## Die Monoantimonide RbSb und CsSb

The Monoantimonides RbSb and CsSb

Hans Georg von Schnering\*, Wolfgang Hönle und Gabriele Krogull Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80 (Büsnau)

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag am 14. Dezember 1979 gewidmet

Z. Naturforsch. 34b, 1678-1682 (1979); eingegangen am 30. Juli 1979

Alkali Metal Monoantimonides, Preparation, Structure

The alkali metal monoantimonides RbSb and CsSb were synthesized from the elements in sealed quartz ampoules. These compounds crystallize in the NaP-type structure (RbSb: P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (No. 19), a=731.5 pm, b=719.7 pm, c=1281.5 pm, Z=8; CsSb: P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (No. 19), a=757.6 pm, b=734.5 pm, c=1327.3 pm, Z=8). The main feature of the structures are  $\frac{1}{2}$  [Sb-] chains parallel to the b-axis with bond distances.  $\overline{d}$  (Sb-Sb) = 285.8 pm and 285.3 pm, respectively. These bond lengths are discussed in detail relative to those in elementary antimony and to the tetrahedral or covalent radii. The volume increment of Sb- can be derived to be 29.8 cm³· mole-1.

## 1. Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen über binäre Verbindungen der Alkalimetalle mit den Elementen der 5. Hauptgruppe konnten wir bei den Monophosphiden mit NaP und KP einen neuen Strukturtyp nachweisen [1, 2]. In dieser Struktur sind zwar wie im LiAs-Typ [3] ebenfalls eindimensional unendliche Schrauben  $\frac{1}{\infty}$  [Y-] von 2-bindigen Atomen der Elemente der 5. Hauptgruppe enthalten, jedoch ist im orthorhombischen NaP-Typ die gegenseitige Orientierung der Schrauben und die Auffüllung der Lücken durch die Alkalimetallatome wesentlich verschieden. Wir konnten zeigen, daß sich die MY-Phasen dieser Familie den verschiedenen Strukturtypen zuordnen lassen, wenn man die bekannten bzw. zu erwartenden Abstände M-Y und Y-Y berücksichtigt. Von den Antimoniden waren bisher NaSb [4] und KSb [5] strukturell charakterisiert worden. Beide kristallisieren im LiAs-Typ. LiSb konnte bisher weder von uns noch von Müller [6] dargestellt werden. RbSb und CsSb sind von Dorn und Klemm [7] als kongruent schmelzende Verbindungen beschrieben worden. Die Debye-Aufnahmen ließen den Schluß auf Isotypie nicht zu. Die Verbindungen gehören jedoch sicher nicht zum LiAs-Typ. Uns erschien deshalb die Frage wichtig, ob sich auch die Monoantimonide der Alkalimetalle in das oben erwähnte Schema einordnen lassen, oder einen weiteren Strukturtyp ausbilden.

0340-5087/79/1200-1678/\$ 01.00/0

Wir berichten im folgenden über die Strukturen und einige Eigenschaften von RbSb und CsSb.

# 2. Darstellung und Eigenschaften von RbSb und CsSb

Als Ausgangssubstanzen wurden Rubidiumbzw. Cäsiummetall benutzt, das durch Reduktion mit Calcium aus den Chloriden dargestellt und durch zweimalige Destillation im Hochvakuum gereinigt wurde. Nach den Erfahrungen bei der Synthese von Phosphiden und Arseniden der Alkalimetalle [1, 2] wurde in beiden Fällen als Reaktionsgefäß Quarzglas benutzt. Um die Druckbeständigkeit durch Angriff der Ampullenwandung infolge Korrision durch das Alkalimetall nicht herabzusetzen, werden die Metalle in einer speziellen, an einer Seite offenen Innenampulle eingesetzt. Die stöchiometrische Menge Antimon (p. A. Merck, Darmstadt; keine Typanalyse) wird unter Kühlung direkt auf das Alkalimetall gefüllt.

