 resultiert. Zwischen den Schichten werden Lücken unterschiedlicher Geometrie ausgebildet, von denen die tetraedrischen durch Sn-Atome besetzt werden.

Tetraedrische Einer-Einfachketten werden auch in den A_2MX_3 -Verbindungen vom K_2CuCl_3 -Typ¹⁶ und K_2AgI_3 -Typ¹⁷ sowie in $(NH_4)_2CuCl_3$ (Lit.¹⁸) angetroffen. Hier herrschen in den $A-X$ -Teilgittern vergleichbare Bauprinzipien vor. In K_2CuCl_3 und K_2AgI_3 sind die Kaliumionen trigonal-prismatisch koordiniert (KZ = 7). In $(NH_4)_2CuCl_3$ sind die Ammoniumionen je zur Hälfte in würfelförmiger (KZ = 8) bzw. trigonal-prismatischer (KZ = 6 + 2) Anordnung von Chloratomen umgeben.

Der mittlere Tl-S-Abstand beträgt für Tl(1) 3,41 Å, für Tl(2) 3,35 Å; läßt also vorwiegend ionische Tl-S-Wechselwirkungen erwarten (r_{Tl^+} : 1,40 Å, $r_{S^{2-}}$: 1,84 Å¹⁹). Die Streuung der Abstände ist für Tl(2) vergleichsweise gering. Dagegen ist die Koordination von Tl(1) ausgesprochen polar und durch große Differenzen der Tl-S-Abstände gekennzeichnet. So werden vier annähernd gleich kurze Tl-S-Abstände (3,129 – 3,152 Å) zu der nicht von Schwefelatomen überdachten Prismenmantelfläche ausgebildet, die gegenüberliegende Hälfte der Koordinationssphäre ist durch wesentlich längere Tl-S-Abstände charakterisiert (3,484 – 3,94 Å). Dies könnte auf eine stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares am Tl^+ -Ion hinweisen.

Die Koordinationspolyeder um S(1) und S(2) sind sehr ähnlich (6 Tl + 1 Sn, einfach überdachtes trigonales Prisma). Die Koordinationsfigur um S(3) (4 Tl + 2 Sn) kann als stark deformiertes Oktaeder aufgefaßt werden. Der kürzeste S-S-Abstand beträgt 3,57 Å. Bindende S-S-Wechselwirkungen sind demnach auszuschließen.

Das Auftreten von Einer-Einfachketten in Tl_2SnS_3 ist insofern ungewöhnlich, als in vergleichbaren A_2MX_3 -Verbindungen mit vierwertigem Zentralatom wie Na_2GeS_3 (Lit.²⁰), Rb_2TiO_3 (Lit.²¹) und den Silikaten bzw. Germanaten mit Na_2SiO_3 -Struktur²²⁻²⁴ durchwegs – wie in $K_2SnS_3 \cdot 2H_2O$ (Lit.¹⁴) – Zweierketten mit alternierender Orientierung der Tetraeder ausgebildet werden. Einerketten hingegen liegen in den

ternären Sulfiden, Ba₂M^{II}S₃, mit Mn (Lit.²⁵), Cd (Lit.²⁶), Hg (Lit.²⁷) (K₂AgI₃-Typ) bzw. Fe (Lit.²⁸), Co (Lit.²⁸) und Zn (Lit.²⁹) (K₂CuCl₃-Typ) als Zentralatom vor.

Ein gemeinsames Merkmal all dieser Ketten besteht in den unterschiedlichen Abständen, die vom Zentralatom zu den terminalen bzw. zu den Brückenatomen des MX₂X_{2/2}-Tetraeders ausgebildet werden ($d_{M-X_t} < d_{M-X_b}$). Die beiden Kettenkonfigurationen unterscheiden sich jedoch signifikant bezüglich der Valenzwinkel im Tetraeder. Für die Zweierketten gilt: $\ast X_t - M - X_t > 109,5^\circ > \ast X_b - M - X_b$. Bei den Einkerketten ist $\ast X_b - M - X_b > 109,5^\circ > \ast X_t - M - X_t$ (K₂AgI₃-Typ) bzw. $\ast X_b - M - X_b > 109,5^\circ \sim \ast X_t - M - X_t$ (K₂CuCl₃-Typ). Die Thiostannatkette des Tl₂SnS₃ nimmt mit $\ast S_t - Sn - S_t \sim S_b - Sn - S_b \sim 109,5^\circ$ diesbezüglich eine intermediäre Stellung ein. Zur Klärung der Frage, inwieweit die Ausbildung von Einer-Einfachketten in Tl₂SnS₃ auf die spezifischen Koordinationserfordernisse des Thalliumions (stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares) zurückzuführen ist, wäre eine Untersuchung der entsprechenden Thiostannate des Kaliums bzw. Rubidiums wünschenswert.

Das analog zusammengesetzte Thalliumselenostannat, Tl₂SnSe₃ (Lit.³⁰), ist mit der vorliegenden Verbindung nicht isotyp. Dies ist insofern überraschend, da die Strukturchemie der bisher bekannten ternären Selenide sich eng an die der Sulfide anschließt. In Tl₂SnSe₃ ist das Zinnatom ebenfalls tetraedrisch koordiniert, doch werden dimere anionische Gruppen gebildet, die dem Thioanion in Na₄Sn₂S₆ · 14 H₂O (Lit.⁶) weitgehend entsprechen.

