

CuYS₂: Ein ternäres Kupfer(I)-Yttrium(III)-Sulfid mit Ketten $\frac{1}{\infty}[\{\text{Cu}(\text{S1})_{3/3}(\text{S2})_{1/1}\}^{3-}]$ *cis*-kantenverknüpfter [CuS₄]⁷⁻-Tetraeder

Petra Lauxmann und Thomas Schleid*

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Februar 2000.

Professor Ulrich Müller zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Zartgelbe, lattenförmige Einkristalle des ternären Kupfer(I)-Yttrium(III)-Sulfids CuYS₂ erhält man durch Oxidation eines äquimolaren Gemenges der Metalle (Kupfer und Yttrium) mit Schwefel im molaren Verhältnis von 1:1:2 innerhalb von vierzehn Tagen bei 900 °C in evakuierten Quarzglasampullen, wobei die Gegenwart von CsCl als Flußmittel das Kristallwachstum fördert. Die Kristallstruktur von CuYS₂ (orthorhombisch, Pnma; a = 1345,3(1); b = 398,12(4); c = 629,08(6) pm; Z = 4) weist parallel [010] verlaufende Ketten $\frac{1}{\infty}[\{\text{Cu}(\text{S1})_{3/3}(\text{S2})_{1/1}\}^{3-}]$ aus *cis*-kantenver-

knüpften [CuS₄]⁷⁻-Tetraedern auf, die nach Art einer dichtesten Stabpackung hexagonal gebündelt sind und durch oktaedrisch koordinierte Y³⁺-Kationen dreidimensional vernetzt werden. Diese bilden mit den S²⁻-Anionen ein Netzwerk $\frac{3}{\infty}[\text{Y}(\text{S1})_{3/3}(\text{S2})_{3/3}]^{-}$ ecken- und kantenverknüpfter [YS₆]⁹⁻-Oktaeder nach Art der Ramsdellit-Topologie aus. Die Metall-Schwefel-Abstände in den [CuS₄]⁷⁻-Tetraedern überstreichen mit 230 (Cu–S2), 232 (Cu–S1) und 253 pm (Cu–S1', 2 ×) ein sehr weites Intervall, während jene (Y–S: 267–280 pm) in den [YS₆]⁹⁻-Oktaedern recht eng beieinanderliegen.

CuYS₂: A Ternary Copper(I) Yttrium(III) Sulfide with Chains $\frac{1}{\infty}[\{\text{Cu}(\text{S1})_{3/3}(\text{S2})_{1/1}\}^{3-}]$ of *cis*-Edge Connected [CuS₄]⁷⁻ Tetrahedra

Abstract. Pale yellow, lath-shaped single crystals of the ternary copper(I) yttrium(III) sulfide CuYS₂ are obtained by the oxidation of equimolar mixtures of the metals (copper and yttrium) with sulfur in the molar ratio 1:1:2 within fourteen days at 900 °C in evacuated silica ampoules, while the presence of CsCl as fluxing agent promotes their growth. The crystal structure of CuYS₂ (orthorhombic, Pnma; a = 1345.3(1), b = 398.12(4), c = 629.08(6) pm, Z = 4) exhibits chains of *cis*-edge linked [CuS₄]⁷⁻ tetrahedra with the composition $\frac{1}{\infty}[\{\text{Cu}(\text{S1})_{3/3}(\text{S2})_{1/1}\}^{3-}]$ running along [010] which are hexagonally bundled as closest rod packing. Charge equalization and three-dimensional interconnection of these

anionic chains occur via octahedrally coordinated Y³⁺ cations. These are forming together with the S²⁻ anions a network $\frac{3}{\infty}[\text{Y}(\text{S1})_{3/3}(\text{S2})_{3/3}]^{-}$ of vertex- and edge-shared [YS₆]⁹⁻ octahedra with ramsdellite topology. The metall-sulfur distances of the [CuS₄]⁷⁻ tetrahedra (230 (Cu–S2), 232 (Cu–S1), and 253 pm (Cu–S1', 2 ×)) cover a very broad interval, whilst these (Y–S: 267–280 pm) within the [YS₆]⁹⁻ octahedra range rather closely together.