Anders als bei der Darstellung von Phosphiden [1] und Arseniden [2] erfolgt kein Zusatz von Iodspuren, da die Beweglichkeit des Antimons ausreichend ist und sich innerhalb weniger Tage fast quantitative Umsätze erzielen lassen. Die ausgeheizten Ampullen werden mehrmals mit Argon gespült und dann unter Ar-Atmosphärendruck abgeschmolzen. Wie aus den Phasendiagrammen Rb/Sb und Cs/Sb hervorgeht, sind RbSb und CsSb kongruent schmelzende Verbindungen [7]. Um das Zerkleinern eines Schmelzkuchens zur Isolierung von brauchbaren Einkristallen zu umgehen, wurden die

<sup>\*</sup> Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. G. von Schnering.

Verbindungen unterhalb des Schmelzpunktes synthetisiert.

Temperatur	Rb	Sb	CsSb
Aufheizen	in	$38\mathrm{h}$ auf $515^{\circ}\mathrm{C}$	in $36 \text{ h auf } 515 ^{\circ}\text{C}$
(Linear)	in	$12\mathrm{h}$ auf $570^\circ\mathrm{C}$	
Halten	in	$140\mathrm{h}$ auf $570^\circ\mathrm{C}$	in 130 h bei 515 °C
Abkühlen	in	$23  \mathrm{h} \ \mathrm{auf} \ 25  ^{\circ}\mathrm{C}$	in 17 h auf 25 °C

Bei den angegebenen Temperaturen erhält man neben polykristallinem Material auch Kristalle bis 0,5 mm Länge. Die Reaktion der Alkalimetalle mit Antimon erfolgt bereits beim Flüssigwerden der Metalle oft unter Feuererscheinung. Dabei bilden sich zunächst schwarze, bisher noch nicht näher charakterisierte inhomogene Produkte. Die Alkalimetalle reagieren in geringem Umfang mit der Ampullenwand zu einem braunen nicht abblätternden Belag. Nach Ablauf der oben angegebenen Reaktionszeiten liegen die Monoantimonide als spröde und leicht zerreibbare Kristallagglomerate vor, wie schon von Klemm und Mitarbeitern [7] beschrieben. Sie lösen sich leicht von der Glaswand. In feiner Pulverform erscheinen RbSb und CsSb mattschwarz; gut ausgebildete Einkristalle sind metallisch silberglänzend und zeigen, wie bereits für KSb beschrieben [5], eine Längsriefung in Richtung der Nadelachse. Wir konnten diese Längsriefung bei allen bisher präparierten Verbindungen MY nachweisen [1].

Bei der Hydrolyse mit Luftfeuchtigkeit zeigt sich bei allen MY-Verbindungen eine Abhängigkeit von der Stellung im Periodensystem. Die Phosphide der leichten Alkalimetalle entsprechen in ihrer Empfindlichkeit den Verbindungen  $M_3Y$  und  $M_5Y_4$ ; sie glühen besonders bei feiner Verteilung an der Luft auf und zerspratzen. Die Arsenide und Antimonide der schwereren Alkalimetalle sind merklich inerter. So lassen sich KSb ebenso wie RbSb und CsSb unter getrocknetem Petroleum handhaben. Auch bei den Hydrolyseprodukten der Verbindungen mit  $\frac{1}{\omega}$  [Y-]-Ketten ist die sich ändernde Empfindlichkeit erkennbar. Bei NaP und KP entsteht neben Phosphin auch Diphosphin, das oft zur Entzündung bzw. auch Explosion des Hydrolysegases führt. Bei den Arseniden von Kalium und Rubidium sowie bei den Antimoniden konnte dieser Vorgang dagegen nicht beobachtet werden.

