

Darstellung, Kristallstruktur und Schwingungsspektren von Cs_3As_7 und $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$

Syntheses, Crystal Structure and Vibrational Spectra of Cs_3As_7 and $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$

M. Somer

Institut für Anorganische Chemie, TU Clausthal, Paul-Ernst-Straße 4, D-3392 Clausthal-Zellerfeld

W. Höhle* und H. G. von Schnering

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Z. Naturforsch. **44b**, 296–306 (1989); eingegangen am 15. November 1988

Tricesiumheptaarsenide, Tricesiumammoniateheptaarsenide, Crystal Structure, Vibrational Spectra, Heptaarsanortricyclene Anion

Cs_3As_7 , a compound with cage-like As_7^{3-} anions, has been prepared from the elements in sealed quartz ampoules at 820 K. The ruby-red compound undergoes a first order phase transition at 640 K and is obtained as microcrystalline samples. The structure of the low-temperature α -modification is not known, but β - Cs_3As_7 belongs to the plastically crystalline β - Rb_3P_7 type of structure ($F\bar{m}3m$, a (673 K) = 1169.2(1) pm). Cs_3As_7 melts under its own vapour pressure at 1061 K, and is easily soluble in liquid ammonia. From those solutions ruby red crystals of $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$ precipitate. In dynamical vacuum NH_3 is evaporated in the region of 300 to 520 K, resulting in Cs_3As_7 . $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$ crystallizes in the space group $P2_1/a$ (a = 2759.0(12) pm, b = 744.1(3) pm, c = 751.5(3) pm, β = 90.16(5)°; Z = 4). The structure is closely related to the plastically crystalline β - Rb_3P_7 type structure (Li_3Bi variant). The heptaarsanortricyclene anion is coordinated by cesium atoms, connecting the anions to a three dimensional arrangement. The anion exhibits a differentiation of As–As bond lengths typical for ionic nortricyclenes ($d(\text{basis})$ = 251.2 pm; $d(\text{basis-bridge})$ = 235.5 pm; $d(\text{bridge-bridgehead})$ = 240.1 pm). The distances Cs to As are in the range 372 to 401 pm. The cesium atoms are surrounded by three resp. four As atoms and the NH_3 molecules. The FIR and Raman spectra are given for different temperatures as well as of an *en*-solution of $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$. The valence vibrations of NH_3 are found at 3175 (A_1) and 3320 cm^{-1} (E). The fundamental vibrations of the three-membered ring of different heteronortricyclenes with P and As are compared and yield a correlation factor κ = 0.57(1) for the observed frequencies between P_3 and As_3 . The band gaps E_G are determined from the diffuse reflexion at 2.14 eV for $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$ and 2.00 eV for Cs_3As_7 .

Einleitung

Über das System Cäsium–Arsen ist bisher wenig bekannt. Zwar wurde die Phase Cs_3As von Gnutzmann, Dorn und Klemm [1] dargestellt und charakteristische Pulveraufnahmen angegeben, jedoch kristallisiert diese Phase nicht wie die anderen A_3B -Verbindungen (A = Alkalimetall, B = Element der V. Hauptgruppe) im Na_3As -Typ, sondern in einer bisher noch unbekanntem Struktur. Lohmeyer [2] beschreibt ein rotes CsAs_2 und gibt für eine Hoch- und Tieftemperaturmodifikation Debyeogramme an. Die einzige bisher durch Einkristalluntersuchungen charakterisierte Phase ist Cs_4As_6 [3, 4], die isotyp zu Rb_4P_6 [5] ist. Wir berichten hier über Darstellung,

Röntgenstrukturanalyse, spektroskopische Untersuchungen sowie einige Eigenschaften von Cs_3As_7 und seines Ammoniakats $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$.

Experimentelles

Darstellung von Cs_3As_7 und $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$

a) *Darstellung von Cs_3As_7* : Die Darstellung der binären Ausgangsverbindung Cs_3As_7 erfolgt durch Reaktion einer stöchiometrischen Mischung der Elemente (Cs 5N, Metallgesellschaft, Langelsheim; As 6N, Preussag AG, Goslar) in Quarzampullen. Dazu wird etwa 1 g Cäsium (~8 mmol) in einer Quarzampulle (\varnothing (außen) = 15 mm; Wandstärke 1 mm) unter Schutzgas (Argon) vorgelegt. Die entsprechende Menge As wird unter Kühlung des Cäsiums im Argon-Gegenstrom in feinpulverisierter Form dazugegeben. Das Abschmelzen der Ampulle erfolgt im Vakuum (Länge der fertigen Ampulle ~9 cm). Die Ampulle wird langsam im Verlauf von

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Höhle.

24 h in einem senkrecht stehenden Röhrenofen auf $T \approx 820$ K aufgeheizt und für 12 h bei dieser Temperatur gehalten. Das Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt im Verlauf von 12 h. Die Ampulle wird anschließend in einem Handschuhkasten unter Schutzgas geöffnet und das Cs_3As_7 in einem Schlenkgefäß unter Schutzgas aufbewahrt.

b) *Darstellung von $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$* : Das Rohprodukt einer Synthese nach a) wird unter Schutzgas in eine Soxhlet-Apparatur überführt. Durch Extraktion mit flüssigem Ammoniak kann auf Grund der guten Löslichkeit von Cs_3As_7 in NH_3 (fl.) dieses von den Verunreinigungen abgetrennt werden. Je nach Mengenverhältnis von NH_3 (fl.) und Cs_3As_7 kristallisiert $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$ bereits während der Extraktion bzw. durch Abziehen von NH_3 (fl.) in Form roter tafelförmiger Plättchen aus.

Eigenschaften von Cs_3As_7 und $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$

Cs_3As_7 entsteht als rotbraunes mikrokristallines Pulver, das sich bei der Hydrolyse an feuchter Luft dunkel färbt. Beim Verreiben entsteht ein rotes Produkt. $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$ kristallisiert in Form durchscheinend roter Kristallplättchen, die hydrolyse- und sauerstoffempfindlich sind. Bei der Hydrolyse an feuchter Luft erfolgt eine Dunkelfärbung der Kristalle, die durch ausgeschiedenes elementares Arsen hervorgerufen wird. Die Substanz löst sich gut und rückstandsfrei mit rubinroter Farbe in Ethylen-diamin, sie ist außerdem in flüssigem Ammoniak löslich. Bereits beim Zerreiben erfolgt die Abgabe von NH_3 . Jedoch ergibt die Verfeinerung des Besetzungsfaktors von NH_3 bei der Einkristallstrukturanalyse innerhalb der Fehlergrenzen $1,0 \text{ NH}_3$.

Die Messung der diffusen Reflexion ergibt für die Bandlücken die Werte $E_G = 2,00$ eV für Cs_3As_7 bzw. $E_G = 2,14$ eV für $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$. Beide Werte stimmen gut mit der beobachteten rubinroten Farbe der Substanzen überein.

