

Die Kristallstruktur von Thallosulfid (Tl_2S).

Von J. A. A. Ketelaar und E. W. Gorter, Leiden.

Die große Polarisierbarkeit des Thalliumions ergibt die Möglichkeit der Bildung von in kristalchemischer Hinsicht besonders interessanter Verbindungen (vgl. TlF^1). Eine röntgenographische Untersuchung der Systeme Thallium-Schwefel und Thallium-Selen erschien deswegen interessant, auch weil das zweitgenannte System den Übergang zu den Systemen mit rein metallischer Bindung bildet. Über das System $Tl-Se$ wird demnächst berichtet werden.

Aus dem Schmelzdiagramm, wie es summarisch von Pélabon²⁾ bestimmt wurde, folgt die Existenz der Verbindungen Tl_2S und TlS^3), in Übereinstimmung mit dem röntgenographischen Befund. In dieser Arbeit wird über die Struktur des Thaliosulfids Tl_2S berichtet werden. Eine Untersuchung des monoklinen Monosulfids TlS wird folgen.

Herstellung.

Durch Zusammenschmelzen von Thallium und Schwefel in berechneten Mengen in einer Wasserstoffatmosphäre bei einem Druck von ungefähr 6 cm Hg bei Zimmertemperatur in zugeschmolzenen Röhren wurde ein blauschwarzer metallglänzender Regulus erhalten. Dieser ließ sich leicht in Kristallplättchen ohne deutliche seitliche Begrenzungen, jedoch mit vollkommener Spaltbarkeit nach einer Fläche zerteilen.

Pulveraufnahmen eines solchen Präparats waren völlig identisch mit denen des Thallosulfids, erhalten durch Fällung einer ammoniakalischen Thallosalzlösung mit Schwefelwasserstoff.

Bestimmung des Elementarkörpers.

Beobachtungen aus der Literatur⁴⁾, sowie das Auftreten von sich unter Winkeln von 120° schneidenden Linien auf den Spaltflächen deuten auf die Zugehörigkeit zum hexagonalen System.

Wegen der Blättchenform der Kristalle wurden nur gute Drehaufnahmen um Achsen in der Spaltfläche (0001) erhalten. Aus diesen

1) J. A. A. Ketelaar, Z. Kristallogr. **92** (1935) 30.

2) H. Pélabon, C. R. Acad. Sci. Paris **145** (1907) 118; M. Hansen, Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin 1936, S. 1037.

3) Nach Pélabon: Tl_2S_7 .

4) V. Staneck, Z. anorg. allg. Chem. **17** (1898) 117.

Diagrammen ging tatsächlich die Zugehörigkeit zum hexagonalen System, und zwar zur Lauesymmetriegruppe C_{3i} hervor. Aus Schwenkaufnahmen mit $CuK\alpha$ -Strahlung um die Achsen $[10\bar{1}0]$ und $[11\bar{2}0]$ wurde für die Abmessungen des Elementarkörpers erhalten:

$$a = 12,20 \pm 0,07 \text{ \AA}, \quad c = 18,17 \pm 0,06 \text{ \AA}, \quad c/a = 1,490.$$

Mit der pyknometrisch bestimmten Dichte $d_4^{25} = 8,40^1$) berechnet sich die Zahl der Moleküle im Elementarkörper zu $Z = 27,0^4 \sim 27$. Die röntgenographische Dichte beträgt somit $d_{r\ddot{o}} = 8,39$.

Bestimmung der Kristallstruktur.

Aus der beobachteten Lauesymmetrie $C_{3i}-\bar{3}$ folgt, daß die Struktur den Symmetrieklassen $C_{3i}-\bar{3}$ oder C_3-3 angehört. Da die Indizes aller in großer Zahl beobachteten Reflexionen der Rhomboederbedingung genügen, kommen nur die Raumgruppen $C_{3i}^2-R\bar{3}$ und C_3^4-R3 in Betracht. Diese Raumgruppen unterscheiden sich nur durch das Vorhandensein eines Symmetriezentrums in der erstgenannten Raumgruppe. Wir werden den allgemeineren Fall der Raumgruppe C_3^4-R3 diskutieren.

