

## **K<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>S<sub>3</sub> und Rb<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, Synthese und Struktur**

Von W. BRONGER und C. BURSCHKA

Aachen, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule

**Inhaltsübersicht.** Durch Umsetzungen von Alkalimetallcarbonaten mit Silber und Schwefel in der Schmelze wurden die ternären Sulfide K<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>S<sub>3</sub> und Rb<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>S<sub>3</sub> dargestellt. Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen führten zu einem neuen Schichtenstrukturtyp, in dem röhrenförmige Silber-Schwefel-Anordnungen mit nahezu trigonal planar von Schwefel koordinierten Silberatomen über gemeinsame S-Atome zu Schichten verknüpft werden, zwischen denen die Alkalimetallatome eingelagert sind.

Die monoklinen Elementarzellen enthalten vier Formeleinheiten. Die höchstsymmetrische Raumgruppe ist C2/m. Als Gitterkonstanten ergeben sich:

$$\begin{aligned} \text{K}_2\text{Ag}_4\text{S}_3: & a = 17,36(1) \text{ \AA}, \quad b = 4,296(2) \text{ \AA}, \quad c = 11,603(5) \text{ \AA}, \quad \beta = 108,32(3)^\circ; \\ \text{Rb}_2\text{Ag}_4\text{S}_3: & a = 17,88(1) \text{ \AA}, \quad b = 4,331(5) \text{ \AA}, \quad c = 11,849(5) \text{ \AA}, \quad \beta = 108,58(3)^\circ. \end{aligned}$$

### **K<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>S<sub>3</sub> and Rb<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, Synthesis and Crystal Structure**

**Abstract.** The ternary sulfides K<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>S<sub>3</sub> and Rb<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>S<sub>3</sub> can be synthesized by fusion reactions of alkali carbonates and sulfur with silver. X-ray investigations on single crystals suggest a new layer structure type, with a slightly distorted triangular sulfur coordination around the silver atoms. The sulfur triangles are connected together forming channels which are linked to layers. The alkali metal atoms are intercalated between these layers. The monoclinic unit cells (q. v. Inhaltsübersicht) contain 4 formula units. The space group with the highest possible symmetry is C2/m.

### **1. Zur Darstellung von Alkalithioargentaten**

Im Rahmen von Untersuchungen über ternäre Sulfide mit Alkali- und Übergangsmetallen gelang uns vor kurzem die Synthese der ersten Alkalithioargentate [1]. So konnte eine Kaliumverbindung durch Umsetzungen von Gemengen aus Kaliumcarbonat, Schwefel und Silber — die beiden erstgenannten Komponenten wurden im Überschuß eingesetzt — nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden bei 850°C in einer reinen Argonatmosphäre erhalten werden. Als Tiegelmaterial diente Korund. Nach dem Abkühlen der Reaktionsprodukte wurden harte dunkle Schmelzkuchen erhalten, aus denen durch Ausziehen mit kaltem Wasser, Waschen mit Alkohol und Trocknen im Vakuum anthrazitfarbene, metallisch glänzende Nadeln isoliert wurden. Die Analysen [1] führten mit befriedigender Genauigkeit zur Zusammensetzung K<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>S<sub>3</sub>. Obwohl auch die Guinierdiagramme verschiedener Chargen sich mit der aus Einkristallen ermittelten monoklinen Metrik der K<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>S<sub>3</sub>-Struktur ohne Störung indizieren ließen und obwohl die pyknometrisch bestimmte Dichte mit 4,88 g · cm<sup>-3</sup> mit dem röntgenographisch

gefundenen Wert ( $4,87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) in guter Übereinstimmung ist, zeigte sich, daß Spuren einer zweiten Phase im Reaktionsprodukt vorhanden waren, da unter vielen Kristallen einer mit bisher unbekannter Struktur isoliert wurde. Nach unseren bisherigen Untersuchungen handelt es sich hier um eine zweite Modifikation von  $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$ , allerdings kann eine Verbindung anderer Stöchiometrie noch nicht sicher ausgeschlossen werden.