Keywords: Rare-earth sulfides; Copper yttrium disulfide; Crystal structure

Einleitung

Während die ternären Verbindungen LiMS₂ in den Systemen Li₂S–M₂S₃ (M = Sc, Y und La) [1, 2] auf der Basis einer kubisch-dichtesten S²⁻-Anionenpackung mit ungeordnetem oder geordnetem (α-NaFeO₂-Typ [3]) Kationenteilgitter und oktaedrisch bzw. trigonal-antiprismatisch koordinierten Li⁺- und M³⁺-Kationen in der Halitstruktur (NaCl-Typ) kristallisieren, findet man für die bislang bekannten, formalen Kupfer(I)-Analoge (CuMS₂) ganz andere Aufbauprinzipien vor. Trotz nahezu identischer Ionenradien (r_i(Li⁺) = 59,

r_i(Cu⁺) = 60 pm für CN = 4 bzw. r_i(Li⁺) = 76, r_i(Cu⁺) = 77 pm für CN = 6) [4] weist die Kristallstruktur von CuScS₂ [5] zwar noch immer trigonal-antiprismatisch koordiniertes Sc³⁺ (r_i = 75 pm, CN = 6) [4] auf, dagegen besetzt Cu⁺ nun tetraedrische Lücken innerhalb der hexagonal-dichtest gepackten S²⁻-Teilstruktur. Dies gilt bezüglich der Cu⁺-Kationen auch für den Aufbau von CuLaS₂ [6], während der größere Ionenradius der La³⁺-Kationen (r_i = 110 pm, CN = 7) [4] diesen zu einer überkappt trigonal-prismatischen Siebenerkoordination durch die S²⁻-Anionen verhilft. Obwohl in beiden ternären Sulfiden vom Typ CuMS₂ (M = Sc, La) untereinander zu Schichten verknüpfte [CuS₄]⁷⁻-Tetraeder vorliegen, ist deren Konnektivitätsmuster grundverschieden. In der CuScS₂-Struktur erfolgt die wechselweise Verknüpfung über drei Ecken, in der CuLaS₂-Struktur über je eine Ecke und Kante

* Prof. Dr. Thomas Schleid
Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55
D-70569 Stuttgart
Telefax: +49(0)711/685-4241
E-Mail: schleid@iac.uni-stuttgart.de

pro [CuS₄]-Einheit, wobei sich in beiden Fällen gemäß $\frac{2}{\infty} \{[\text{CuS}_{3/3}\text{S}_{1/1}]^{3-}\}$ jeweils eine Tetraederecke nicht an der Kondensation beteiligt. Über die Kristallstruktur des „missing links“ CuYS₂ [7] ($r_i(\text{Y}^{3+}) = 90 \text{ pm}$, CN = 6) [4] war überraschenderweise kaum etwas bekannt.

Experimentelles

Die Darstellung von CuYS₂ gelingt problemlos durch Oxidation äquimolarer Gemenge der beiden Metalle (Kupfer: Aldrich, 99,999%; Yttrium: Chempur, 99,99%) mit Schwefel (Johnson-Matthey, 99,9995%) im molaren Verhältnis von 1:1:2. Nach vierzehn Tagen bei 900 °C bildet sich in evakuierten Quarzglasampullen das kristalline Produkt in Form

Tabelle 1 CuYS₂: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten ^{a)}	a = 1345,3(1) pm b = 398,12(4) pm c = 629,08(6) pm
Molares Volumen ^{a)}	V _m = 50,725(8) cm ³ /mol
Berechnete Dichte ^{a)}	D _x = 4,269 g/cm ³
Z	4
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Meßgerät	Flächenzähler IPDS (Fa. Stoe)
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07 \text{ pm}$)
Meßbereich	2° ≤ θ ≤ 28°
hkl	±h ≤ 17; ±k ≤ 5; ±l ≤ 8
F(000)	400
μ	24,39 mm ⁻¹
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorption	numerisch, Programm <i>HABITUS</i> [11]
Gemessene Reflexe	3254
Symmetrieunabhängige Reflexe	460
R _{int} /R _{σ}	0,087/0,061
Strukturbestimmung	Programm <i>SHELXS-86</i> [12]
Strukturverfeinerung	Programm <i>SHELXL-93</i> [13]
Streu Faktoren	International Tables, Vol. C [14]
Goodness-of-fit	0,917
R ₁	0,065 für alle 460 Reflexe 0,036 für 313 Reflexe mit F _o ≥ 4 σ (F _o)
wR ₂	0,067 für alle Reflexe
Restelektronendichten	1,34 (max.) bzw. -1,36 (min.) e ⁻ · 10 ⁶ pm ³