Thermisches Verhalten

Wir haben das thermische Verhalten von Cs_3As_7 und $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$ im statischen (a) und dynamischen (b) Vakuum untersucht.

a) Beim Erhitzen von Cs_3As_7 in geschlossenen Quarz-DTA-Ampullen (~ 1 ml Volumen, Einwaage etwa 100 mg, Heizrate 5 K min^{-1} ; $T_{\text{max}} = 1100$ K, Netzsch DTA 404 S; Netzsch-Gerätebau, Selb) beobachtet man beim Aufheizen zwei endotherme Effekte bei 640 bzw. 1061 K. Der Effekt bei 640 K entspricht der bereits bei den Phosphiden der Alkalimetalle nachgewiesenen Phasenumwandlung erster Ordnung von einer kristallinen Tieftemperatur-Phase (α , RT) in eine plastisch-kristalline Hochtempera-

tur-Phase (β , HT), vgl. Abschnitt 4 [6]. Bei 1061 K schmilzt Cs_3As_7 . Pulverförmige Proben bilden nach Durchlaufen dieses Vorgangs stets einen die Glaswand benetzenden Schmelzkuchen. Die thermischen Effekte für die Phasenumwandlung und das Schmelzen sind etwa gleich groß.

Beim Erhitzen von $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$ unter analogen Bedingungen in geschlossenen Quarz-DTA-Ampullen beobachtet man beim ersten Aufheizen neben den oben beschriebenen Effekten einen zusätzlichen endothermen Effekt bei 393 K, welcher der Abgabe von NH_3 (vgl. (b)) entspricht. Die weiteren Effekte entsprechen denen von Cs_3As_7 .

b) Zur weiteren Charakterisierung wurden Cs_3As_7 und $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$ unter vergleichbaren Bedingungen im Tantal-Tiegel auf der Thermowaage im dynamischen Vakuum abgebaut (~ 1 ml Volumen, Effusionsöffnung ≤ 1 mm; Heizrate 2 K min^{-1} ; Druck $\sim 10^{-4}$ Pa; Einwaage etwa 30 mg Pulverprobe; Netzsch STA 429, Netzsch-Gerätebau, Selb). Wie aus der Abbaukurve hervorgeht, erfolgt im Temperaturbereich $300 \leq T \leq 520$ K die Abgabe von $\sim 1,0$ mol NH_3 (nachgewiesen durch simultane Massenspektrometrie). Die Menge des in diesem Temperaturbereich abgegebenen NH_3 schwankt von Messung zu Messung und hängt offensichtlich mit dem Grad der Verreibung zusammen. Aus den Abbaukurven im dynamischen Vakuum folgt, daß die auf obige Weise dargestellten Proben nicht einphasig sind, sondern etwa 10% Verunreinigungen enthalten. Aus analogen Versuchen mit Arsen und Alkalimetallarseniden ist bekannt, daß elementares Arsen im Bereich $473 \text{ K} < T < 623 \text{ K}$ verdampft. Im Bereich $673 \text{ K} < T < 923 \text{ K}$ erfolgt der Abbau von $\text{Cs}_3\text{As}_{11}$ [35] zu Cs_3As_7 . Diese beiden Bereiche treten auch in den hier untersuchten Proben auf. Als Verunreinigungen sind zu etwa 1% (As) und 7–9% ($\text{Cs}_3\text{As}_{11}$) vorhanden. Die dissoziative kongruente Verdampfung von Cs_3As_7 setzt bei 923 K ein und ist bei einem aus den Elementen synthetisierten Cs_3As_7 bei etwa 1040 K beendet, bei einem aus dem Ammoniak erhaltenen Produkt aber erst bei 1070 K. Diese Unterschiede sind jedoch nicht sehr signifikant und können durch unterschiedliche Kinetik, bedingt z. B. durch Korngrößenunterschiede, hervorgerufen werden.

Röntgenographische Untersuchungen und Strukturbestimmung

Die röntgenographische Charakterisierung von Pulverproben erfolgte nach der Guinier-Simon-Technik [7] in Kapillaren aus Lindemannglas bzw. aus Quarz ($\varnothing = 0,3$ mm). Einkristalle wurden unter dem Mikroskop in einem Handschuhkasten ausge-

sucht und mit Hilfe von im Vakuum ausgeheiztem Siliconfett in der Kapillare befestigt. Die Kapillaren wurden mit einem glühenden Platindraht im Handschuhkasten abgeschmolzen. Die Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind in Tab. I aufgeführt. In Tab. II sind die Ortsparameter und die thermischen Parameter, in Tab. III die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel angegeben. In der kristallographischen Benennung der Arsenatome As_{ij} entspricht *i* der homonuklearen Bindigkeit, *j* = 1, 2, 3 sind Laufzahlen, *j* = 0 kennzeichnet das Brückenkopfatom. Die kristallographische Benennung der Cs-Atome ist Cs_{jj'}, wobei *j*, *j'* die Laufzahlen der zweibindigen Arsenatome sind (*i* = 2).

Guinieraufnahmen von α-Cs₃As₇ zeigen charakteristische Linienmuster mit geringen Intensitäten (Absorption). Sie sind jedoch nicht mit den von Lohmeyer angegebenen Debyeogrammen [2] vergleichbar. Zur Identifizierung seien die zwölf stärksten Linien angegeben (*d* [Å]/*I*) (*m*: mittel, *w*: schwach, *st*:

stark): 6,554/*m*; 4,329/*w*; 4,043/*m*; 3,773/*m*; 3,462/*w*; 3,351/*m*; 3,269/*st*; 3,236/*w*; 3,097/*w*; 3,038/*m*; 2,850/*w*; 2,713/*m*. Zur Charakterisierung von β-Cs₃As₇ wurden Guinier-Simon-Aufnahmen [8] bei höheren Temperaturen hergestellt. Bei 673 K ergibt sich das charakteristische Muster der plastisch-kristallinen Rb₃P₇-Struktur [6]. Demnach besitzt auch β-Cs₃As₇ diese Struktur mit *a*(673 K) = 1169,2(1) pm (*Fm* $\bar{3}$ *m*; *Z* = 4).

Schwingungsspektren

a) Die Ramanspektren wurden mit einem Coderg-Ph1-Spektrometer und Laserlichtanregung (Krypton-Ionen-Laser, Spectra-Physics 165/M, 500 mW, 647,1 nm) aufgenommen. Die Registrierung der Ramanspektren erfolgte senkrecht zur Einstrahlrichtung. Der Aufbau des Spektrometers und die hier benutzte Probenanordnung wurden bereits beschrieben [9, 10].

Tab. I. Cs₃(NH₃)As₇; kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung.

Formel; Molmasse	Cs ₃ (NH ₃)As ₇ ; 940,198 a.m.u.
Gitterkonstanten (295 K)	<i>a</i> = 2759,0(12) pm; <i>b</i> = 744,1(3) pm; <i>c</i> = 751,5(3) pm; β = 90,16(5)°
Raumgruppe; <i>Z</i>	P2 ₁ / <i>a</i> (Nr. 14); 4
Volumina; <i>d_x</i>	1542,80 · 10 ⁶ pm ³ ; 232,31 cm ³ mol ⁻¹ ; 4,047 g cm ⁻³
Intensitätsmessung	SYNTEX R3; Vierkreisdiffraktometer, MoK α -Strahlung, (λ = 71,073 pm); Graphitmonochromator; Szintillationszähler; 2θ ≤ 60°; ω-Modus; variable Geschwindigkeit; 1,0–24,0° min ⁻¹
Auswertung	Empirische Absorptionskorrektur; 11 <i>hkl</i> im ψ-Modus; Direkte Methoden im SHELX-System, Kleinste-Quadrate-Verfeinerung
<i>N</i> (<i>hkl</i>); <i>N'</i> (<i>hkl</i>); <i>N</i> (Variable)	3531; 2642 mit <i>I</i> ≥ 3σ (<i>I</i>); 101
<i>R</i> (<i>iso</i>); <i>R</i> (<i>aniso</i>); <i>R</i> (<i>w</i>) [<i>w</i> = 1/(σ(<i>F</i>)) ²]	0,07; 0,054; 0,043