Bei entsprechenden Versuchen zur Darstellung von Rubidiumthioargentaten konnten bisher zwei Verbindungen erhalten werden:  $\text{Rb}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$  und  $\text{RbAg}_3\text{S}_2$ . Ihre genauen Existenzbedingungen sind uns noch unbekannt. Beide Phasen konnten über Analysen [1], Dichtebestimmungen und die störungsfrei indizierbaren Guinierdiagramme charakterisiert werden. Die Rubidiumthioargentate haben den gleichen anthrazitfarbenen Metallglanz wie die Kaliumverbindung.  $\text{Rb}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$  kristallisiert in Nadeln, während  $\text{RbAg}_3\text{S}_2$  vorwiegend plättchenförmige Kristalle bildet.

Ein Argentat der Zusammensetzung  $\text{AAg}_3\text{S}_2$  wurde auch mit  $\text{A} \triangleq \text{Cs}$  synthetisiert. Über Verbindungen dieser Stöchiometrie soll im einzelnen später berichtet werden, im folgenden geht es um die Struktur der  $\text{A}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$ -Phasen.

## 2. Untersuchungen zur Kristallstruktur von $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$ und $\text{Rb}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$

Die Luftempfindlichkeit und die leichte mechanische Verformbarkeit der erhaltenen nadel-förmigen Kristalle erschwerten die Isolierung eines für Strukturaufklärungen geeigneten Individuums. Nach vielen Versuchen gelang es aber schließlich, eine  $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$ -Nadel von etwa 0,2 mm Länge, 0,03 mm Dicke und annähernd zylindrischem Querschnitt unzersetzt und unbeschädigt in einem unter Argon abgeschmolzenen Markröhrchen zu fixieren. Mit Hilfe von Weissenberg-Aufnahmen um [010] (Nadelachse) wurden die Reflexe h0l, h1l und h2l vermessen. Buerger-Aufnahmen lieferten die reziproken Ebenen hk0, hk1, 0kl und 1kl. Nach der Auswertung ergab sich eine monokline Elementarzelle. Die danach aus Guinieraufnahmen ( $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung) ermittelten Gitterkonstanten sind:  $a = 17,36(1) \text{ \AA}$ ;  $b = 4,296(2) \text{ \AA}$ ;  $c = 11,603(5) \text{ \AA}$  und  $\beta = 108,32(3)^\circ$ . Die Zelle enthält vier Formeleinheiten. Die einzige Bedingung für die Auslöschung von Reflexen:  $h + k \neq 2n$ , ergibt als höchstsymmetrische Raumgruppe  $\text{C}2/m$  (Nr. 12). Eine gleiche Intensitätsverteilung innerhalb der h0l- und der h2l-Schicht integrierter Weissenberg-Diagramme ließ erkennen, daß die Beträge der y-Komponenten interatomarer Vektoren nur ganze Vielfache von  $b/2$  annehmen können und somit die wesentlichen Strukturinformationen in den Reflexen h0l und h1l enthalten sind. Aus diesen beiden Schichten konnten mittels integrierter Weissenberg-Aufnahmen die Intensitäten von insgesamt 530 Reflexen teils photometrisch bestimmt, teils visuell geschätzt werden. Eine Diskussion der erstellten Patterson-Synthesen ergab unter Berücksichtigung der zu erwartenden Atomabstände, daß in der Raumgruppe  $\text{C}2/m$  als einzig mögliche Punktlage für alle Atome die Position 4i in Frage kommt. Darüberhinaus erwies sich aber wegen der Vielzahl der Peaks eine eindeutige Analyse des Patterson-Bildes als schwierig. Deshalb wurde für die weitere Strukturaufklärung der Weg über direkte Methoden zur Vorzeichenbestimmung der Strukturkoordinaten eingeschlagen. Dazu wurden die zur Verfügung stehenden Reflexintensitäten der h0l- und der h1l-Schicht entsprechend dem von WOLFSON [2] angegebenen Verfahren skaliert — jede Schicht für sich. Von den anschließend berechneten E-Werten waren 174 größer als 1,0. Ihre Verteilung lag deutlich bei der für den centrosymmetrischen Fall berechneten. Nach der Methode der symbolischen Addition konnten 170 Reflexen Vorzeichen bzw. Symbolkombinationen zugeordnet werden. Unter diesen befand sich die richtige Lösung. Die Synthese der E-Werte zeigte für diesen Fall vier verschiedene, starke, etwa gleich hohe Maxima. Die Vektoren zwischen ihnen konnten alle in der Patterson-Synthese wiedergefunden werden. Sie wurden