^{a)} Einkristalldaten

Tabelle 2 CuYS₂: Atomlagen und anisotrope Temperaturfaktoren

Lageparameter:	x/a	y/b	z/c
Cu (4c)	0,4465(1)	1/4	0,3919(2)
Y (4c)	0,13488(7)	1/4	0,4925(2)
S1 (4c)	0,4623(2)	1/4	0,7597(4)
S2 (4c)	0,2934(2)	1/4	0,2310(4)

Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter ^{a)}						
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu	335(7)	502(9)	246(8)	0	-82(6)	0
Y	113(3)	138(4)	152(4)	0	6(4)	0
S1	113(8)	148(12)	98(10)	0	14(8)	0
S2	135(9)	174(13)	117(11)	0	40(8)	0

^{a)} definiert als Temperaturfaktor:

$$\exp[-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12})]; U_{ij} \text{ in pm}^2$$

von rasenartig zu Polstern verwachsenen, zartgelben Nadelchen, die sich gegenüber feuchter Luft und Wasser als hydrolysebeständig erweisen. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete, derbere, lattenförmige Einkristalle werden durch Zugabe größerer Mengen an CsCl (E. Merck, *suprapur*) als hinterher mit Wasser auswaschbarem Flußmittel zu den Ausgangselementen bei nur 700 °C innerhalb von sieben Tagen erhalten. Höhere Reaktionstemperaturen und längere Reaktionszeiten bewirken die Bildung von CsCu₃Y₂S₅ im CsCu₃Er₂S₅-Typ [8] (durch Mobilisierung von Cs⁺-Kationen aus dem Flußmittel) und von Y₄S₃[Si₂O₇] im

Tabelle 3 CuMS₂ (M = Sc, Y, La): Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel

Abstände/pm:	CuScS ₂ [5] ^{a)}	CuYS ₂	CuLaS ₂ [6] ^{a)}
Cu-S	221,6 (S2) 236,2 (S1, 3×)	229,5 (S2) 232,4 (S1) 252,5 (S1', 2×)	233,8 (S2) 238,5 (S1) 246,6 (S1') 253,8 (S1'')
$\bar{d}(\text{Cu-S})$	232,6 (CN = 4)	241,7 (CN = 4)	243,2 (CN = 4)
M-S	255,2 (S2, 3×) 265,5 (S1, 3×)	267,3 (S2, 2×) 269,3 (S2') 279,6 (S1, 2×) 279,7 (S1')	289,3 (S2) 290,9 (S2') 292,2 (S1) 292,8 (S1') 294,0 (S2'') 295,2 (S2''')
$\bar{d}(\text{M-S})$	260,4 (CN = 6)	273,8 (CN = 6)	294,7 (CN = 7)
S1-Cu	236,2 (3×)	232,4 252,5 (2×)	238,5 246,6 253,8
S1-M	265,5 (3×)	279,6 (2×) 279,7	292,2 292,8 308,2
S2-Cu	221,6	229,5	233,8
S2-M	255,2 (3×)	267,3 (2×) 269,3	289,3 290,9 294,0 295,2

Winkel/grd:	CuScS ₂ [5]	CuYS ₂	CuLaS ₂ [6]
S1-Cu-S2	114,1	121,4	116,7
S1-Cu-S1	104,4 (3×) 114,1 (2×)	104,0 105,6 (2×) 109,4 (2×)	97,2 105,1 107,7 114,2 116,0
S1-M-S2	88,3 (6×) 176,6 (3×)	86,1 (2×) 89,2 (2×) 92,9 (2×) 173,3 (2×) 176,2	74,3 77,0 77,4 78,0 87,1 90,9 121,0 129,3 141,6 143,1 153,3 159,6
S1-M-S1	89,4 (3×)	84,5 (2×) 90,8	79,3 82,4 82,9
S2-M-S2	94,0 (3×)	93,3 (2×) 96,3	72,9 73,3 74,8 90,8 122,4 127,6