Das Elementarrhomboeder hat eine Kantenlänge $a = 13,61 \text{ \AA}$ und einen Polkantenwinkel $\alpha = 82^\circ$. Hierin sind also 9 Moleküle Tl_2S enthalten. Wir werden uns im folgenden der hexagonalen Indizierung bedienen.

C_3^4-R3 . In dieser Raumgruppe sind folgende zwei Punktlagen vorhanden²⁾:

$$\begin{aligned} & (000, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}) + \\ & 3(a) \quad 00z. \\ & 9(b) \quad xyz; \bar{y}x-yz; y-x\bar{x}z. \end{aligned}$$

Zur Unterbringung der 54 Tl -Atome und der 27 S -Atome kommt nur eine Anordnung von 6mal 9(b) für Tl und 3mal 9(b) für S in Betracht. Die große Zahl der Parameter ließe zunächst die Bestimmung der Struktur als ziemlich aussichtslos erscheinen, wenn nicht wichtige Andeutungen beständen, welche zu einer angenäherten Lösung führen.

1. Der verfügbare Raum ist nicht viel größer als der Raum, der von einer dichtesten Kugelpackung der Thalliumatome allein eingenommen wird. (Vgl.: $\alpha-Tl$: $a = 3,45 \text{ \AA}$, $c = 5,52 \text{ \AA}$ und Tl_2S : $\frac{1}{3}a = 4,07 \text{ \AA}$, $\frac{1}{3}c = 6,06 \text{ \AA}$. Die Annahme einer ungefähr dichtesten Kugelpackung liegt also auf der Hand.

1) W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig 1934, S. 92.

2) Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Berlin 1935.

2. Die vollkommene Spaltbarkeit nach der Basisfläche deutet auf ein Schichtengitter hin.

3. Die Reflexionen lassen sich in drei Gruppen einteilen, deren Intensitäten sich beträchtlich voneinander unterscheiden. Durchschnittlich sind die Intensitäten der Reflexionen mit h , k und $l = 3p$ stark beobachtet worden. Schwächer sind diejenigen Reflexionen, für welche nicht mehr h und $k = 3p$, sondern nur noch die Bedingungen $h-k$ und $l = 3p$ erfüllt sind, während alle Reflexionen, für welche diese Einschränkungen nicht gelten und also h , k und $l \neq 3p$ sind, sehr viel schwächer sind. In erster Näherung können wir die Struktur also mit einem Elementarkörper mit $\frac{1}{3}a$ und $\frac{1}{3}c$, welcher nur zwei Thalliumatome enthält, beschreiben.

Wir werden zuerst die Atomanordnung in dieser »Idealstruktur« ableiten, wobei wir die Schwefelatome, die nur wenig zur Intensität beitragen, vorläufig beiseite lassen.

Für die zwei Tl -Atome kommen in der Idealstruktur nur die Punktlagen, 000 , $\frac{1}{3}\frac{2}{3}z'_{Tl}$ in Frage, d. h. eine hexagonale dichteste Kugelpackung; dies geht auch aus den beobachteten Intensitätsverhältnissen der Reflexionen mit h , k und $l = 3p$ hervor. Diese Anordnung läßt sich im wahren Elementarkörper mit folgenden Parameterwerten der sechs 9-zähligen Punktlagen beschreiben:

$$\begin{array}{lll|lll} x_1 = \frac{1}{9}, & y_1 = \frac{2}{9}, & z_1 = 0, & x_4 = \frac{2}{9}, & y_4 = \frac{1}{9}, & z_4 = z_{Tl} \\ x_2 = \frac{1}{9}, & y_2 = \frac{2}{9}, & z_2 = \frac{1}{3}, & x_5 = \frac{2}{9}, & y_5 = \frac{1}{9}, & z_5 = z_{Tl} + \frac{1}{3}, \\ x_3 = \frac{1}{9}, & y_3 = \frac{2}{9}, & z_3 = \frac{2}{3}, & x_6 = \frac{2}{9}, & y_6 = \frac{1}{9}, & z_6 = z_{Tl} + \frac{2}{3}. \end{array}$$

Der Parameter z_{Tl} berechnet sich (unter Vernachlässigung der Schwefelatome) zu $\sim 0,15$.