In einer jüngst erschienenen Veröffentlichung³¹ werden kristallographische Daten für Tl₂SnS₃ mitgeteilt, die von den in dieser Arbeit angegebenen Werten erheblich abweichen. Sie lauten: $a = 23,268$, $b = 3,842$, $c = 7,419 \text{ \AA}$, $\beta = 95,47^\circ$ *. Als mögliche Raumgruppen werden P2, Pm und P2/m angegeben. Zur Klärung dieses Sachverhalts wurde eine Guinier-Aufnahme angefertigt und mit den über die vorliegende Strukturbestimmung ermittelten Atomparametern ein Pulverdiagramm³² berechnet. Die Auswertung ist in Tab. 3 wiedergegeben. Ein Vergleich mit dem in³¹ veröffentlichten Pulverdiagramm ergibt eine so weitgehende Übereinstimmung bezüglich der Reflexlagen und -intensitäten, daß das Vorliegen einer anderen Modifikation von Tl₂SnS₃ in der in³¹ untersuchten Probe mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Die in Bezug auf die vorliegende Arbeit unterschiedlichen Angaben der Gitterkonstanten und Symmetrie von Tl₂SnS₃ sollten demnach auf eine unkorrekte Indizierung des Pulverdiagramms zurückzuführen sein.

* Zum besseren Vergleich wurden a - und c -Achse gegenüber der ursprünglich von³¹ gewählten Aufstellung vertauscht.

Tabelle 3. Auswertung eines Guinier-Diagramms von Ti_2SnS_3 :
 $a = 23,052(4)$, $b = 3,8365(8)$, $c = 7,386(2)$ Å, $\beta = 94,04(2)^\circ$, Raumgruppe C 2/m,
 $Z = 4$. $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 1,54051$ Å, interner Standard: Si: $a_0 = 5,43103$ Å.
 Die Gitterparameter wurden mit dem Programm PARAM¹⁰ verfeinert, die
 Berechnung der Reflexintensitäten wurde mit dem Programm LAZY PULVE-
 RIX³² durchgeführt (Reflexe mit $I_{\text{ber}} < 3,0$ sind nicht berücksichtigt)

h	k	l	d_{obs}	d_{ber}	I_{obs}	I_{ber}
2	0	0	11,504	11,497	m	29,5
4	0	-1	4,706	4,695	ss	4,5
4	0	1	4,388	4,385	ss	7,1
6	0	0	3,832	3,832	st	89,6
1	1	0	3,786	3,784	mst	29,5
0	0	2	3,687	3,684	sst	100,0
2	0	-2	3,582	3,582	s	8,2
2	0	2		3,438		4,1
3	1	0	3,437	3,431	ms	8,7
1	1	-1	3,384	3,382	mst	27,5
1	1	1	3,352	3,350	st	49,1
3	1	-1	3,149	3,148	s	9,7
4	0	2	3,005	3,007	s	10,2
5	1	0	2,947	2,946	st	77,7
8	0	0	2,871	2,874	ss	4,5
5	1	-1	2,781	2,779	st	58,8
6	0	-2	2,755	2,755	st	56,1
5	1	1	2,692	2,694	mst	49,9
1	1	-2	2,652	2,655	mst	47,9
1	1	2	2,626	2,624	m	18,7
6	0	2	2,569	2,567	st	52,8
3	1	-2	2,550	2,551	ss	3,6
7	1	0	2,495	2,495	m	13,9
3	1	2	2,475	2,472	ss	4,1
5	1	-2	2,352	2,353	m	13,2
8	0	-2	2,348	2,348	m	13,4
7	1	1	2,327	2,326	ms	10,6
5	1	2	2,250	2,251	m	15,8
10	0	-1	2,241	2,240	s	6,6
10	0	1	2,154	2,151	s	7,6
7	1	-2	2,118	2,119	ss	4,7
9	1	-1	2,077	2,076	s	4,8
1	1	3	2,050	2,049	m	14,9
3	1	-3	2,028	2,027	ms	10,3
3	1	3	1,967	1,968	ss	3,1
5	1	-3	1,930	1,930	m	14,4
0	2	0		1,918		29,0
12	0	0	1,918	1,916	st	13,8
5	1	3		1,845		9,5
0	0	4	1,842	1,842	mst	15,0
2	0	-4	1,840	1,839	ms	10,0
11	1	0	1,838	1,836	s	7,3
11	1	-1	1,808	1,808	mst	18,3