Tabelle 1 Vergleich der berechneten Strukturformfaktoren  $F_c$  mit den beobachteten Daten  $F_0$  von K<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>S<sub>3</sub>. Sehr starke, offensichtlich in ihrer Intensität verfälschte Reflexe sind mit '' markiert. Sehr schwache Reflexe, die nicht mehr signifikant über dem Untergrund lagen, sind mit ' markiert. Sie wurden bei der Verfeinerung ebenfalls ausgeschlossen

	$F_0$	$F_c$		$F_0$	$F_c$		$F_0$	$F_c$		$F_0$	$F_c$
0, 0, L			5	2'	10	0	110	112	-4	42	-32
4	224''	-300	6	2'	38	1	207''	243	-3	201	-204
5	227''	-261	7	169	161	2	123	116	-2	126	109
6	66	70	8	3'	28	3	159	157	-1	0'	-18
7	162	-165	9	208	197	4	84	-40	0	179	193
8	216	235	10	3'	-25	5	212	-209	1	67	71
9	65	-51	11	64	56	6	0'	14	2	69	56
10	40	42	12	101	-108	7	147	-141	3	47	-43
11	30	36				8	0'	37	4	115	-113
12	23	-36	6, 0, L			9	0'	8	5	106	-95
13	82	-57	-16	4'	39	10	0'	8	6	0'	31
14	50	20	-15	36	50	11	0'	-23	7	0'	-18
15	53	-41	-14	3'	-54				8	48	65
			-13	3'	18	10, 0, L			9	105	86
2, 0, L			-12	171	-166	-16	0'	34			
-16	67	63	-11	0'	-10	-15	0'	12	14, 0, L		
-15	0'	-25	-10	168	-151	-14	0'	8	-12	33	-24
-14	60	55	-9	0'	-8	-13	0'	8	-11	115	-105
-13	57	-56	-8	136	117	-12	0'	-24	-10	0'	21
-12	0'	0	-7	191	208	-11	0'	-3	-9	110	-101
-11	0'	-8	-6	0'	-18	-10	0'	46	-8	0'	11
-10	117	106	-5	232''	271	-9	0'	23	-7	62	48
-9	101	-103	-4	251''	-369	-8	234	240	-6	72	-55
-8	164	157	-3	0'	-7	-7	25	-21	-5	178	166
-7	101	-107	-2	214''	-296	-6	24	-23	-4	0'	30
-6	0'	-15	-1	0'	-19	-5	101	-88	-3	91	-82
-5	90	-88	0	144	158	-4	161	-166	-2	114	110
-4	93	79	1	118	119	-3	232''	-261	-1	0'	-39
3	101	-96	2	94	-97	-2	162	156	0	76	-60
4	254''	-407	3	238''		-1	108	-107	1	192	184
5	210''	-237	4	199	-222	0	199	231	2	70	-60
6	44	-50	5	97	89	1	65	76	3	78	55
7	0'	8	6	100	102	2	75	60	4	68	-47
8	210	217	7	0'	23	3	0'	-4	5	90	-83
9	128	127	8	40	51	4	0'	-3	6	0'	-21
10	0'	-11	9	30	42	5	249	-271	7	0'	28
11	82	92	10	84	-83	6	57	52	8	0'	-10
12	167	-157	11	0'	9	7	151	-144	9	134	104
13	0'	-35	12	93	-71	8	32'	-0	10	0'	-14
14	0'	11				9	94	97			
4, 0, L			8, 0, L			10	85	68	10, 0, L		
-16	93	85	-17	4'	12	11	0'	11	-15	54	44
-15	0'	20	-16	4'	22	12	66	59	-14	0'	-13
-14	91	92	-15	4'	28				-13	36	34
-13	3'	-18	-14	103	-100	12, 0, L			-12	59	-52
-12	132	-113	-13	0'	1	-17	56	-54	-11	57	-69
-11	0'	11	-12	157	-145	-16	54	69	-10	56	-52
-10	109	-99	-11	0'	14	-15	0'	3	-9	54	53
-9	72	-57	-10	0'	18	-14	0'	11	-8	0'	8
-8	200	198	-9	26	54	-13	47	46	-7	170	147
-7	2'	15	-8	173	168	-12	45	42	-6	0'	20
-6	64	-51	-7	195	201	-11	111	-96	-5	128	110
-5	136	135	-6	130	-114	-10	80	58	-4	64	-60
-3	116	115	-5	175	173	-9	167	-147	-3	0'	-21
2	230''	-387	-4	156	-159	-8	110	88	-2	40	-39
3	131	130	-3	221''	-263	-7	45	-56	-1	0'	-8
4	188	-220	-2	0'	-24	-6	0'	-0	0	118	-111
			-1	117	-120	-5	0'	-34	1	116	93