Auch die Farbe der Verbindungen ändert sich schrittweise. Die Phosphide treten meistens in schwarzer pulvriger Form auf. Gut ausgebildete Einkristalle zeigen bisweilen metallisch grün reflektierende Flächen. Bei den entsprechenden Arseniden sind metallische, oft in verschiedenen Farben reflektierende Kristallflächen die Regel, während bei den Antimoniden die Flächen silberfarben reflektieren.

Die Auswahl von Einkristallen und die Befestigung im Markröhrchen erfolgte mit einem früher beschriebenen Verfahren im Vakuum bzw. Argonstrom [8].

#### 3. Strukturuntersuchungen

Weißenbergaufnahmen ließen bereits erkennen, daß die Intensitätsverteilung weitgehend dem beim NaP aufgefundenen Profil entsprach. Aufgrund der Auslöschungsbedingungen ergab sich für beide Ver-

Tab. I. Röntgenographische Charakterisierung von RbSb und CsSb: hkl, d-Werte [pm] und Intensitäten.

RbSb						CsSb
$h \ k \ l$	I	$\mathbf{d}$	h k l	I	d	$h \ k \ l  I  d \qquad \qquad h \ k \ l  I  d$
0 0 2 1 0 1 0 1 2 1 1 1 1 0 3 0 1 3 2 0 1 1 1 3	28 60 13 30 13 15 55 100	640,8 635,3 478,6 476,3 368,8 367,3 351,7 328,3	2 1 2 1 2 2 0 2 3 1 1 4 1 2 3 2 2 1 3 0 2 1 2 4	41 25 37 36 38 41 14 13	290,6 288,4 271,7 271,7 257,6 251,5 227,9 227,4	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	32 36 21 15 50 8	326,1 322,9 317,6 313,8 313,1 292,7	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	23 12 15 18 22 12	217,3 209,2 199,4 198,2 187,3 178,7	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

bindungen die Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>-D<sub>2</sub>. Von den Kristallen wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (Syntex P 1) die Intensitäten eines Oktanten gemessen (RbSb: AgKa-Strahlung;  $2\theta \le 46^{\circ}$ ; 984 Reflexe hkl, davon 970 Reflexe mit  $I \ge 2\sigma(I)$ ; CsSb: MoK $\alpha$ -Strahlung;  $2\theta \le 46^{\circ}$ , 593 Reflexe hkl, davon 561 Reflexe mit  $I \ge 2\sigma(I)$ . Korrekturen auf Absorption und anomale Dispersion wurden nicht durchgeführt. Die Gitterkonstanten wurden aus Pulveraufnahmen bestimmt (Eichsubstanz α-SiO<sub>2</sub>; Simon-Guinier-Technik [9]). Mit den Strukturparametern von NaP ließen sich in wenigen Zyklen die entsprechenden Ortsparameter von RbSb und CsSb bestimmen. Die anisotrope Verfeinerung der Temperaturfaktoren führte bei RbSb mit 970 Reflexen hkl zu R = 0.072, bei CsSb mit 561 Reflexen hklzu R = 0.068. Zur röntgenographischen Identifizierung von RbSb und CsSb können die in Tab. I angegebenen d-Werte benutzt werden. Strukturfaktorlisten können angefordert werden (HGS). Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem XTL (Scintag) bzw. ORFEE [10] durchgeführt.

#### 4. Ergebnis

Rubidiummonoantimonid, RbSb, kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1-D_2^4$  (Nr. 19) mit a=731,5(3) pm; b=719,7(4) pm; c=1281,5(6) pm und Z=8 Formeleinheiten in der Elementarzelle (d<sub>ber.</sub> = 4,080 g/cm³). Die Atome besetzen die in Tab. II angegebenen Positionen.

Cäsiummonoantimonid, CsSb, kristallisiert ebenfalls in  $P2_12_11_1-D_2^4$  (Nr. 19) mit a=757,5(6) pm; b=734,5(5) pm; c=1327,3(7) pm und Z=8 Formeleinheiten in der Elementarzelle (d<sub>ber.</sub> = 4,580 g/cm<sup>3</sup>). Die Ortsparameter sind ebenfalls in Tab. II wiedergegeben.