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53434, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. II. Cs₃(NH₃)As₇; Ortsparameter und U_{ij}-Werte (pm²) der isotropen und anisotropen Temperaturfaktorkoeffizienten. Die U_{ij} sind definiert für exp[−2π²(U₁₁*h*²*a*^{*2} + ... + 2U₂₃*klb*^{*c*})]. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U _{eq}	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cs12	0,26548(4)	0,3664(1)	0,3004(1)	603(3)	480(6)	644(6)	685(6)	−118(5)	153(4)	−101(5)
Cs13	0,40036(3)	1,1561(1)	0,6637(1)	439(3)	455(5)	418(5)	444(4)	−43(4)	−16(3)	19(3)
Cs23	0,47838(3)	0,7058(1)	0,7998(1)	412(2)	437(5)	449(5)	350(4)	3(4)	48(3)	2(3)
As30	0,41598(5)	0,5463(2)	0,3524(2)	399(4)	461(8)	358(7)	377(6)	72(6)	50(5)	64(5)
As31	0,33009(5)	0,9053(2)	0,3179(2)	456(4)	427(8)	495(8)	446(7)	150(7)	35(5)	−91(6)
As32	0,34761(5)	0,7822(2)	0,0156(2)	434(4)	390(8)	595(9)	317(6)	60(7)	−56(5)	−11(6)
As33	0,40712(5)	0,9935(2)	0,1647(2)	442(4)	621(10)	305(6)	399(6)	−54(7)	61(6)	31(5)
As21	0,35347(5)	0,6844(2)	0,5263(2)	415(4)	470(8)	467(8)	309(6)	−75(7)	113(5)	−31(5)
As22	0,37933(5)	0,4921(2)	0,0674(2)	425(4)	466(8)	400(7)	409(6)	−95(7)	116(5)	−138(5)
As23	0,46561(5)	0,8053(2)	0,2941(2)	427(4)	331(7)	586(9)	365(6)	−87(7)	−3(5)	−31(6)
N	0,2109(5)	0,766(2)	0,206(2)	914(63)	551(95)	1191(125)	1000(107)	−235(94)	−132(76)	583(96)

Tab. III. $Cs_3As_7 \cdot NH_3$; Bindungsabstände in pm und Bindungswinkel in grad für As_7^{3-} (Standardabweichungen).

Bindungsabstände

Cs 12 – N	340,7(15)	Cs 13 – N	332,7(14)	Cs 23 – As 30	365,3(2)	As 30 – Cs 23	365,3(2)	As 21 – Cs 12	378,5(2)
– As 22	372,0(2)	– As 23	372,2(2)	– As 22	375,1(2)	– Cs 13	375,4(2)	– Cs 12	378,8(2)
– As 21	378,5(2)	– As 31	373,7(2)	– As 23	380,5(2)	– Cs 23	395,6(2)	– Cs 13	388,0(2)
– As 21	378,8(2)	– As 30	375,4(2)	– As 33	388,0(2)			– Cs 13	426,4(2)
– N	383,8(15)	– As 21	388,0(2)	– As 23	388,7(2)	As 31 – Cs 13	373,8(2)		
– As 31	386,9(2)	– As 33	394,5(2)	– As 30	395,6(2)	– Cs 12	386,9(2)	As 22 – Cs 12	372,0(2)
– As 31	391,2(3)	– As 33	395,9(2)	– As 30	400,0(2)	– Cs 12	391,2(3)	– Cs 23	375,1(2)
– N	393,4(15)	– As 22	397,5(2)	– As 32	400,0(2)			– Cs 13	397,5(1)
– As 32	396,6(3)			– As 21	401,1(3)	As 32 – Cs 12	396,6(2)	– Cs 23	430,7(2)
As 30 – As 21	239,8(2)	As 32 – As 22	236,1(2)	As 21 – As 31	235,9(2)	– Cs 23	400,0(2)		
– As 22	240,0(2)	– As 31	249,8(2)	– As 30	239,8(2)	– Cs 13	410,8(2)	As 23 – Cs 13	372,1(2)
– As 23	240,5(2)	– As 33	253,2(2)	As 22 – As 32	236,1(2)			– Cs 23	380,5(1)
				– As 30	240,0(2)	As 33 – Cs 23	388,0(2)	– Cs 23	388,7(1)
As 31 – As 21	235,9(2)	As 33 – As 23	234,6(2)	As 23 – As 33	234,6(2)	– Cs 13	394,5(2)	– Cs 23	401,6(2)
– As 32	249,8(2)	– As 31	250,7(2)	– As 30	240,5(2)	– Cs 13	395,9(2)	– Cs 23	416,6(2)
– As 33	250,7(2)	– As 32	253,2(2)			– Cs 23	400,0(2)	– Cs 13	421,8(2)

Bindungswinkel im As_7^{3-} -Anion

As 30		As 32		As 21	
As 21 – As 22	104,86(7)	As 22 – As 31	104,94(6)	As 31 – As 30	97,62(6)
As 21 – As 23	99,59(8)	As 22 – As 33	104,78(7)		
As 22 – As 23	102,17(6)	As 31 – As 33	59,79(6)	As 22	
				As 32 – As 30	98,54(7)
As 31		As 33			
As 21 – As 32	107,16(7)	As 23 – As 31	103,67(7)	As 23	
As 21 – As 33	104,87(7)	As 23 – As 32	104,90(8)	As 33 – As 30	99,35(8)
As 32 – As 33	60,79(6)	As 31 – As 32	59,42(6)		

b) Die FIR-Spektren von $Cs_3(NH_3)As_7$ (Polyethylen-Preßlinge) wurden mit einem FIR-Interferometer (Beckmann, FS 720) erhalten.

c) Zur Aufnahme der IR-Spektren (Nicolet 10-MX Spectrometer) wurde $Cs_3(NH_3)As_7$ vorsichtig mit Nujol verrieben und dann zwischen zwei CsI-Fenster gefüllt. Versuche mit KI-Preßlingen sowie Polyethylen-Preßlingen ergaben keinen Hinweis auf NH_3 -Schwingungen, da offensichtlich durch das hier notwendige stärkere Verreiben der größte Teil von NH_3 tribochemisch ausgetrieben wird.

d) Die Messungen der diffusen Reflexion wurden an in Quarzküvetten abgefüllten, nur vorsichtig zerriebenen Proben von $Cs_3(NH_3)As_7$ und Cs_3As_7 mit einem Perkin-Elmer-Lambda 9-Spectrophotometer im Bereich 250–2500 nm durchgeführt. Die Bestimmung von E_G erfolgte nach der Tangentenmethode.

Diskussion

Strukturen

Die Struktur von α - Cs_3As_7 konnte bisher nicht bestimmt werden. Auf Grund der untersuchten Eigen-

schaften und der Bildung des Ammoniakates scheint es jedoch sicher, daß α - Cs_3As_7 wie die anderen Verbindungen M_3As_7 aus M^+ -Kationen und As_7^{3-} -Polyanionen aufgebaut ist. β - Cs_3As_7 ist isotyp mit β - Rb_3P_7 [6], dessen Struktur vom Li_3Bi -Typ abgeleitet werden kann. Hier besetzen die Alkalimetalle die Lithium-Positionen, die Nortricyclen-Anionen umgeben die Positionen der Bi-Atome. Eine Abbildung der β - Rb_3P_7 -Struktur findet sich in [24].