Das S -Atom ist im (27mal kleineren) Elementarkörper der Idealstruktur nur auf der Punktlage $\frac{2}{3}\frac{1}{3}z'_s$ unterzubringen; andere Möglichkeiten gibt es nicht, da der Schwefel nur in den oktaedrischen Lücken zwischen den Tl -Atomen Platz finden kann. Im wahren Elementarkörper käme der Schwefel, falls angenommen wird, daß sich dieser genau in der Mitte der Thalliumschichten befindet, also auf drei 9-zählige Punktlagen mit den Parameterwerten:

$$\begin{array}{lll} x_1 = \frac{1}{3}, & y_1 = \frac{1}{3}, & z_1 = \frac{z_{Tl}}{2} \quad \text{oder} \quad \frac{z_{Tl}}{2} + \frac{1}{3}, \\ x_2 = \frac{2}{3}, & y_2 = 0, & z_2 = \frac{z_{Tl}}{2} \quad \text{oder} \quad \frac{z_{Tl}}{2} + \frac{1}{6}, \\ x_3 = 0, & y_3 = \frac{2}{3}, & z_3 = \frac{z_{Tl}}{2} \quad \text{oder} \quad \frac{z_{Tl}}{2} + \frac{1}{6}. \end{array}$$

Da z_{Tl} nicht genau $\frac{1}{3}$ ist, sondern $\sim 0,15$ beträgt, kann man die Schwefelschichten entweder zwischen den Thalliumschichten mit dem größeren Abstand $\frac{1}{3} - z_{Tl}$, oder zwischen diejenigen mit dem kleineren Abstand z_{Tl} einlagern. Eine eingehende Berechnung der Intensitäten der Basisreflexionen zeigt, daß die *S*-Atome nur zwischen den *Tl*-Schichten mit dem Abstand $\frac{1}{3} - z_{Tl}$ angeordnet sein können. z_{Tl} kann jetzt genauer

Tabelle I. Intensität der Basisreflexionen.

sin θ		<i>hkl</i>	Intensität	
beob.	berechnet		berechnet	geschätzt
12,6 ⁵	12,7	0003	3	s s s s
25,3 ⁵	25,4	0006	553	s s st
38,1	38,1	0009	79	st
50,8	50,8	00012	148	s st
63,5	63,5	00015	34	m
76,3	76,2	00018	31	m s
89,0	88,9	00021	91	m s

zu $0,152 \pm 0,002$ berechnet werden; z_s ist also $0,243 \pm 0,002$, wenn wir wiederum annehmen, daß die *S*-Schichten sich gerade mitten zwischen den *Tl*-Schichten befinden. (Die Abweichungen werden jedenfalls gering sein.) Mit diesen Parameterwerten berechnen wir die Atomabstände in der Idealstruktur:

Der Abstand *Tl*—*Tl* in einer Schicht: 4,07 Å.
 » » *Tl*—*Tl* zwischen zwei unmittelbar benachbarten Schichten: 3,62 Å.
 » » *Tl*—*Tl* » nicht benachbarten Schichten: 4,03 Å.
 » » *Tl*—*S* 2,85 Å.

Die so berechneten Abstände stimmen nahezu mit den aus den Goldschmidtschen Atomradien¹⁾ berechneten *Tl* = 1,71 Å, *S* = 1,04 Å überein.

Die Abweichungen der wirklichen Struktur von der Idealstruktur können also nur gering sein. Wie oben erwähnt, lassen sich die Reflexionen nach ihren Intensitäten in drei Gruppen einteilen; stark sind solche mit *h*, *k* und *l* = 3*p*; schwach sind die Reflexionen, für welche *h*—*k* und *l* = 3*p*, während alle sonstigen Reflexionen sehr schwach sind. Wir werden jetzt die Reflexionen der zweiten Gruppe berücksichtigen und die Idealstruktur derart abändern, wie es von den Intensitäten dieser Reflexionen gefordert wird. Wir werden also die dreifache Wiederholung

1) Internationale Tabellen loc. cit.

der Struktur in der Richtung der c -Achse beibehalten und somit setzen $x_1 = x_2 = x_3$, $y_1 = y_2 = y_3$, und $x_4 = x_5 = x_6$, $y_4 = y_5 = y_6$. Die z -Parameter und die Parameter der Schwefelatome werden nicht geändert, die Abänderung von x_1 und y_1 und x_4 und y_4 wird $0,02a = (0,25\text{\AA})$ wohl nicht übersteigen.

