that only $^1/_5$ of the industrial $CO_2$ is still present in the atmosphere, since isotope exchange processes can increase the $^{13}C$-values without change of the total $CO_2$. Further experiments must be carried out for quantitative interpretation.

Received August 23, 1973

1. Bolin, B., Bischof, W.: Tellus **22**, 431 (1970)
2. Callendar, G. S.: Tellus **10**, 243 (1958)
3. Degens, E. T.: Geochemie der Sedimente. Stuttgart: F. Enke Verlag 1968
4. Kürschner, K., Popik, M. G.: Holzforschung **16**, 1 (1962)
5. Craig, H.: Geochim. Cosmochim. Acta **3**, 53 (1953)
6. Inadvertent Climate Modification, Report of the Study of Man's Impact on Climate. Cambridge, Mass.: MIT Press 1971

## $CaP_3$, ein neues Calciumphosphid *

W. Dahlmann und H. G. v. Schnering

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster

Erhitzt man Calcium und roten Phosphor im Verhältnis 1:3 unter Zusatz von einigen mg Schwefel [1] in einer Quarzampulle kurzzeitig auf 650 °C, so erhält man in stark exothermer Reaktion einen Schmelzkuchen von schwarzem $CaP_3$ im Gemisch mit geringfügigen Anteilen an anderen Calciumphosphiden. Mit Wasser bzw. Mineralsäuren zerfällt das Reaktionsprodukt unter $PH_3$-Abgabe in mattglänzende, z.T. blättchenförmige Bruchstücke von $CaP_3$, die gegen Hydrolyse unempfindlich sind. Durch Guinier-Aufnahmen konnte gezeigt werden, daß die hydrolysebeständigen schwarzen Bestandteile von käuflichem „technischem Calciumphosphid $Ca_3P_2$" die Verbindung $CaP_3$ sind.

$CaP_3$ kristallisiert triklin in $P\bar{1}$ mit $a = 5{,}590(2)$ Å, $b = 5{,}618(2)$ Å, $c = 5{,}665(2)$ Å, $\alpha = 69{,}96(1)°$, $\beta = 79{,}49(1)°$, $\gamma = 74{,}78(1)°$ und $Z = 2$. Die von uns untersuchten Kristalle waren ausnahmslos verzwillingt (Zwillingsachse [101]). Dadurch wurden der präzisen Bestimmung der Atompositionen Grenzen gesetzt. Alle Atome besetzen die Lage 2(*i*) mit folgenden Parametern [*x*, *y*, *z*]: Ca [0,325, 0,359, 0,354]; P(1) [0,002, 0,197, 0,999]; P(2) [0,130, 0,820, 0,604]; P(3) [0,396, 0,200, 0,900]. (Filmintensitäten, 353 Reflexe, Cu$K\alpha$, $R = 0{,}15$). Der Intensitätsverlauf der Guinier-Aufnahme wird durch dieses Modell ausgezeichnet wiedergegeben. Die Kristallstruktur von $CaP_3$ zeigt eine weitere Variante eines zweidimensionalen Strukturelementes mit dreibindigen und zweibindigen P-Atomen im Verhältnis 1:2, welches keine geschlossenen Sechsringe mehr enthält (Fig. 1). Der Vergleich des P-Gerüstes in $CaP_3$ mit denen in $BaP_3$[2] und $SrP_3$[3] sowie mit dem des schwarzen Phosphors (vgl. Abbildung in [3]) zeigt deutlich den Einfluß der Kationengröße auf die Ausbildung der verschiedenen Varianten einer 2-dimensional unendlichen Struktur ($>$P—P—P—)$_\infty$. In der $CaP_3$-Struktur verlaufen die Kanten der Phosphor-Rauten (Fig. 1) parallel den Achsen [100] und [001], während die Stapelung der Phosphorschichten parallel [010] erfolgt. Damit ist das Auftreten der Zwillingsachse [101] strukturell gut verständlich.

Die Bindungsabstände P—P betragen 2,17—2,25 Å, die Bindungswinkel 101—113°. Zur näheren Nachbarschaft des dreibindigen P(1) gehören zwei Ca-Atome [3,01; 3,41 Å], zu der des zweibindigen P(2) vier [2,91; 2,97; 3,22; 2,26 Å] und zu der des zweibindigen P(3) drei [2,93; 2,98; 3,07 Å]. Die Ca-Atome liegen in $CaP_3$ ebenfalls zwischen den P-Schichten und haben in ihrer Umgebung (6+2+1) P-Atome mit Ca—P=2,91—3,41 Å.