### 5. Diskussion

RbSb und CsSb kristallisieren im NaP-Typ [1]. Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. III zusammengestellt. Abb. 1 zeigt die

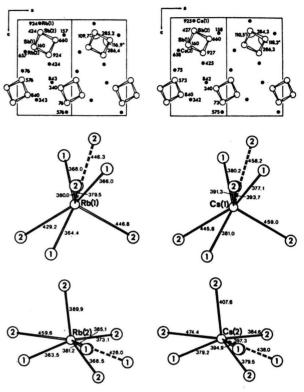


Abb. 1 (oben): Projektion der Strukturen von RbSb (links) und CsSb (rechts) längs [010]. Der Verlauf der Sb-Helix ist angedeutet (offene Kreise). Die z-Parameter (× 1000) sind jeweils auf der linken Hälfte, die Sb-Sb-Bindungen und -winkel auf der rechten Hälfte angegeben;

(unten): Koordinationspolyeder der Metallatome. Die Bindungsabstände sind in pm angegeben. Die Ziffern in den Kreisen geben die kristallographische Benennung der Sb-Atome an (vgl. Tab. II und Tab. III).

Tab. II. Ortsparameter und B-Werte [Ų] der isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren für RbSb und CsSb (Standardabweichungen). Die anisotropen  $B_{ij}$  sind definiert für  $\exp(-1/4 (B_{11}h^2a^{*2} + \cdots + 2 B_{12}hka^*b^* + \cdots))$ .

Atom	x	y	z	В	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	$\mathrm{B}_{23}$
Rb(1) Rb(2) Sb(1) Sb(2)	0,4057(5) 0,1472(4) 0,3051(3) 0,4201(3)	0,9244(4) 0,6574(4) 0,1603(3) 0,4240(3)	0,0366(2) 0,3331(2) 0,2841(1) 0,1306(1)	3,6(1) 2,9(1) 2,4(1) 2,4(1)	5,32(16) 2,22(9) 1,87(6) 2,47(6)	2,96(11) 2,87(9) 2,48(6) 2,36(6)	3,46(10) 3,73(10) 3,00(6) 2,48(6)	$0.81(13) \\ -0.23(10) \\ -0.16(6) \\ 0.21(6)$	-1,71(12) $0,09(6)$ $0,21(5)$ $-0,14(6)$	-0,42(9) $-0,47(9)$ $-0,02(6)$ $-0,05(5)$
$ \begin{array}{c} \operatorname{Cs}(1) \\ \operatorname{Cs}(2) \\ \operatorname{Sb}(1) \\ \operatorname{Sb}(2) \end{array} $	0,4138(5) 0,1430(4) 0,3151(4) 0,4242(4)	0,9250(4) 0,6583(4) 0,1604(5) 0,4268(4)	0,0316(2) 0,3348(2) 0,2804(2) 0,1358(2)	3,4(2) 2,8(2) 2,2(1) 2,0(1)	7,0(2) 3,2(1) 2,7(1) 3,4(1)	2,8(1) 2,9(1) 2,5(1) 2,1(1)	2,0(1) 2,5(1) 1,7(1) 1,1(1)	0,5(1) $-0,2(1)$ $-0,1(1)$ $0,1(1)$	-1,6(1) $0,1(1)$ $0,1(1)$ $-0,1(1)$	$   \begin{array}{r}     -0.3(1) \\     -0.6(1) \\     0.1(1) \\     -0.0(1)   \end{array} $

Tab. III. Interatomare Abstände [pm] und Bindungswinkel in den Sb-Helices (Standardabweichungen) für RbSb und CsSb bis zu 500 pm.