Es sind für eine Reihe von Reflexionen, speziell aus den Reflexionen $22\bar{4}l$, die Intensitäten berechnet worden, wenn x_1 und y_1 , und x_4 und y_4 um $\pm 0,02$ geändert werden. Die beste Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten erhält man für die Abänderungen:

$$\begin{aligned} \Delta x_1 &= +0,02, \quad \Delta y_1 = -0,02, \\ \Delta x_4 &= +0,02 \quad \text{und} \quad \Delta y_4 = -0,02. \end{aligned}$$

Zwecks besserer Bestimmung der Richtungen der Abänderungen von der Idealstruktur wurden für dieselben Reflexionen die Intensitäten berechnet, wenn nur x_1 oder y_1 , und x_4 oder y_4 geändert werden; die beste Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten wird hier erhalten für die Abänderungen:

$$\Delta x_1 = 0, \quad \Delta y_1 = -0,02, \quad \Delta x_4 = 0, \quad \Delta y_4 = -0,02.$$

Mit den zwischen beiden liegenden Werten:

$$\begin{array}{ll} \Delta x_1 = +0,01 & x_1 = 0,12 \\ \Delta y_1 = -0,02 & y_1 = 0,20 \\ \Delta x_4 = +0,01 & \text{also: } x_4 = 0,23 \\ \Delta y_4 = -0,02 & y_4 = 0,09 \end{array}$$

wird eine noch etwas bessere Übereinstimmung mit der Beobachtung erhalten (vgl. Tab. II).

Richtung und Größe der Abänderungen sind jetzt ungefähr bestimmt. Mit dieser Struktur berechnen sich aber die Intensitäten aller Reflexionen mit h, k und $l \neq 3p$ noch immer zu Null.

In genau gleicher Weise wie oben könnte man jetzt x_1, x_2 und x_3 und y_1, y_2 und y_3 usw., schließlich auch die z -Parameter und die Parameter der Schwefelatome ändern und Richtung und Größe dieser Abänderungen bestimmen. Zu diesem Zweck müssten aber die oben erhaltenen Werte für $x_1 (= x_2 = x_3)$, $x_4 (= x_5 = x_6)$, y_1, y_4 usw. sehr genau bekannt

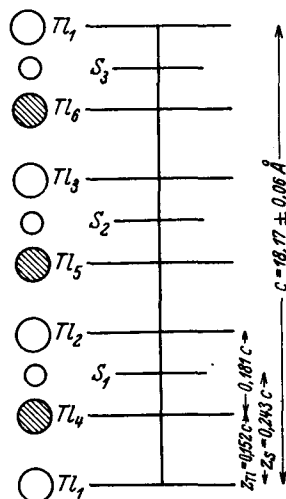


Fig. 1. Vertikaler Durchschnitt durch die Elementarzelle; zeigt die Reihenfolge der Schichten.

Tabelle II.

Intensität der Reflexionen $22\bar{4}l$ und $22\bar{4}\bar{l}$ auf Schwenkaufnahmen um $[11\bar{2}0]$

hkl	s^2	Intensität geschätzt	hkl	s^2	Intensität geschätzt
2243	174	m s	2243	150	m s
2246	4	—	2246	44	—
2249	130	st	2249	81	m s
22412	19	—	22412	29	s
22415	73	m s	22415	31	s
22418	22	—	22418	58	s
22421	38	s	22421	8	s s s

Auf eine Wiedergabe der auf den Schwenkaufnahmen um $[10\bar{1}0]$ und $[11\bar{2}0]$ beobachteten zahlreichen Reflexionen wird, wegen der nur qualitativen Bedeutung der Intensitäten, zufolge des großen Einflusses der Absorption bei der Blättchenform des Kristalls, verzichtet.

sein. Die Ableitung der wirklichen Struktur würde eine sehr erhebliche Rechenarbeit fordern, indem die Änderung auf mannigfache Weise vorgenommen werden müßte. Außerdem würde das Resultat kaum die Mühe lohnen, indem es sich nur um überaus geringe Abweichungen handeln kann. Weiterhin sind auch die beobachteten Intensitätsverhältnisse zufolge der starken Absorption, die wegen der Blättchenform der Kristalle sehr störend wirkt, nicht zuverlässig. Auf eine genauere Berechnung wird daher verzichtet.