Abb. 1 zeigt eine As_7^{3-} -Gruppe aus der Kristallstruktur von $Cs_3(NH_3)As_7$ mit den zur Gruppe gehörenden Cäsiumatomen und der Benennung der für das Nortricyclengerüst typischen Abstände und Winkel. Diese lassen sich entsprechend ihrer Funktion in jeweils drei Gruppen mit folgenden Mittelwerten einteilen [11, 12]:

Typ A: [(3b)As ⁰ –(3b)As ⁰ ; Basis]	$\bar{d}(A) = 251,2(2)$ pm,
Typ B: [(3b)As ⁰ –(2b)As [–] ; Basis–Brücke]	$\bar{d}(B) = 235,5(9)$ pm,
Typ C: [(2b)As [–] –(3b)As ⁰ ; Brücke–Spitze]	$\bar{d}(C) = 240,1(4)$ pm,
Typ α : [(3b)As ⁰ –(3b)As ⁰ –(3b)As ⁰ ; Basis]	$\bar{\alpha} = 60,0(3)^\circ$,
Typ β : [(2b)As [–] –(3b)As ⁰ –(3b)As ⁰ ; Basis]	$\bar{\beta} = 105,1(22)^\circ$,
Typ γ : [(3b)As ⁰ –(2b)As [–] –(3b)As ⁰ ; Brücke]	$\bar{\gamma} = 98,5(9)^\circ$,
Typ δ : [(2b)As [–] –(3b)As ⁰ –(2b)As [–] ; Spitze]	$\bar{\delta} = 102,2(26)^\circ$.

Wie bereits früher beschrieben, lassen sich auf Grund der unterschiedlichen Topologie und der Differenzierung der Bindungslängen und Bindungswinkel ionische Nortricyclene Y_7^{3-} von den kovalenten abgesättigten Nortricyclenen $\text{Y}_7^{\pm 0}$ unterscheiden [11]. Für ionische Gerüste gilt $A > C > B$ und $\gamma < \delta$, für kovalente Gerüste stets $A > B > C$ und $\gamma > \delta$. Dieses wurde von uns bereits bei den Phosphiden auf Grund von Röntgenstrukturanalysen gefunden und später durch quantenmechanische Rechnungen [13, 14] bestätigt. Auch die für diese Verbindungen typische Relation $Q = H/A$ ($H =$ Höhe des Nortricyclensystems, vgl. Abb. 1) mit Werten von $1,31 < Q_{\text{ion}} < 1,35$ für ionische und $Q_{\text{kov}} = 1,42$ für kovalente Gerüste zeigt eindeutig die Lokalisierung nennenswerter Beiträge negativer Ladungen an den formalen Ionen $(2b)\text{As}^-$, die auf Grund der abstoßenden Wechselwirkung zu einer Reduzierung von H führen. Der hier gefundene Wert $Q = 1,31$ liegt an der unteren Grenze der bisher gefundenen Werte für ionische As_7^{3-} -Einheiten. Der Vergleich der Bindungsabstände vom Typ A, B und C für ionische und kovalente Nortricyclene

zeigt, daß im wesentlichen eine Veränderung der Bindungsstärken bei den Bindungen B und C erfolgt. Die Bindungsordnungssumme mit $d_1(\text{As}-\text{As}) = 249$ pm [19] und $n = (d_1/d_n)^5$ beträgt $\Sigma n_i(\text{As}_7^{3-}) = 10,4$ bzw. $\Sigma n_i(\text{As}_7^{\pm 0}) = 10,3$, ist also nur unwesentlich verschieden. Für $\text{Ba}_3\text{As}_{14}$ erhält man $\Sigma n_i = 9,9$, was wohl auf den kontrapolarisierenden Einfluß des zweiwertigen Ba^{2+} -Kations zurückgeführt werden kann.

Eine Verdrillung des Nortricyclengerüsts, wie sie bei Li_3P_7 [15] gefunden wird, läßt sich nicht feststellen. So ist zwar an As31 eine Differenzierung der Bindungswinkel zu finden, jedoch zeigen As32 und As33 nahezu gleiche Winkelwerte für beide Drehrichtungen. Ein Grund für diese Unterschiede ist nicht leicht zu erkennen, zumal auch die verknüpfenden Cs-Atome sehr unterschiedlich zum As_7 -Gerüst stehen,

Die Struktur von $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$ zeigt bereits eine Anordnung der Anionenschwerpunkte, wie sie in Li_3P_7 [15] und $\alpha\text{-Cs}_3\text{P}_7$ [26] vorliegt. Der metrische Zusammenhang zur Mutterstruktur, nämlich der plastisch-kristallinen kubischen Phase $\beta\text{-Cs}_3\text{As}_7$, ist in

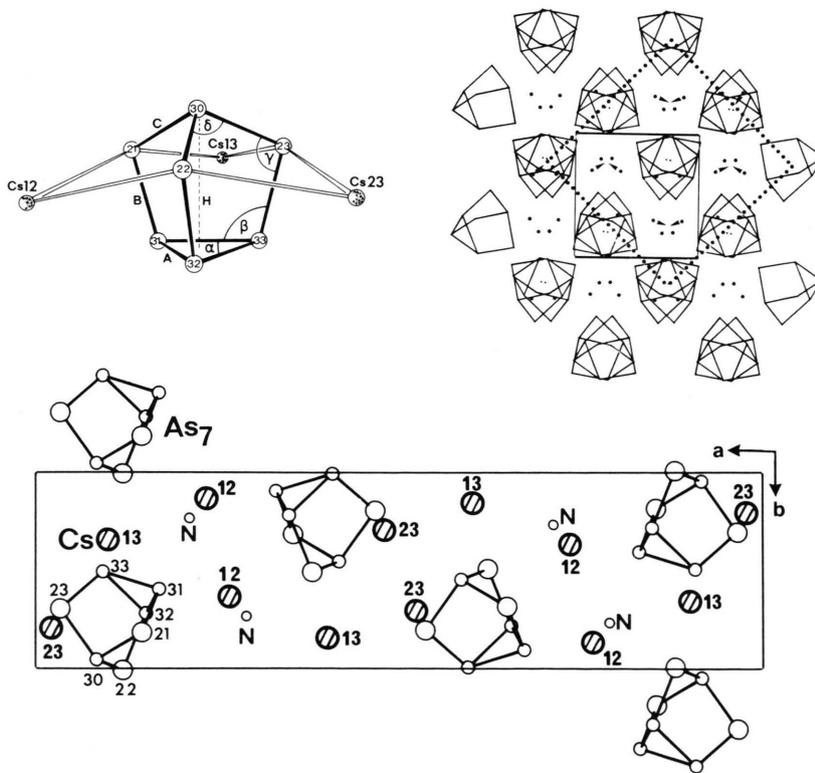


Abb. 1. Oben links: As_7^{3-} -Anion in $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$ mit der Benennung der Atome und den Bezeichnungen für die Bindungslängen und Bindungswinkel (vgl. Text). Unten: Projektion auf (001) mit der Bezeichnung der Atome. Oben rechts: Projektion auf (100); die Orientierung der korrespondierenden Elementarzelle der plastisch-kristallinen Phase $\beta\text{-Cs}_3\text{As}_7$ ist mit punktierten Linien angedeutet. Die Pfeile geben die Verschiebungen der Cs-Atome (schwarze Punkte) beim Übergang in $\beta\text{-Cs}_3\text{As}_7$ an.