Tabelle 3 (Fortsetzung)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{ber}	<i>I</i> _{obs}	<i>I</i> _{ber}
9	1	2	1,796	1,797	ss	3,5
11	1	1	1,755	1,756	m	16,3
6	2	0	1,716	1,715	mst	18,1
6	0	-4	1,706	1,708	ms	3,7
7	1	3	1,706	1,705	ms	6,2
0	2	2	1,702	1,701	mst	21,2
11	1	-2	1,684	1,685	ms	10,1
1	1	-4	1,663	1,664	ss	4,9
9	1	-3	1,655	1,656	ms	5,9
12	0	2	1,655	1,653	ms	6,3
14	0	0	1,642	1,642	ss	3,3
6	0	4	1,617	1,616	s	5,9
11	1	2	1,603	1,604		12,5
8	0	-4	1,603	1,603	m	4,8
3	1	4	1,603	1,602		4,5
5	1	-4	1,592	1,594	s	5,7
14	0	-2	1,542	1,541	s	4,5
6	2	2	1,537	1,537	mst	20,9
5	1	4	1,531	1,531	ms	9,2
7	1	-4	1,520	1,521	s	7,0
11	1	-3	1,516	1,516	s	7,2
13	1	-2	1,508	1,507	s	6,5
8	2	-2	1,485	1,485	s	6,2
10	2	-1	1,456	1,457	ss	3,3
10	2	1	1,456	1,432		4,0
16	0	-1	1,429	1,430	ms	3,2
11	1	3	1,429	1,429		6,1
3	1	-5	1,369	1,370	s	4,0
12	2	0	1,356	1,356	ms	9,0

Literatur

- ¹ Krebs B., *Angew. Chem.* **95**, 113 (1983).
- ² Jumas J. C., Vermot-Gaud-Daniel F., Philippot E., *Cryst. Struct. Comm.* **2**, 157 (1973).
- ³ Jumas J. C., Philippot E., Vermot-Gaud-Daniel F., Ribes M., Maurin M., *J. Solid State Chem.* **14**, 319 (1975).
- ⁴ Krebs B., Schiwy W., *Z. anorg. allg. Chem.* **398**, 63 (1973).
- ⁵ Mark W., Lindqvist O., Jumas J. C., Philippot E., *Acta Cryst.* **B 30**, 2620 (1974).
- ⁶ Krebs B., Pohl S., Schiwy W., *Z. anorg. allg. Chem.* **393**, 241 (1972).
- ⁷ Jumas J. C., Philippot E., Maurin M., *J. Solid State Chem.* **14**, 152 (1972).
- ⁸ Klepp K. O., Eulenberger G., *Z. Naturforsch.* **39b**, 705 (1984).
- ⁹ Eulenberger G., *Z. Naturforsch.* **36b**, 687 (1981).
- ¹⁰ The X-RAY-System (1976). Techn. Rep. TR-446, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland, U.S.A.
- ¹¹ Cromer D. T., Mann J. B., *Acta Cryst.* **A 24**, 321 (1968).

- ¹² International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV. Birmingham: The Kynoch Press. 1974.
- ¹³ Liebau F., Naturwiss. **49**, 41 (1962).
- ¹⁴ Schiwy W., Blutau Cl., Gätjhe D., Krebs B., Z. anorg. allg. Chem. **412**, 1 (1975).
- ¹⁵ Shannon R. D., In: Structure and Bonding in Crystals (Navrotsky A., O'Keefe M., Hrsg.), Vol. II, S. 53. New York: Academic Press. 1981.
- ¹⁶ Brink C., MacGillavry C. H., Acta Cryst. **2**, 158 (1949).
- ¹⁷ Brink C., Stenfert-Kroese H. A., Acta Cryst. **5**, 433 (1952).
- ¹⁸ Brink C., vanArkel A. E., Acta Cryst. **5**, 506 (1952).
- ¹⁹ Pauling L., In: The Nature of the Chemical Bond. Ithaca: Cornell Univ. Press. 1940.
- ²⁰ Ribes M., Olivier-Fourcade J., Philippot E., Maurin M., Rev. Chim. Minér. **9**, 757 (1972).
- ²¹ Schartau W., Hoppe R., Z. anorg. allg. Chem. **408**, 60 (1974).
- ²² Völlenkle H., Z. Krist. **154**, 77 (1981).
- ²³ McDonald W. S., Cruickshank D. W. J., Acta Cryst. **22**, 37 (1967).
- ²⁴ Cruickshank D. W. J., Kálman A., Stephens J. S., Acta Cryst. **B 34**, 1333 (1978).
- ²⁵ Grey I. E., Steinfink H., Inorg. Chem. **10**, 691 (1971).
- ²⁶ Iglesias J. E., Pachali K. E., Steinfink H., J. Solid State Chem. **9**, 6 (1974).
- ²⁷ Sommer H., Hoppe R., Z. anorg. allg. Chem. **443**, 201 (1978).
- ²⁸ Hong H. Y., Steinfink H., J. Solid State Chem. **5**, 93 (1972).
- ²⁹ v. Schnering H. G., Hoppe R., Z. anorg. allg. Chem. **312**, 99 (1961).
- ³⁰ Jaulmes S., Houenou P., Mat. Res. Bull. **15**, 911 (1980).
- ³¹ Ajavon A.-L., Eholie R., Piffard Y., Tournoux M., Rev. Chim. Minér. **20**, 421 (1983).
- ³² Yvon K., Jeitschko W., Parthé E., J. Appl. Cryst. **10**, 73 (1977).