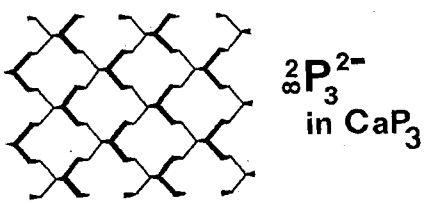


Fig. 1. Phosphorgerüst in $CaP_3$

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 3. September 1973

* Zur Chemie und Strukturchemie der Phosphide und Polyphosphide, 8.

1. Wichelhaus, W., v. Schnering, H. G.: unveröffentlicht
2. v. Schnering, H. G., Dahlmann, W.: Naturwissenschaften **58**, 623 (1971)
3. Dahlmann, W., v. Schnering, H. G.: ibid. **60**, 429 (1973)

## Neue ternäre Sulfide des Silbers

J. Eyck, C. Burschka und W. Bronger

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Ternäre Sulfide mit Silber und Alkalimetallen sind bisher nicht beschrieben worden. Das ist überraschend, denn mit Kupfer sind solche Phasen schon seit mehr als hundert Jahren bekannt [1, 2], und auch das Nachbarelement Palladium bildet entsprechende Verbindungen [3, 4].
Wir konnten jetzt über Umsetzungen in Schmelzen die Sulfide $CsAg_3S_2$, $RbAg_3S_2$ und $K_2Ag_4S_3$ synthetisieren (Tabelle).

Tabelle. Analysenwerte (berechnete Werte in Klammern)

| | Alkalimetall [Gew.-%] | Schwefel [Gew.-%] | Silber [Gew.-%] | Dichten [g·cm$^{-3}$] |
|---|---|---|---|---|
| $CsAg_3S_2$ | 25,7 (25,53) | 12,4 (12,32) | 62,2 (62,15) | 5,97 |
| $RbAg_3S_2$ | 18,4 (18,06) | 13,7 (13,55) | 67,4 (68,38) | 5,63 |
| $K_2Ag_4S_3$ | 12,6 (12,91) | 16,1 (15,87) | 70,8 (71,22) | 4,88 |

Mehrere Millimeter große, anthrazitfarbene, metallisch glänzende Kristalle wurden erhalten, wenn Gemenge aus Silbermetall, Alkalicarbonaten und Schwefel — die beiden letzteren Komponenten im Überschuß — 4 h in einer reinen Argonatmosphäre auf 800—850 °C erhitzt und die erhaltenen Schmelzen mit Wasser ausgezogen wurden. Bei den Versuchen mit Rubidium wurden auch Produkte erhalten, die nach analytischen und ersten röntgenographischen Untersuchungen die der Kaliumverbindung analoge Phase $Rb_2Ag_4S_3$ enthielten. Die gefundenen Sulfide sind an der Luft nicht stabil.
Strukturuntersuchungen an Einkristallen wurden beim $CsAg_3S_2$ begonnen. Gefunden wurde eine monokline Elementarzelle mit $a = 16{,}07$, $b = 4{,}327$, $c = 8{,}934$ Å und $\beta = 113°$. Die höchstsymmetrische Raumgruppe ist $C2/m$ (Nr. 12); mit $z = 4$ ergibt sich $\varrho = 6{,}04$ g·cm$^{-3}$. Die Atomanordnung läßt sich als eine Schichtenstruktur beschreiben, in der Schwefel-Silber-Schwefel-Schichtpakete parallel zur *a*-*b*-Ebene durch Alkalimetallschichten getrennt werden. $RbAg_3S_2$ ist der entsprechenden Cäsiumverbindung isotyp.

Wir möchten uns herzlich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Untersuchungen bedanken.

Eingegangen am 20. August 1973

1. Schneider, R.: J. pract. Chem. **108**, 16 (1865)
2. Rüdorff, W., Schwarz, H. G., Walter, M.: Z. anorg. allg. Chem. **269**, 141 (1952)
3. Bronger, W., *et al.*: ibid. **375**, 1 (1970)
4. Bronger, W., Huster, J.: J. Less-Common Metals **23**, 67 (1971)

## Neue ternäre Fluoride der Lanthaniden vom Typ $KMeF_4$

Ch. Hebecker

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen

Das Auftreten einer trigonalen Überstrukturvariante des $CaF_2$-Typs bei $KTlF_4$[1], $KYF_4$[2], $KTbF_4$[3] und $KErF_4$[4] regte zur Darstellung weiterer Vertreter dieses Strukturtyps in der Reihe der Lanthaniden an. Dabei wurden die Verbindungen

 © by Springer-Verlag 1973