Abb. 1 angedeutet. Die Cs-Atome müssen nur noch geringe Translationen ausführen (Pfeile), um die Positionen der Lithium-Atome im Li_3Bi einzunehmen.

Abb. 2 zeigt weiterhin, daß die Struktur von $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$ durch eine schichtartige Einlagerung von NH_3 in die kubische $\beta\text{-Cs}_3\text{As}_7$ -Struktur (Li_3Bi -Typ) entsteht. Die Schwerpunkte der As_7 -Gruppen liegen nahe $xyz \approx 0,39, 3/4, 1/4$ usw., die der Atome Cs 13, Cs 23, Cs 12 und N nahe $0,39, 1/4, 3/4$ bzw. $1/2, 3/4, 3/4$ bzw. $1/4, 1/4, 1/4$ bzw. $1/4, 3/4, 1/4$ (Abb. 2, rechts). Die Einlagerung der NH_3 -Moleküle erfolgt also ausschließlich parallel einer der kubischen Basis-ebenen von $\beta\text{-Cs}_3\text{As}_7$ (M_3Y_7), z. B. parallel (100), und zwar in die Ebene einer Hälfte der 8-zähligen M-Positionen (hier Cs 12). Dadurch wird die *a*-Achse um 29% gestreckt, d. h. das Achsenverhältnis *a/b, c* der längs [100] verdoppelten Li_3Bi -Struktur wird von 2,00 auf 2,57 vergrößert. Die Einlagerung von NH_3 führt weiterhin zur Ausbildung einer NaCl-analogen $[\text{Cs}_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ -Schicht und der Separierung eines Schichtpakets $\frac{2}{3}[\text{Cs}_4(\text{As}_7)_2]^{2-}$ mit der Ausdehnung $\Delta x = 0,22$ (statt $\Delta x = 1/4$).

Dadurch ändern sich auch die Koordinationen aller Atome: Während im Li_3Bi -Typ (M_3As_7) 8 Li 1 an je 4 Bi und 4 Li 2 an je 6 Bi gebunden sind, sind in $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$ 4 Cs 12 \cong 4 Li 1 von 4 As_7 und 4 NH_3 , 4 Cs 23 \cong 4 Li 1' von 4 As_7 und schließlich 4 Cs 13 \cong

4 Li 2 von 5 As_7 und 1 NH_3 koordiniert. Ferner sind in Li_3Bi die Bi-Atome an 8 Li 1 und 6 Li 2 gebunden. In $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$ sind dagegen die As_7 -Gruppen von 4 Cs 12, 4 Cs 23, 5 Cs 13 und einem sehr weit entfernten NH_3 umgeben.

Im einzelnen führt die Koordination von Cs^+ und As_7^{3-} sowohl zu Bindungen $\text{Cs}-(2b)\text{As}^-$ als auch $\text{Cs}-(3b)\text{As}^0$ (Tab. III). Jedoch verbindet jedes Cs-Atom nur jeweils einmal zwei benachbarte (2b)As-Atome der gleichen As_7 -Gruppe miteinander. Wir sind kürzlich bereits bei der Diskussion der Li_3P_7 -Struktur sehr ausführlich auf die Zusammenhänge zwischen der Koordinationszahl und der Anzahl der zur Verfügung stehenden freien Elektronenpaare in Y_7^{3-} -Nortricyclenanionen eingegangen [15]. In der vorliegenden Struktur treten analoge Verhältnisse auf. So sind auch in $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$ jeweils drei Cs-Atome in der Peripherie der (2b)As⁻ der As_7 -Käfige angeordnet. Jedoch zeigt die geometrische Analyse gewisse Veränderungen: Nur Cs 12 befindet sich in der gleichen Höhe (225 pm) über der As_3 -Basis wie die drei (2b)As⁻. Die Atome Cs 13 und Cs 23 sind deutlich in Richtung auf die Basis abgesenkt (Cs 13: 52 pm; Cs 23: 145 pm). Diese Absenkung bedeutet gleichzeitig eine Veränderung der η^2 -Position in eine η^4 -Position für diese Atome bezüglich der Koordination an As. Das Atom Cs 12 hat neben As-Atomen noch

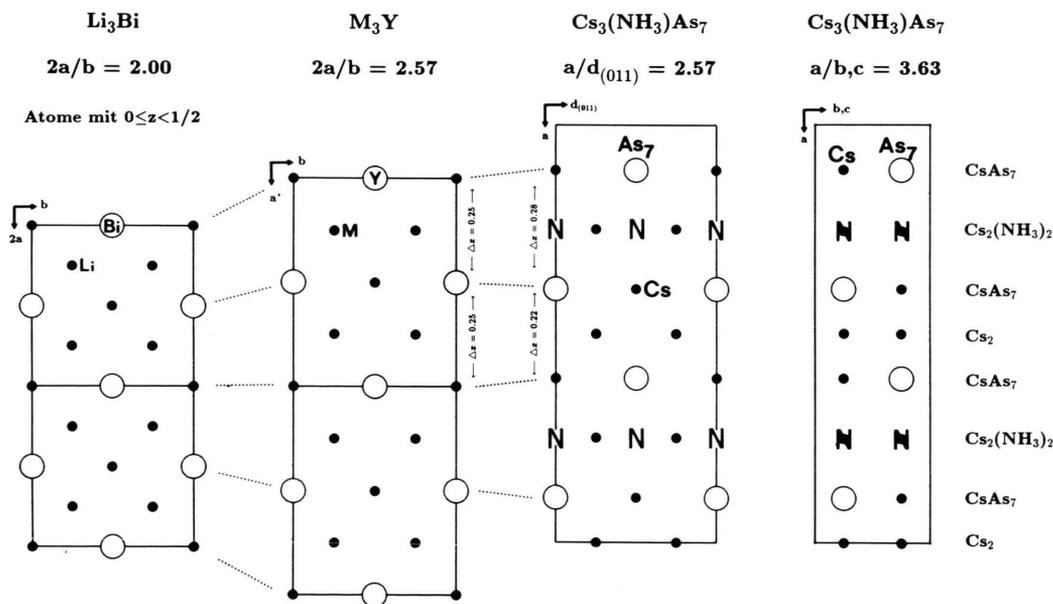


Abb. 2. Zusammenhang der Li_3Bi -Struktur mit der von $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$.