Tabelle 1 (Fortsetzung)

	F <sub>0</sub>	F <sub>c</sub>	F <sub>0</sub>	F <sub>c</sub>	F <sub>0</sub>	F <sub>c</sub>	F <sub>0</sub>	F <sub>c</sub>	F <sub>0</sub>	F <sub>c</sub>	
-1	49	-60	-2	53	67	-3	118	-95	-3	61	-73
0	0'	41	-1	43	-65	-2	0'	-2	-2	0'	23
1	158	147	0	150	136	-1	33	-36	-1	0'	6
2	0'	29	1	153	152	0	0'	39	0	37	-40
3	99	103	2	0'	15	1	0'	23	1	37	51
4	65	71	3	0'	-6	2	36	48	2	0'	-25
5	34	-52	4	0'	41	3	0'	-19			
6	0'	-12	5	209	-194	4	0'	-14			
7	37	-57	6	0'	26	5	135	-111	21, 1, L		
8	0'	11	7	39	-53	6	0'	-32	-11	41	-33
									-7	54	86
									-4	38	12
15, 1, L			17, 1, L			19, 1, L			-3	0'	-40
-11	0'	-20	-12	0'	36	-12	0'	-1	-2	0'	-36
-10	0'	36	-11	0'	-35	-11	55	-69	-1	0'	15
-9	34	-51	-10	51	68	-10	0'	11	0	39	-28
-8	56	74	-9	35	-58	-9	92	-81	1	69	78
-7	114	97	-8	35	33	-8	0'	18	3	59	40
-6	0'	6	-7	0'	3	-7	51	55			
-5	0'	-7	-6	0'	12	-6	51	-58			
-4	0'	-12	-5	33	-52	-5	0'	23	23, 1, L		
-3	191	-193	-4	57	74	-4	0'	24	-7	41	64

den vier kristallographisch verschiedenen Silberatomen zugeordnet. Die Kalium- und Schwefelatome wurden schließlich den niedrigeren Peaks dergestalt zugeordnet, daß Atome einer Sorte möglichst ähnlich umgeben waren. Das so erhaltene Strukturmodell erbrachte einen R-Wert von 0,23 und ließ sich mit wenigen Zyklen auf einen solchen von 0,16 verfeinern [3]. Dann wurden die stärksten, offensichtlich intensitätsverfälschten Reflexe (vgl. Tab.1) von der weiteren Verfeinerung ausgeschlossen, die mit isotropen Temperaturfaktoren zu einem R-Wert von 0,12 führte. Eine anisotrope Verfeinerung ergab keinen wesentlich niedrigeren R-Wert, wohl aber eine verbesserte Differenzfouriersynthese. Einen Vergleich der berechneten Strukturformfaktoren mit den beobachteten enthält Tab.1. Aus ihr ergab sich, daß alle bestimmten Vorzeichen richtig waren. Die nach der Verfeinerung erhaltenen Atomparameter sind in Tab.2 wiedergegeben.

Bezüglich der Verbindung Rb<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>S<sub>3</sub> war es bisher nicht möglich, Einkristalle zu isolieren. Deshalb beschränkten sich die durchgeführten Untersuchungen auf die Auswertung von Guinier-Pulveraufnahmen. Diese konnten mit Gitterkonstanten indiziert werden, die denen des K<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>S<sub>3</sub> sehr ähnlich

Tabelle 2 Atomparameter\*) der Verbindung K<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>S<sub>3</sub>

	x	z	U <sub>11</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>13</sub>
K1	0,332(1)	0,160(1)	0,020(5)	0,024(6)	0,002(4)
K2	0,187(2)	0,342(1)	0,014(4)	0,025(6)	-0,003(4)
Ag1	0,0106(3)	0,8782(4)	0,032(2)	0,026(2)	0,002(2)
Ag2	0,0204(3)	0,6334(4)	0,029(2)	0,028(2)	0,007(2)
Ag3	0,5945(4)	0,0916(5)	0,051(3)	0,037(3)	0,008(2)
Ag4	0,5946(3)	0,5129(4)	0,038(2)	0,026(2)	0,008(2)
S1	0,145(1)	0,042(1)	0,025(6)	0,023(6)	0,002(5)
S2	0,160(1)	0,613(2)	0,026(6)	0,027(7)	0,003(5)
S3	0,466(1)	0,720(1)	0,033(7)	0,018(6)	0,011(5)