RbSb		CsSb	
$\begin{array}{c} \textbf{Sb(1)} - \textbf{Sb(1)} \\ - \textbf{Sb(2)} \\ - \textbf{Rb(1)} \\ - \textbf{Rb(2)} \end{array}$	$467,4(3) \ 2 \times \\ 285,2(3); \ 286,4(3) \\ 364,4(4); \ 366,0(4); \ 368,0(3) \\ 363,5(4); \ 381,2(4); \ 385,1(4); \ 428,0(4)$	Sb(1)-Sb(1) -Sb(2) -Cs(1) -Cs(2)	$468,9(4) \ 2 \times \\ 284,3(5); \ 286,3(4) \\ 377,1(5); \ 380,2(4); \ 381,0(4) \\ 379,2(5); \ 394,9(5); \ 397,8(5); \ 438,1(5)$
Sb(2) -Sb(1) -Sb(2) -Rb(1) -Rb(2)	285,2(3); 286,4(3) $487,2(3) 2 \times$ 379,5(4); 380,0(4); 429,3(4); 446,3(4); 446,8(4) 368,5(3); 373,1(4); 389,9(3); 459,6(4)	$egin{array}{l} { m Sb}(2) - { m Sb}(1) \\ - { m Sb}(2) \\ - { m Cs}(1) \\ - { m Cs}(2) \end{array}$	284,3(5); 286,3(4) 489,9(4) 2× 391,3(5); 393,8(5); 445,8(5); 458,2(5); 459,0(5) 379,5(4); 384,6(5); 407,7(6); 474,4(5)
Rb(1)-Sb(1) -Sb(2) -Rb(1) -Rb(2)	364,4(4); 366,0(4); 368,0(3) 379,5(4); 380,0(4); 429,2(4); 446,3(4); 446,8(4) $453,5(4) 2 \times$ 400,6(4); 403,9(5); 466,8(4); 468,8(5); 495,2(5)	Cs(1)-Sb(1) -Sb(2) -Cs(1) -Cs(2)	377,1(5); 380,2(4); 381,0(4) 391,3(5); 393,7(5); 445,8(5); 458,2(5); 459,0(5) $465,4(4) \ 2 \times$ 404,7(4); 416,6(5); 488,6(6); 492,4(5)
$\begin{array}{c} {\rm Rb}(2){\rm -Sb}(1) \\ {\rm -Sb}(2) \\ {\rm -Rb}(1) \\ \\ {\rm -Rb}(2) \end{array}$	$\begin{array}{c} 363,5(4);\ 381,2(4);\ 385,1(4);\ 428,0(4)\\ 368,5(3);\ 373,1(4);\ 389,9(3);\ 459,6(4)\\ 400,6(4);\ 403,9(5);\ 466,8(4);\ 468,8(5);\\ 495,2(5)\\ 470,6(4)\ 2\times \end{array}$	$     \begin{array}{c}       \text{Cs}(2) - \text{Sb}(1) \\       - \text{Sb}(2) \\       - \text{Cs}(1)     \end{array}   $	$\begin{array}{c} 379,2(5);\ 394,9(5);\ 397,3(5);\ 438,0(5)\\ 379,5(4);\ 384,6(5);\ 407,6(6);\ 474,4(5)\\ 404,7(4);\ 416,6(5);\ 488,6(6);\ 492,4(5) \\ 482,2(4)\ 2\times \end{array}$
	Sb(2) 116,93(8)°; Sb(1) 109,72(6)°		-Sb(2) 118,3(1)°; -Sb(1) 110,5(1)°

Projektion der Strukturen längs [010] und die Koordination der Alkalimetallatome.

Der Strukturtyp ist von uns am Beispiel von NaP ausführlich diskutiert worden [1] (Abb. 1). Deshalb sollen an dieser Stelle nur die für RbSb und CsSb typischen Größen erörtert werden. Die Bindungsabstände Sb—Sb betragen 285,2 pm und 286,4 pm bzw. 284,3 pm und 286,3 pm.