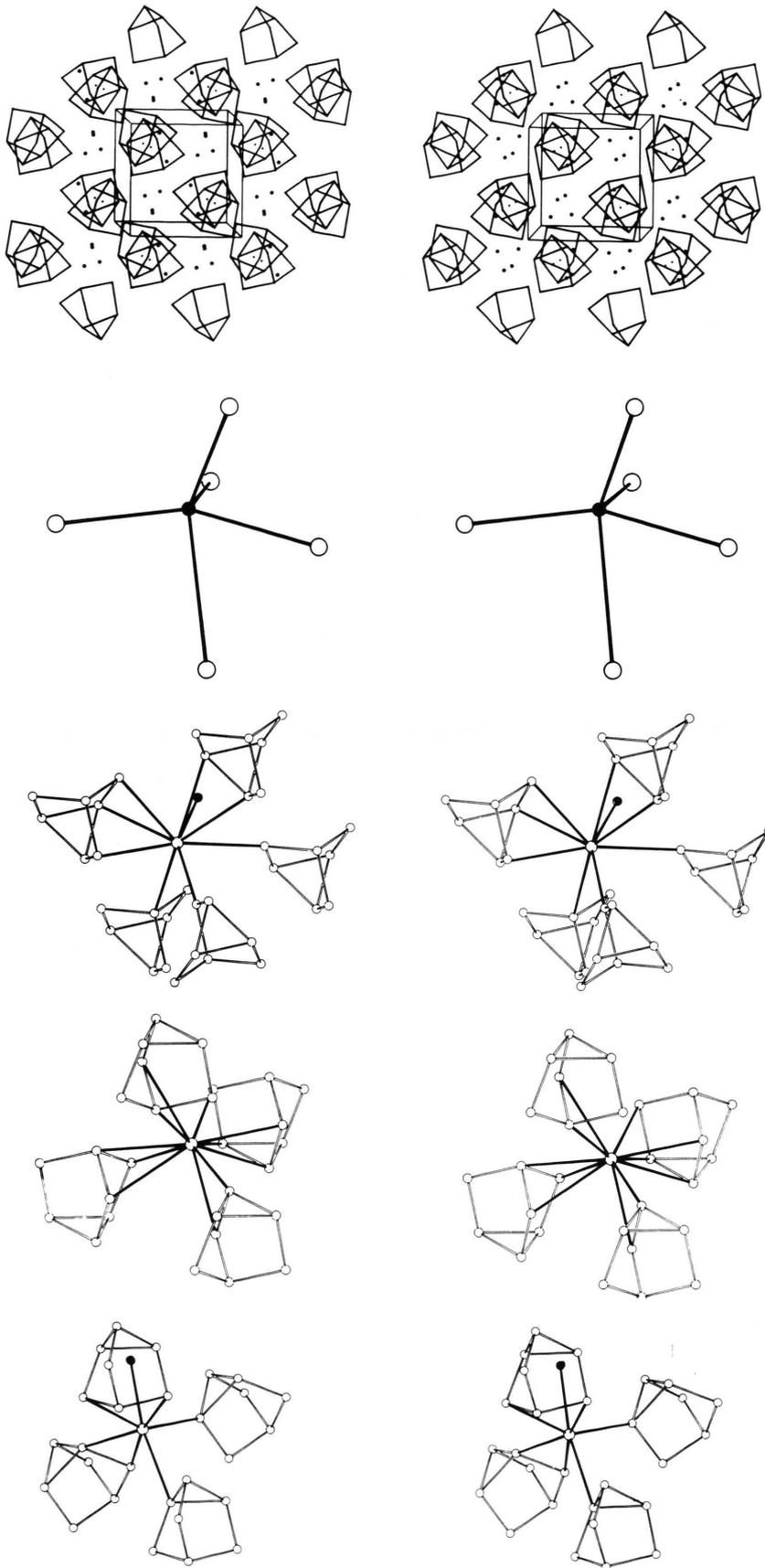


Abb. 3. Stereoabbildungen (von oben nach unten): (1) Elementarzelle etwa entlang $[100]$; man beachte die *fcc*-Anordnung der Schwerpunkte der As_7 -Gruppen. (2) Koordination des N-Atoms durch Cs. (3)(4)(5) Koordinationen der Cs-Atome Cs13, Cs23, Cs12 (N = schwarze Punkte).

(3+1) NH_3 -Moleküle als Nachbarn, Cs13 noch ein NH_3 , Cs23 dagegen kein NH_3 mehr. In Abb. 3 ist die Cs-Koordination mit den As_7 -Gruppen und dem Stickstoffatom wiedergegeben. Man erkennt jetzt leicht, daß die drei Cs-Atome in Form eines Tetraeders (Cs23), in Form einer trigonalen Bipyramide (Cs12) und in oktaedrischer Form (Cs13) von As_7 -Gruppen bzw. NH_3 umgeben sind. Das Stickstoffatom ist von den Cs-Atomen in Form einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide koordiniert (vgl. Abb. 3).

Die zur Koordinationssphäre zählenden Abstände $d(\text{Cs}-\text{As})$ liegen im Bereich 365–402 pm, ähnlich wie in Cs_4As_6 [3, 4]. Für die Abstände $\text{H}_3\text{N}-\text{Cs}$ erwartet man Längen um 350–360 pm [16, 17], allerdings bei höheren Koordinationszahlen für N. Mit der kleineren Koordinationszahl von NH_3 in $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$ treten kürzere Abstände im Bereich 332–341 pm ($2\times$) auf, sowie längere im Bereich 384–477 pm ($3\times$).

Die As-Atome des As_7^{3-} -Gerüsts lassen in ihren thermischen Ellipsoiden Regelmäßigkeiten erkennen, die auf eine Schwingung dieser Gruppe als starrer Körper hinweist. Eine Analyse der U_{ij} -Werte (Tab. II) führt zu einem konsistenten Resultat ($R = 0,015$). Die mittleren Verschiebungsbeträge sind 17 pm und die Torsionswinkel $3,7^\circ$. Bei Li_3P_7 z. B. ergaben sich Werte von 13 pm und $2,7^\circ$ [15]. Für die auf diese Bewegung korrigierten Abstände d^* ergibt sich $\bar{d}(\text{A})^* = 252,2$ pm; $\bar{d}(\text{B})^* = 236,9$ pm und $\bar{d}(\text{C})^* = 241,2$ pm, also Vergrößerungen von 1–1,4 pm.

Aus den Biltzchen Volumeninkrementen [18] für die Alkalimetallionen sowie dem Volumeninkrement für As_7^{3-} , das aus dem Molvolumen von Na_3As_7 [19] berechnet werden kann, ergibt sich für ein ammoniakfreies Cs_3As_7 ein Molvolumen von $V(\text{Cs}_3\text{As}_7) = 222,6$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Volumen, das aus der Hochtemperaturform von Cs_3As_7 (a (673 K) = 1169,2(1) pm) mit einer entsprechenden Volumenkorrektur von 8% [24] abgeleitet wird (221,4 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$). Im Ammoniakat bleiben also nur 11,3 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ für NH_3 , ein Wert, der kleiner als der von Biltz angegebene Wert (19,6 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) ist, aber z. B. auch bei einem Ammoniakat eines Cs-Amids beobachtet wird [16, 17]. Die Unsicherheit liegt hier aber sicher in der Volumenkorrektur; schon für 12% Korrektur erhält man $V(\text{NH}_3) = 20$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

Schwingungsspektren

Die schwingungsspektroskopisch relevante Baugruppe von $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$ ist das Heptaarsanortri-cyclen As_7^{3-} mit der Symmetrie $3m-C_{3v}$ (Abb. 1). Eine Schwingungsanalyse [20] ergibt:

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{C}_{3v}) = 4 A_1 (\text{RE, IR}) + A_2 + 5 E (\text{RE, IR})$$

Aus den 6 As–As[−]- und 3 As–As-Bindungen des As_7^{3-} -Anions resultieren 3 A_1 - und 3 E-Valenzschwingungen. Die verbleibenden Moden ($A_1 + A_2 + 2 E$) entstammen Deformationsschwingungen, wobei