\*) Für die Parameter U<sub>22</sub> können keine signifikanten Werte angegeben werden, da nur die Schichten h0l und h1l vermessen wurden.

sind. Ausgleichsrechnungen ergaben folgende Werte:  $a = 17,88(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,331(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,849(5) \text{ \AA}$  und  $\beta = 108,58(3)^\circ$ . Intensitätsrechnungen mit den für die Kaliumverbindung gefundenen Atomparameterwerten ergaben keine gute Übereinstimmung mit den beobachteten Werten, vornehmlich deshalb, weil Reflexe mit  $k = 0$  eine viel zu starke Filmschwärzung zeigten. Dies kann damit erklärt werden, daß sich die Kristalle mit ihrer Nadelachse bevorzugt in Richtung des Markröhrchens ausrichten. Auf diese Weise wird in Verbindung mit starker Absorption die Abbildung der  $h0l$ -Reflexe bevorzugt. Unter entsprechenden Bedingungen aufgenommene  $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$ -Intensitäten zeigten die gleichen systematischen Verfälschungen. Insgesamt sprechen die vorliegenden Daten für die Isotypie der beiden Verbindungen  $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$  und  $\text{Rb}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$ .

### 3. Strukturbeschreibung und Diskussion

Bei der für  $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$  gefundenen Atomanordnung (vgl. Abb. 1) handelt es sich um einen bisher unbekanntenen Schichtenstrukturtyp, in dem Silber-Schwefel-Gruppierungen in Ebenen  $\parallel (100)$  durch parallel verlaufende, mit Alkalimetallatomen besetzte Schichten getrennt werden.

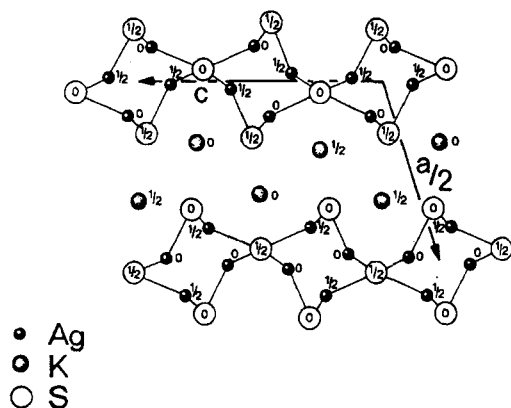


Abb. 1 Projektion der Struktur von  $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$  entlang der  $b$ -Achse

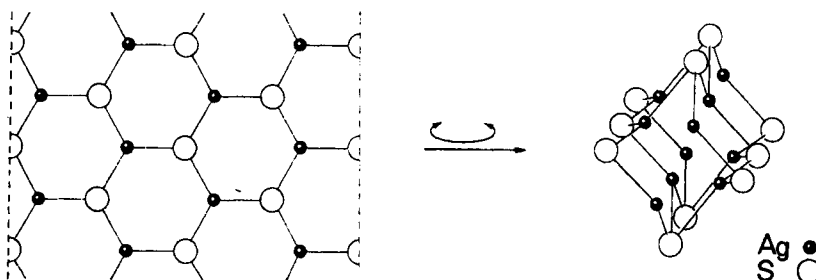
Bemerkenswert ist die für Silber gefundene Schwefelkoordination (vgl. Tab. 3). Alle vier kristallographisch verschiedenen Silberatome haben drei nächste Schwefelliganden mit ähnlichen Abständen. Die drei S-Atome bilden in allen Fällen ein fast gleichseitiges Dreieck. Die Silberatome liegen nur wenig außerhalb der Dreiecksebene. Eine ähnliche Dreieckskoordination wurde bisher nur für einen Teil der Silberatome im  $\text{Ag}_2\text{S}$  beobachtet.

Das Verknüpfungsprinzip dieser Dreieckskoordinationen im  $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$ -Typ zu den gefundenen Schichtpaketen ist in Abb. 2 mit einem erdachten Konstruktionschema erläutert. Dazu wird eine netzartige Verknüpfung der Schwefeldreiecke so aufgerollt, daß über einen Zusammenschluß entlang den gestrichelten Begrenzungsgeraden die gefundenen röhrenförmigen Gebilde entstehen, die dann über gemeinsame Schwefelatome zu den in Abb. 1 gezeigten Schichtpaketen führen.