^{a)} Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Atomnummerierung für die Schwefelatome gegenüber der Originalliteratur [5, 6] vertauscht

$\text{Sm}_4\text{S}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Typ [9] bzw. $\text{Y}_2\text{S}[\text{SiO}_4]$ im $\text{Er}_2\text{S}[\text{SiO}_4]$ -Typ [10] (durch Aktivierung der SiO_2 -Gefäßwand unter dem Einfluß basischer Oxidkontamination). Ein tauglich erscheinender Einkristall wurde unter Paraffinöl ausgesucht und auf einem Flächenzähler (vgl. Tab. 1 zu Einzelheiten der Bedingungen) röntgenographisch vermessen. Schon bei der Bestimmung der Metrik war klar, daß es sich tatsächlich um das bereits in den frühen siebziger Jahren als orthorhombisch (potentielle Raumgruppe: $\text{P}2_12_12_1$) beschriebene CuYS_2 ($a = 631$, $b = 1366$, $c = 394$ pm) [7] handeln mußte, dessen Kristallstruktur bislang jedoch unaufgeklärt blieb.

Ergebnisse und Diskussion

Die Kristallstruktur von CuYS_2 (orthorhombisch, Pnma ; $a = 1345,3(1)$; $b = 398,12(4)$; $c = 629,08(6)$ pm; $Z = 4$; vgl. Tab. 2) enthält $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraeder und $[\text{YS}_6]^{9-}$ -Oktaeder (beide mit der Punktsymmetrie: $m.$, vgl. Abb. 1) als charakteristische Baugruppen. Parallel [010] verlaufen Ketten der Zusammensetzung $^1_{\infty} \{[\text{Cu}(\text{S}1)_{3/3}(\text{S}2)_{1/1}]^{3-}\}$ aus *cis*-kantenverknüpften $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraedern (Abb. 2), die nach Art einer dichtesten Stabpackung hexagonal gebündelt sind und durch oktaedrisch koordinierte Y^{3+} -Kationen dreidimensional vernetzt werden (vgl. Abb. 3). Die Metall-Schwefel-Abstände in den $[\text{CuS}_4]$ -Tetraedern überschreiten mit 230 bis 253 pm ein sehr weites Intervall, während jene (Y–S: 267–280 pm) in den $[\text{YS}_6]$ -Oktaedern recht eng beieinanderliegen (vgl. Tab. 3). Auch bei den Winkeln (S–M–S) rangieren jene für die $[\text{YS}_6]$ -Einheiten (85 – 96° bzw. 173 – 176°) näher an den Idealwerten als diejenigen (104 – 121°) innerhalb der $[\text{CuS}_4]$ -Gruppen. Erwartungsgemäß sind die bezüglich der Tetraederverknüpfung terminalen Cu–S-Abstände ($d(\text{Cu}–\text{S}2) = 230$ pm) die kürzesten, während jene von Cu^+ zu den $(\text{S}1')^{2-}$ -Anionen der verknüpfenden Kanten mit 253 pm ($2\times$) am längsten ausfallen. Dieser Effekt tritt jedoch bei den sechs Kantenlängen ($\equiv d(\text{S}^{2-}–\text{S}^{2-})$) der $[\text{CuS}_4]$ -Tetraeder nicht sonderlich in Erscheinung: Hier stehen 396 pm für die beiden verknüpfenden Werten von 384 bis 403 pm für die vier übrigen Kanten gegenüber. Im $[\text{Y}(\text{S}1)(\text{S}2)]^-$ -Teil der CuYS_2 -Struktur bilden die Y^{3+} -Kationen mit den S^{2-} -Anionen ein $^3_{\infty} \{[\text{Y}(\text{S}1)_{3/3}(\text{S}2)_{3/3}]^-\}$ -Netzwerk ecken- und kantenverknüpfter $[\text{YS}_6]^{9-}$ -Oktaeder nach Art der Ramsdellit-Topologie von $\gamma\text{-MnO}_2$ [15] aus. Es liegen also zunächst über gemeinsame Kanten (S1–S1 und S1–S2, je $2\times$) zu Doppelketten parallel [010] verknüpfte $[\text{YS}_6]$ -Oktaeder vor, deren dreidimensionaler Zusammenhalt durch Eckenverknüpfung der diesbezüglich noch nicht betroffenen Oktaederekanten (S2) innerhalb der (010)-Ebene gewährleistet wird (Abb. 4). Hier treten mit 374 (S1–S2) und 376 (S1–S1) auch die kürzesten $\text{S}^{2-}–\text{S}^{2-}$ -Abstände im gesamten System auf, die jedoch die Summe der S^{2-} -Ionenradien ($r_1 = 184$ pm, $\text{CN} = 6$) [4] problemlos überschreiten. Durch Auffüllung der Tetraederlücken in den Kanälen entlang [010] mit Cu^+ unter Ausbil-