Wie in NaP und KP [1] weichen also die kristallographisch unterschiedlichen Sb-Sb-Abstände nur wenig voneinander ab. Die Mittelwerte (285,8 pm bzw. 285,3 pm) sind im Rahmen der Standardabweichungen gleich und unterscheiden sich auch von denen in NaSb (286 pm) und KSb [5, 11] (285 pm) nicht. Damit ist der Abstand zwischen den formalen Sb1--Ionen der 1 (Sb-)-Ketten unabhängig von der Größe und der unterschiedlichen Polarisation der Kationen Na+, K+, Rb+ und Cs+. Allerdings ändern sich Ganghöhe und Radius der 1 (Sb-)-Helix, was sich z.B. in der Änderung der Bindungswinkel und Torsionswinkel der Sb-Sb-Bindungen widerspiegelt. Mit wachsendem r(M+) wird die Ganghöhe h größer und der Radius R kleiner. In gleichem Sinne wachsen die mittleren Bindungswinkel Sb-Sb-Sb von 108° auf 114° und die mittleren Torsionswinkel von 58° auf 66° an. Eine ausführliche Diskussion über diese Einzelheiten wird für die Vertreter des LiAs-Typs und des NaP-Typs im Zusammenhang erfolgen [12].

Die Kationenkoordination ist im NaP-Typ unübersichtlich und nicht frei von Willkür abgrenzbar [1]. Die Koordinationspolyeder (Abb. 1) sind durch  $d(M-Sb) \le 500$  pm abgegrenzt. In diesem Bereich liegen aber auch schon M-M-Abstände und solche M-Sb-Abstände, die aus strukturellen Gründen keine Bindungsfunktion ausüben sollten [1]. Werden nur die eigentlich bindenden M-Sb-Kontakte gewertet (in Abb. 1 durchgezogene Linien) ergeben sich als Mittelwerte 390,6 pm und 388,7 pm bzw. 404,0 pm und 402,6 pm für die kristallographisch verschiedenen Rb(1) und Rb(2) bzw. Cs(1) und Cs(2). Insgesamt ist also  $\bar{a}(Rb-Sb) = 390 \text{ pm}$  und  $\bar{a}(\text{Cs-Sb}) = 403 \, \text{pm. Subtrahiert man die Ionenradien}$  $r(Rb^{+}) = 148 \text{ pm und } r(Cs^{+}) = 169 \text{ pm, so erhält}$ man für den "äußeren" Radius nach Klemm [13]  $r_a^{[6]}(Sb^-) = 233 \text{ pm}$  (Mittel aus 242 pm und 234 pm; korrigiert auf KZ = 6). Dieser Wert entspricht dem von Klemm aus den Strukturen von NaSb und KSb abgeleiteten (234 pm). Auffällig ist jedoch der Unterschied von 8 pm zwischen den aus RbSb und CsSb errechneten Werten. Man kann also offensichtlich bezüglich der ra nicht sicher mit der Radien-Additivität rechnen.

Wie bereits oben erwähnt, sind die Bindungslängen Sb-Sb in allen Monoantimoniden der Alkalimetalle im Rahmen der Standardabweichungen gleich mit einem Mittelwert d(Sb-Sb) = 285,5 pm. Als Bindungsradius für kovalent 2-bindige Sb- ergibt sich daraus  $r^{[2]}(Sb^-) = 142.8 \text{ pm} \triangleq 143 \text{ pm}$ . Dieser Radius entspricht zwar dem halben Bindungsabstand im elementaren Antimon (290,8 pm → 145 pm), ist aber wesentlich größer als der Tetraederradius nach Pauling [14] r<sup>[4]</sup>(Sb) = 136 pm und auch größer als der Kovalenzradius rkov(Sb) = 141 pm [14]. Man kann nun zeigen [15], daß die beiden verschiedenen Sb-Sb-Kontakte im elementaren Antimon (290,8 pm und 335,5 pm; je  $3\times$ ) zur Summe der Bindungsordnungen  $\sum n_i = 3$  führen, wenn für den Einfachbindungsabstand d<sub>1</sub>(Sb) = 274 pm gesetzt wird. Dies ist in überraschend guter Übereinstimmung mit dem Radius  $r^{[4]}(Sb) \simeq r_1(Sb) =$ 137 pm. Damit wären dann den Sb-Sb-Abständen im Element die Bindungsordnungen  $n_1 = 0.70$  bzw.  $n_2 = 0.30$  zuzuschreiben. Der Bindungsabstand Sb--Sb- ist also nicht mit dem kürzesten Abstand im Element zu vergleichen, sondern mit 2 r<sub>1</sub>(Sb) =