Die zwei kristallographisch verschiedenen Kaliumatome sind beide von sechs Schwefelatomen verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Oktaeder bilden durch fort-

Tabelle 3 Interatomare Abstände in K<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>S<sub>3</sub> [Å]

K1— S1	3,10(2)	K2—2 S3	3,31(2)	Ag1— S1	2,50(1)
2 S1	3,29(2)	S2	3,31(2)	2 S3	2,77(1)
2 S2	3,38(2)	2 S2	3,33(2)	S1	3,12(2)
S3	3,35(2)	S1	3,33(2)	Ag2	2,90(1)
Ag3	3,53(2)	2 Ag3	3,57(1)	2 Ag3	2,91(1)
Ag4	3,61(1)	Ag1	3,57(1)	Ag1	2,96(1)
2 Ag1	3,61(1)	2 Ag4	3,62(1)	2 Ag3	3,26(1)
Ag2	3,62(1)	Ag4	3,63(1)	K2	3,57(1)
K2	3,76(2)	Ag2	3,69(1)	2 K1	3,61(1)
		K1	3,76(2)		
Ag2— S2	2,51(2)	Ag3—2 S1	2,46(1)	Ag4—2 S2	2,53(1)
2 S3	2,67(1)	S3	2,70(2)	S3	2,58(2)
S2	3,51(2)	2 Ag1	2,91(1)	S3	3,77(2)
Ag1	2,90(1)	2 Ag1	3,26(1)	2 Ag2	3,06(1)
2 Ag4	3,06(1)	Ag3	3,30(1)	2 Ag2	3,06(1)
2 Ag4	3,06(1)	2 K1	3,53(1)	Ag4	3,20(1)
Ag2	2,95(1)	K2	3,57(2)	K1	3,61(1)
2 K1	3,62(1)			2 K2	3,62(1)
K2	3,69(1)			K2	3,63(1)

Abb. 2 Zum Verknüpfungsprinzip der Schwefel- und Silberatome im K<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>S<sub>3</sub>-Typ. Die unterschiedlichen Bindungswinkel und -längen wurden in der Abbildung nicht berücksichtigt

gesetzte Flächen- und Kantenverknüpfungen zusammenhängende Schichten, die die Silber-Schwefel-Anordnungen voneinander trennen. Die drei kristallographisch verschiedenen Schwefelatome besitzen sehr unterschiedliche Umgebungen. Zur Beschreibung lassen sich verzerrte trigonale Prismen, deren Ecken mit Kalium- oder Silberatomen besetzt sind, konstruieren. Über den Viereckflächen sind zum Teil weitere Metallatome zur Koordinationssphäre hinzuzuzählen (vgl. Tab. 3).

Die hier beobachteten, für Silberverbindungen so ungewöhnlichen Strukturmerkmale, wurden unlängst auch bei einer Kupferverbindung der Zusammensetzung BaCu<sub>4</sub>S<sub>3</sub> nachgewiesen [4]. Erstaunlich ist dabei, durch welche geringfügige Änderung der Schichtanordnung der Einbau eines Bariumatoms an Stelle zweier

Kaliumatome ermöglicht wird. Erwähnt sei noch in diesem Zusammenhang, daß  $\text{KCu}_4\text{S}_3$  eine völlig andere Struktur besitzt [5], möglicherweise bedingt dadurch, daß hier eine gemischtvalente Verbindung mit elektrischer Leitfähigkeit vorliegt.

#### Literatur

- [1] J. EYCK, C. BURSCHKA u. W. BRONGER, *Naturwissenschaften* **60**, 518 (1973).
- [2] M. M. WOOLFSON, *Direct Methods in Crystallography*, University Press, Cambridge 1970.
- [3] Program System for X-Ray Crystallography, Computer Science Center, University of Maryland.
- [4] J. E. IGLESIAS, K. E. PACHALI u. H. STEINFINK, *Mat. Res. Bull.* **7**, 1247 (1972).
- [5] W. RÜDORFF, H. G. SCHWARZ u. M. WALTER, *Z. anorg. allg. Chem.* **269**, 141 (1952).

Bei der Redaktion eingegangen am 15. 7. 1975.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. W. BRONGER und Dr. C. BURSCHKA, Inst. f. Anorg. Chemie d. RWTH,  
D-5100 Aachen, Prof.-Pirlet-Str. 1