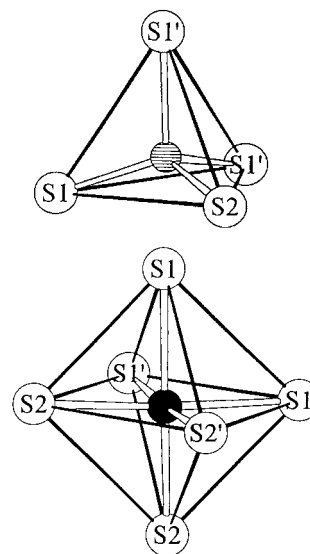


Abb. 1 Koordinationspolyeder $[\text{Cu}(\text{S}1)_3(\text{S}2)]$ (oben) und $[\text{Y}(\text{S}1)_3(\text{S}2)_3]$ (unten) in der Kristallstruktur von CuYS_2

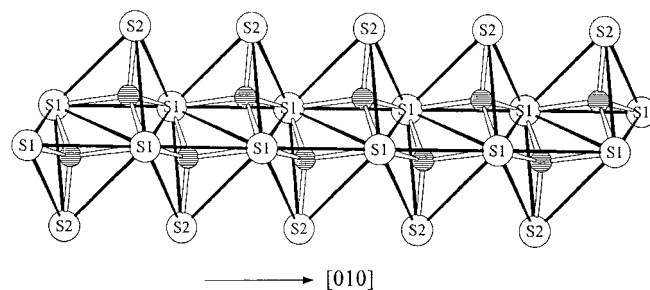


Abb. 2 Kette *cis*-kantenverknüpfter $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraeder gemäß $^1_{\infty} \{[\text{Cu}(\text{S}1)_{3/3}(\text{S}2)_{1/1}]^{3-}\}$ (Cu: schraffierte, S: offene Kreise) entlang [010] in der Kristallstruktur von CuYS_2

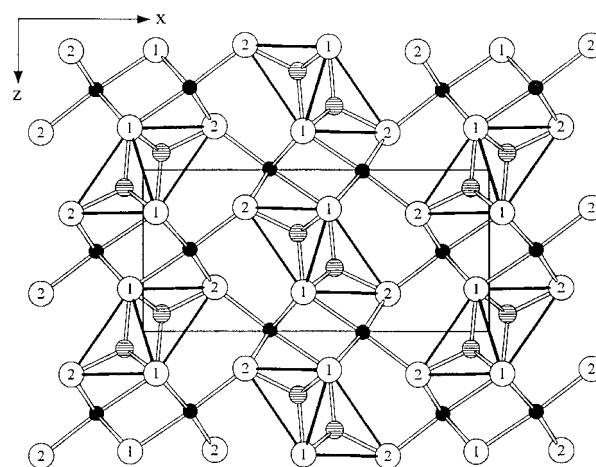


Abb. 3 Bündelung der Ketten $^1_{\infty} \{[\text{Cu}(\text{S}1)_{3/3}(\text{S}2)_{1/1}]^{3-}\}$ aus *cis*-kantenverknüpften $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraedern nach Art einer hexagonal-dichtesten Stabpackung, die durch oktaedrisch von S^{2-} koordinierte Y^{3+} -Kationen zur Kristallstruktur von CuYS_2 (Cu: schraffierte, Y: schwarze, S: offene Kreise) dreidimensional vernetzt wird