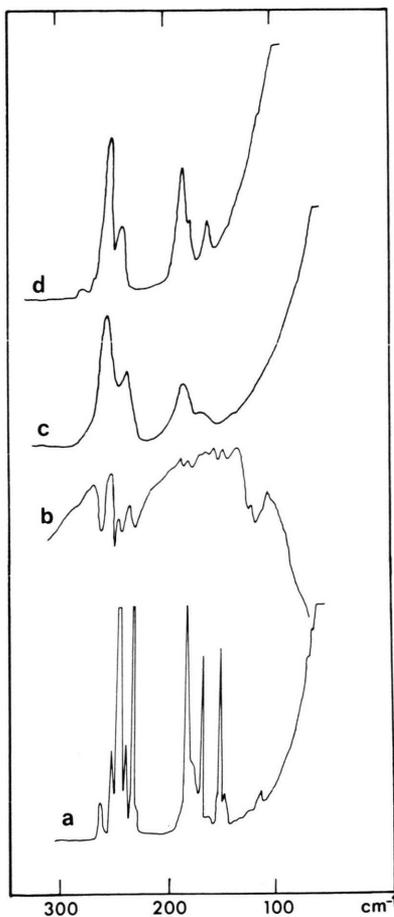


Abb. 4. Schwingungsspektren von kristallinem und gelöstem $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$.
 (a) RAMAN-Spektrum bei 77 K.
 (b) FIR-Spektrum bei 298 K.
 (c) RAMAN-Spektrum von $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$ in Ethylen-diamin-Lösung.
 (d) RAMAN-Spektrum von kristallinem $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$ bei 298 K.

Tab. IV. Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $\text{Cs}_3(\text{HN}_3)\text{As}_7$ mit Intensitäts- und Polarisationsangaben und ihrer Zuordnung.

RAMAN 77 K	RAMAN 293 K	FIR 293 K	RAMAN <i>en</i> -Lösung	Zuordnung C_{3v}
64 w				Gitterschwing.
68 w				Gitterschwing.
113 w	107 sh	112 w 119 ms		ν_{10} (E)
147 w		145 m	160 m, dp	ν_9 (E)
153 ms	150 m	153 m		?
163 w				ν_4 (A_1)
169 ms	167 m	165 w		ν_8 (E)
177 sh		177 m	177 ms, p*	ν_3 (A_1)
182 vs	175 s	184 m		ν_7 (E)
233 s	230 s	230 ms	231 ms, p	ν_2 (A_1)
239 m	239 sh	240 ms		ν_6 (E)
245 vs	243 vs	250 s	250 s, p	ν_1 (A_1)
253 m				
261 sh	257 sh			
264 mw	262 w	260 s	264 sh, p?	

en = Äthylendiamin; s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder, p = polarized, dp = depolarized, * $\nu_4 + \nu_8$ als breite Bande.

die der A_2 -Rasse ramanverboten und infrarotinaktiv sind.

Bei Raumtemperatur ist im Spektrum von festem $\text{Cs}_3(\text{NH}_3)\text{As}_7$ (Abb. 4, Tab. IV) neben den Gitterschwingungen bei 64 und 68 cm^{-1} die erwartete Anzahl der Schwingungsbanden zu beobachten. Eine Faktorgruppenaufspaltung konnte nicht festgestellt werden. Im Ramanspektrum bei 77 K und im FIR-Spektrum bei 293 K spalten die vier E-Moden in Doublets auf, was auf die in der Realstruktur vorliegende Verzerrung der As_7 -Gruppe (7 kristallographisch unabhängige As-Atome, unterschiedliche Lage der Cs-Atome zum As_7 -Gerüst) zurückgeführt wird. Bekannt und zugeordnet sind die Schwingungsfrequenzen des ebenfalls isostrukturellen α - As_4Se_3 [21, 22], das mit As_7^{3-} isoelektronisch ist. Wie bei α - As_4Se_3 lassen sich die Cs_3As_7 -Schwingungsbanden in zwei Frequenzregionen unterteilen. Im Bereich 180–300 cm^{-1} liegen die (3b)As–(2b)As- und (3b)As–(3b)As-Streckschwingungen. In der niederfrequenten Region von 100–170 cm^{-1} liegen die (3b)As–(2b)As–(3b)As-Deformationsschwingungen.

Das Gebiet der Valenzschwingungen im Ramanspektrum von As_7^{3-} bei 77 K wird durch die mittelschwache Linie bei 264 cm^{-1} sowie dem Dublett bei

182 und 177 cm^{-1} eingegrenzt. Diese Frequenzen werden in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten von As_4Se_3 , As_4S_3 und PAs_3S_3 [22] den Pulsationsschwingungen des basalen As_3 -Ringes zugeordnet. Dabei entstammt die höherfrequente Linie bei 264 cm^{-1} der symmetrischen ν_1 -Vibration (vgl. Tab. IV).

Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung der Frequenzlagen der verbleibenden (3b)As–(2b)As-Frequenzen mit denen der entsprechenden As–Se-Schwingungen in α - As_4Se_3 . Diese Übereinstimmung zeigt sich auch in der Verteilung der beobachteten Intensitäten über das ganze Spektrum. Daher wurde die Zuordnung analog zu der von As_4Se_3 vorgenommen. Die in Tab. IV vorgenommene Zuordnung der Frequenzen wird durch die Messung der Polarisationseffekte im Ramanspektrum sowie durch die vollständige Berechnung der As_7^{3-} -Schwingungen gestützt [23], bei der ausschließlich die in Tab. IV angegebenen Frequenzen verwendet wurden. Tab. V gibt eine Übersicht über die symmetrische und asymmetrische Valenzschwingung des basalen Dreirings Y_3 ($\text{Y} = \text{P}, \text{As}$) der bisher bekannten Heteroheptanortricyclene, nämlich der neutralen Verbindungen Y_7R_3 , der Sulfide und Selenide Y_4X_3 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) sowie zweier Cäsium-Verbindungen mit

Tab. V. Bindungsabstände $d(Y-Y)$ in pm, Frequenzen in cm^{-1} der symmetrischen (A_1) und asymmetrischen (E) Valenzschwingungen des basalen Dreirings in Heteronortricyclenen ($Y = P, As$).

Y_7	$d(Y-Y)$	$A_1 (Y_3)$	E (Y_3)	Lit.
P_7R_3	221,4	503	354/360	[29]
As_7R_3	244,3	287	201	[30]
P_4S_3	221,3	489	343	[21, 31]
P_4Se_3	222,6	486	353	[22, 32]
$As_4S_3(TT)$	246,8	271	199,2/205,5	[33]
As_4Se_3	(245)	278	199	[22]
Cs_3P_7	229,4	458	321	[24]
$Cs_3As_7 \cdot NH_3$	251,2	264	182	hier

ionischen Y_7^{3-} -Nortricyclenen. In beiden Rassen entspricht die Veränderung in den Frequenzen $\Delta\nu$ einer entsprechenden Veränderung der Bindungsabstände Δd . Daraus kann gefolgert werden, daß unabhängig von der Art des Nortricyclens keine signifikanten Änderungen im Schwingungsverhalten des Dreirings auftreten. Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf die angegebenen Frequenzen zur Identifizierung neuer Verbindungen oder Gemische wichtig. Aus den Frequenzverhältnissen $\nu(As)/\nu(P)$ wurde der Korrelationsfaktor $\kappa = 0,57(1)$ abgeleitet, der zur Frequenzumrechnung dienen kann.