274 pm <d(Sb<sup>-</sup>–Sb<sup>-</sup>) = 286 pm. Die Vergrößerung des Abstandes um 12 pm führen wir auf die Abstoßung der formalen Ladungen im  $_{\infty}^{1}$  [Sb<sup>-</sup>]-Polyanion zurück. Für die entsprechenden Phosphide und Arsenide ergeben sich ganz analoge Verhältnisse [15].

Ausden Molvolumina  $MV(RbSb) = 50.79 \, \mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$  und  $MV(CsSb) = 55.60 \, \mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$  ergibt sich nach Subtraktion der Ioneninkremente nach Biltz [16]  $V(Rb^+) = 20 \, \mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$ ;  $V(Cs^+) = 26 \, \mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$ ) für das Inkrement von Sb- die Werte  $V(Sb^-) = 30.8 \, \mathrm{bzw}.\ 29.6 \, \mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$ . Zusammen mit den Werten aus NaSb[4] und KSb[11] (29.4 bzw. 29.6 cm<sup>3</sup> · mol<sup>-1</sup>) ergibt sich als Mittelwert  $V(Sb^-) = 29.8 \, \mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$ , der mit dem früher von Klemm und Busmann ermittelten übereinstimmt [17].

Ein Teil der Untersuchungen wurde noch im Anorganisch-chemischen Institut der Universität Münster durchgeführt. Herrn Dr. K. Peters danken wir für die Messung der Beugungsintensitäten. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie gewährten uns großzügige materielle Hilfe.

H. G. von Schnering u. W. Hönle, Z. Anorg. Allg. Chem. 456, 194 (1979).

<sup>[2]</sup> W. Hönle, Dissertation, Münster 1975.

<sup>[3]</sup> D. T. Cromer, Crystallogr. 12, 36 (1959).
[4] D. T. Cromer, Acta Crystallogr. 12, 41 (1959).

 <sup>[4]</sup> D. T. Cromer, Acta Crystallogr. 12, 41 (1959).
 [5] E. Busmann u. S. Lohmeyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 312, 53 (1961).

<sup>[6]</sup> W. Müller, Z. Naturforsch. 32b, 12 (1977).

<sup>[7]</sup> F. W. Dorn u. W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 309, 189 (1961).

<sup>[8]</sup> W. Hönle u. H. G. v. Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. 440, 171 (1978).

<sup>[9]</sup> A. Simon, J. Appl. Crystallogr. 3, 11 (1970).

<sup>[10]</sup> W. R. Busing, K. D. Martin u. J. A. Levy,

ORFEE 3 ORNL-TM-306, Oak Ridge National Lab., Oak Ridge, Tenn. 1971.

<sup>[11]</sup> W. Hönle u. H. G. v. Schnering, in Vorbereitung.
[12] H. G. v. Schnering u. W. Hönle, in Vorbereitung.

<sup>[13]</sup> W. Klemm, Festkörperprobleme Bd. III, S. 233ff., Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

<sup>[14]</sup> L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

<sup>[15]</sup> H. G. v. Schnering, unveröffentlichte Untersuchungen.

<sup>[16]</sup> W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, L. Voss-Verlag, Leipzig 1934.

<sup>[17]</sup> W. Klemm u. E. Busmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 319, 297 (1963).