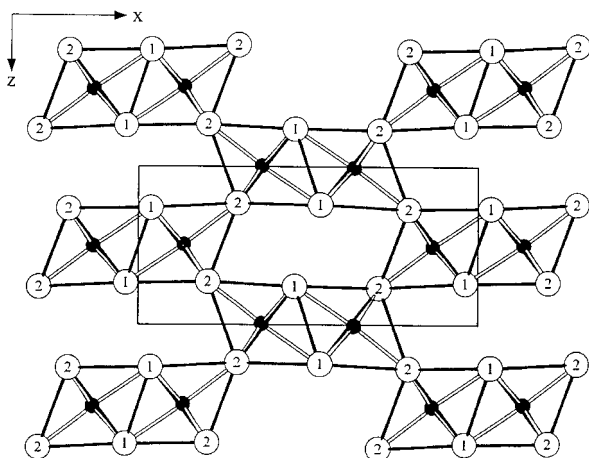


Abb. 4 Ramsdellit-analoges Netzwerk ${}^3_{\infty}[[Y(S1)_{3/3}(S2)_{3/3}]^-]$ ecken- und kantenverknüpfter $[YS_6]^{9-}$ -Oktaeder als Gerüst der Kristallstruktur von CuYS₂ (Y: schwarze, S: offene Kreise) mit ovalen Kanälen längs [010] zur Aufnahme von tetraedrisch durch S²⁻ koordinierten Cu⁺-Kationen

Tabelle 4 Motive der gegenseitigen Zuordnung in CuMS₂ (M = Sc, Y, La)

	CuScS ₂ ^{a)}			CuYS ₂			CuLaS ₂ ^{a)}		
	S1	S2	CN	S1	S2	CN	S1	S2	CN
Cu	3/3	1/1	4	3/3	1/1	4	3/3	1/1	4
M	3/3	3/3	6	3/3	3/3	6	3/3	4/4	7
CN	6	4		6	4		6	5	

^{a)} Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Atomnummerierung für die Schwefelatome gegenüber der Originalliteratur [5, 6] vertauscht.

Die Zuordnung der ${}^1_{\infty}[[Cu(S1)_{3/3}(S2)_{1/1}]^{3+}]$ -Teilstruktur erfolgt schließlich der Ladungsausgleich (vgl. Abb. 3). So läßt sich die Kristallstruktur von CuYS₂ auch mit dem Motiv einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung aus S²⁻-Anionen beschreiben, wobei in geordneter Weise die Hälfte der oktaedrischen Lücken durch Y³⁺- und ein Viertel der tetraedrischen Lücken durch Cu⁺-Kationen besetzt sind. Bei dieser Strukturbeschreibung fällt auf, daß eine ganz ähnliche bereits für beide Formen von Dy₂OS₂ [16] verwendet wurde. Hier ordnen sich allerdings die Dy³⁺-Kationen nach dem Motiv der hexagonal-dichtesten Kugelpackung an, während die Anionen in geordneter Weise *sämtliche* oktaedrische (S²⁻) und ein Viertel der tetraedrischen Lücken (O²⁻) besetzen. Gemäß der *anti-isotypen* Schreibweise [O(S1)(S2)(Dy1)(Dy2)] für das orthorhombische Dy₂OS₂-I (Raumgruppe: Pnma) liegen in CuYS₂ sogar *isopuntale* (d. h. gleichpunktartige) Verhältnisse vor, wenn man entsprechend der Formel [Cu(Y)□(S1)-(S2)] Cu gegen O, Dy1 gegen S1, Dy2 gegen S2 sowie S1 gegen Y ersetzt und S2 streicht. Das gleiche *anti-isotype* Isopuntal-Prinzip läßt sich auch auf das (dichtere) monokline Dy₂OS₂-II (Raumgruppe: P2₁/c) in Bezug auf die Kristallstruktur von CuLaS₂ [6] übertragen.