Die Ermittlung der Valenzschwingungen von NH_3 führt zu zwei Moden bei 3175 cm^{-1} (A_1) bzw. 3320 cm^{-1} (E). Daneben liegt eine breite diffuse OH-Bande (Zentrum bei 3500 cm^{-1} , Halbwertsbreite $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$), die vermutlich durch partielle Hydrolyse bei der Präparation bzw. durch die CsI-Fenster hervorgerufen wird. Außerdem war zur Aufnahme der Spektren eine hohe Verstärkung notwendig, die zu einem starken Untergrundrauschen führte. Die beobachteten Valenzschwingungen entsprechen den Frequenzen, wie sie z. B. von Nicholls and Ryan für

Ammoniakate der Titanhalogenide angegeben wurden [34]. Neben den Valenzschwingungen werden im Spektrum der diffusen Reflexion auch zahlreiche Obertöne und Kombinationsschwingungen beobachtet, die bei der ammoniakfreien Probe nicht zu beobachten sind.

So wie $\alpha\text{-Cs}_3P_7$ [24] und $\alpha\text{-Na}_3P_7$ [25, 26] zeigt auch Cs_3As_7 bei 640 K eine Phasenumwandlung in eine plastisch-kristalline Phase. Der Übergang in eine „quasi“-Schmelze ist im Schwingungsspektrum oberhalb des Umwandlungspunktes durch ein Verschwinden der Gitterschwingungen und die Aufhebung der Entartung gekennzeichnet. In der plastisch-kristallinen Phase ist nur noch die Translationssymmetrie der gesamten As_7^{3-} -Gruppe erhalten, deren Rotationsfreiheitsgrade aber angeregt. In der *en*-Lösung entfällt nur noch die Translationssymmetrie, und deshalb sind sich die Ramanspektren sehr ähnlich (Abb. 4).

Vor einiger Zeit haben wir die Kristallstruktur eines *en*-Solvates von Rb_3As_7 , nämlich $(Rben)_3As_7$, bestimmen können [27]. Dort liegen solvatisierte Ionenkomplexe vor, wie sie auch in der Kristallstruktur von $(Litmeda)_3P_7$ [28] gefunden wurden. Man kann deshalb annehmen, daß in den *en*-Lösungen von Cs_3As_7 ebenfalls solche solvatisierten Ionenkomplexe auftreten.

Wir danken Herrn Dr. K. Peters und Herrn Ing. grad. Ch. Mensing (beide MPI Stuttgart) für die Messung der Intensitäten bzw. den Abbau an der Thermowaage und Herrn D. Grünwald (Technische Universität, Clausthal-Zellerfeld) für die Registrierung der Ramanspektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für gewährte finanzielle Unterstützungen.

- [1] G. Gnutzmann, F. W. Dorn und W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. **309**, 210 (1961).
 [2] S. Lohmeyer, Diplomarbeit, Universität Münster (1959), Dissertation, Universität Münster (1962).
 [3] W. Höhle, Dissertation, Universität Münster (1975).
 [4] G. Krogull, Staatsarbeit, Universität Münster (1975).
 [5] W. Schmettow, A. Lipka und H. G. v. Schnering, Angew. Chem. **86**, 397 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 5 (1974). H. G. v. Schnering, T. Meyer, W. Höhle, W. Schmettow, U. Hinze, W. Bauhofer

- und G. Kliche, Z. Anorg. Allg. Chem. **553**, 261 (1987).
 [6] H. G. v. Schnering, W. Höhle, V. Manriquez, T. Meyer, Ch. Mensing und W. Giering, Proc. Sec. Europ. Conf. Sol. Stat. Chem., Veldhoven 1982, Elsevier, Amsterdam (1983); W. Höhle, V. Manriquez, T. Meyer und H. G. v. Schnering, Z. Kristallogr. **162**, 104 (1983); W. Höhle, T. Meyer, Ch. Mensing und H. G. v. Schnering, Z. Kristallogr. **170**, 78 (1985).
 [7] A. Simon, J. Appl. Crystallogr. **3**, 11 (1970).

- [8] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **4**, 138 (1971).
- [9] W. Bues, W. Brockner und D. Grünewald, *Spectrochim. Acta* **28A**, 1519 (1972).
- [10] H. A. Øye und W. Bues, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8**, 31 (1972).
- [11] W. Hönle und H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440**, 171 (1978).
- [12] W. Hönle, J. Wolf und H. G. v. Schnering, *Z. Naturforsch.* **43b**, 219 (1988).
- [13] M. C. Böhm und R. Gleiter, *Z. Naturforsch.* **36b**, 498 (1981).
- [14] R. Gleiter, M. C. Böhm, M. Eckert-Maksic, W. Schäfer, M. Baudler, G. Fritz und K. D. Hoppe, *Chem. Ber.* **116**, 2972 (1983).
- [15] V. Manriquez, W. Hönle und H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **539**, 95 (1986).
- [16] H. Jacobs, D. Schmidt, D. Schmitz, J. Fleischhauer und W. Schleker, *J. Less-Common Met.* **81**, 121 (1981).
- [17] M. Nagib, E. v. Osten und H. Jacobs, *Atomkernenergie/Kerntechnik* **43**, 47 (1983).
- [18] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Leopold Voss-Verlag, Leipzig (1934).
- [19] W. Hönle, H. G. v. Schnering und M. Somer, *Z. Kristallogr.* **174**, 82 u. 203 (1986).
- [20] S. J. Cyvin, J. Brunvoll, B. N. Cyvin, M. Somer und W. Brockner, *Z. Naturforsch.* **35a**, 1062 (1980).
- [21] M. Somer, Dissertation, TU Clausthal (1979).
- [22] W. Brockner, M. Somer, B. N. Cyvin und S. J. Cyvin, *Z. Naturforsch.* **36a**, 846 (1981).
- [23] B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, M. Somer und W. Brockner, *Z. Naturforsch.*, **41a**, 549 (1986).
- [24] T. Meyer, W. Hönle und H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **552**, 69 (1987).
- [25] V. Manriquez, Dissertation, Universität Stuttgart (1983).
- [26] W. Henkel, K. Strößner, H. D. Hochheimer, W. Hönle und H. G. v. Schnering, *Proceedings of the 8th International Conference on Raman Spectroscopy*, France, September (1982), S. 459, John Wiley & Sons, New York (1982).
- [27] H. G. v. Schnering, *ACS Symp. Ser.* **232**, 69 (1983).
- [28] W. Hönle, H. G. v. Schnering, A. Schmidpeter und G. Burget, *Angew. Chem.* **96**, 796 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 817 (1984).
- [29] G. Fritz, K. D. Hoppe, W. Hönle, D. Weber, V. Manriquez und H. G. v. Schnering, *J. Organomet. Chem.* **249**, 63 (1983).
- [30] J. Wolf, Dissertation, Universität Stuttgart (1986).
- [31] T. Chattopadhyay, C. Carlone, A. Jayaraman und H. G. v. Schnering, *Phys. Rev.* **B23**, 2471 (1981).
- [32] G. R. Burns, J. R. Rollo und R. J. H. Clark, *Inorg. Chem.* **25**, 1145 (1986).
- [33] T. Chattopadhyay, C. Carlone, A. Jayaraman und H. G. v. Schnering, *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 277 (1982).
- [34] D. Nicholls und T. A. Ryan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 961 (1977).
- [35] H. G. v. Schnering, W. Hönle, T. Meyer und J. Wolf, unveröffentlichte Untersuchungen.