Vergleicht man den Madelung-Anteil der Gitterenergie (nach Hoppe: MAPLE [17, 18]) von CuYS₂ (MAPLE = 1858 kcal/mol) mit der MAPLE-Summe der binären Komponenten ($1/2 \times \text{MAPLE}(\text{Cu}_2\text{S})$ [19] + $1/2 \times \text{MAPLE}(\text{Y}_2\text{S}_3)$ [20]) = $1/2 \times 677 \text{ kcal/mol} + 1/2 \times 3022 \text{ kcal/mol}$), so ergibt sich mit 1850 kcal/mol ein Wert, der eine Abweichung von nur 0,4% aufweist. Dies verblüfft umso mehr, als die interatomaren Abstände (Cu⁺-S²⁻) in Cu₂S (224–242 pm für CN = 3 (21×), 218–224 plus 290 pm für CN = 2 + 1 (2×) sowie 225, 234, 256 plus 287 pm für CN = 3 + 1 (1×); Chalkosit-Typ [19]) bzw. (Y³⁺-S²⁻) in Y₂S₃ (263–285 pm für CN = 6 (3×) und 268–299 pm für CN = 7 (3×); D-Typ der Selten-Erd-Sesquisulfide [20]) nicht allzu gut mit jenen in CuYS₂ (vgl. Tab. 3) übereinstimmen. Innerhalb der Serie CuMS₂ (M = Sc, Y, La) stehen die sinkenden MAPLE-Werte allerdings sehr gut in Einklang mit den bei steigender Ordnungszahl anwachsenden M³⁺-Ionenradien: CuScS₂ (MAPLE = 1915 kcal/mol), CuYS₂ (MAPLE = 1858 kcal/mol), CuLaS₂ (MAPLE = 1778 kcal/mol).

Wir danken Herrn Dr. Falk Lissner für die Einkristallmessung und dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt/Main) für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] R. Ballestracci, E. F. Bertaut, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist.* **1964**, 87, 512; R. Ballestracci, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist.* **1965**, 88, 207.
- [2] M. Tromme, *C. R. Acad. Sci.* **1971**, C273, 849; C. M. Plug, A. Prodan, *Acta Crystallogr.* **1978**, A34, 250; M. van Dijk, C. M. Plug, *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15, 103.
- [3] S. Goldsztaub, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist.* **1935**, 58, 6; Th. Schleid, F. Lissner, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1993**, 30, 829.
- [4] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [5] J. P. Dismukes, R. T. Smith, J. G. White, *J. Phys. Chem. Solids* **1971**, 32, 913.
- [6] M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, A. Mazurier, M. Guittard, *Acta Crystallogr.* **1981**, B37, 1901.
- [7] M. Julien-Pouzol, M. Guittard, A. Mazurier, *C. R. Acad. Sci.* **1970**, C271, 1317; M. Julien-Pouzol, M. Guittard, *Ann. Chim. [Paris]* **1972**, 7, 253.
- [8] P. Lauxmann, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2000**, Suppl. 17, 175; vorgestellt auf der 8. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (DGK), Aachen, 13.–16. März 2000.
- [9] T. Siegrist, W. Petter, F. Hulliger, *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 2872; C. Sieke, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 131.
- [10] P. Lauxmann, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [11] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, *HABITUS*: Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die Absorptionskorrektur, Karlsruhe 1993, Gießen 1996.
- [12] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*: Program for Crystal Structure Determination from Diffractometer Data, Göttingen 1986.

- [13] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*: Program for Crystal Structure Refinement from Diffractometer Data, Göttingen 1993.
- [14] Th. Hahn, A. J. C. Wilson (Eds.), *International Tables for Crystallography*, 3rd Edit., Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, Boston, London 1992.
- [15] A. M. Byström, *Acta Chem. Scand.* **1949**, 3, 163; C. Fong, B. J. Kennedy, M. M. Elcombe, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 941.
- [16] Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 602, 39; vorgestellt auf der 6. Vortragstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), Fachgruppe Festkörperchemie, Siegen, 26.–28. September 1990.
- [17] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52; **1970**, 82, 7; **1980**, 92, 106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 95; **1970**, 9, 25; **1980**, 19, 110; *Z. Naturforsch.* **1995**, 50 a, 555.
- [18] R. Hoppe, *Adv. Fluorine Chem.* **1970**, 6, 387; *Izvj. Jugoslav. Centr. Krist. [Zagreb]* **1973**, 8, 21; *Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry*, C. J. M. Rooymans, A. Rabenau (Eds.), Amsterdam 1975.
- [19] H. T. Evans jr., *Nature* **1971**, 232, 69; *Z. Kristallogr.* **1979**, 150, 299.
- [20] Th. Schleid, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1993**, 30, 829.