Die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Intensitäten im Pulverdiagramm war befriedigend, wenn man der Erhöhung der Intensitäten aller Flächen, welche parallel der Basisfläche liegen, oder welche mit dieser Fläche nur einen geringen Winkel einschließen, Rechnung trägt. Die dritte Kategorie der Reflexionen, die auf den Schwenkaufnahmen sehr schwache Reflexionen ergaben (für welche gilt: h, k und $l \neq 3p$), wurden im Pulverdiagramm gar nicht beobachtet.

Diskussion der Struktur.

Wie obige Ausführung zeigt, ist die Struktur des Thallosulfids nur wenig verschieden von einer einfachen »Idealstruktur«. Diese Struktur ist ein Anti-Schichtengitter (Typus C6 des PbJ_2); ein solches ist bisher nur noch beim Silbersubfluorid, Ag_2F , angenommen, aber noch nicht vollständig bestätigt worden¹⁾.

1) H. Ott u. H. Seyfarth, Z. Kristallogr. 67 (1928) 430.; H. Terrey u. H. Diamond, J. Chem. Soc. London 1928, S. 2820.

Zufolge der hohen Polarisierbarkeit des einwertigen Thalliumions gerade in Kombination mit einem zweiwertigen negativen Ion ist die Möglichkeit eines solchen Anti-Schichtengitters für Tl_2S zu erwarten. Wie aus den beobachteten Abständen und deren Übereinstimmung mit den für ein Atomgitter erwarteten Werten hervorgeht, scheint es jedoch fraglich, ob es angebracht ist, die Struktur des Tl_2S noch als Ionengitter zu betrachten. Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, daß bei zunehmender Polarisierung ein kontinuierlicher Übergang des Ionengitters in ein Atomgitter zu erwarten ist. Folglich besteht kein Gegensatz zwischen dem Anti-Schichtengitter, das verständlich wird auf Grund der Eigenschaften der Ionen, und den gefundenen Abständen, welche auf einen Aufbau aus Atomen hinweisen.

Die Vermutung Hassels, daß »das Auftreten dieser Anti-Schichtengitter wenig wahrscheinlich erscheint, außer vielleicht in Fällen, wo das Kation ein großes natürliches Dipolmoment besitzt«¹⁾, hat sich also nicht als zutreffend erwiesen.

Die Zwischenstellung dieser Verbindung wird noch besonders auffällig durch den Vergleich der Struktur des Tl_2S mit jener der α -Modifikation des Thalliums.

Wenn wir den Elementarkörper der idealisierten Struktur des Thallosulfids ($a = 4,07 \text{ \AA}$, $c = 6,06 \text{ \AA}$, $z'_{Tl} = 0,456$) mit demjenigen des α -Thalliums²⁾ ($a = 3,45 \text{ \AA}$, $c = 5,52 \text{ \AA}$) einer hexagonalen dichtesten Kugelpackung vergleichen, so sehen wir, daß die Packung der Tl -Atome sich nur wenig geändert hat. Der Abstand zwischen zwei sich berührenden Tl -Schichten hat sich nicht geändert; der Abstand zwischen zwei Tl -Schichten, zwischen welche sich eine Schwefelschicht eingelagert hat, ist um 20%, die a -Periode um 18% größer geworden.

Die Struktur hat also auch eine gewisse Ähnlichkeit mit den Einlagerungsstrukturen³⁾, welche einen typischen metallischen Charakter haben.

Zahl und Abstand der Nachbaratome sind:

	Zahl	Abstand
$Tl-Tl$ innerhalb einer Schicht:	6	4.07 \AA
$Tl-Tl$ in zwei benachbarten Schichten:	3	3.62 \AA
$Tl-Tl$ in nicht benachbarten Schichten:	3	4.03 \AA
$Tl-S$:	6	2.85 \AA

Die zweite Näherung zur wirklichen Struktur wird erhalten, indem rings um jedes S -Atom die 3 Tl -Atome der einen Nachbarschicht um

1) O. Hassel, Kristallchemie. Dresden 1934, S. 20.

2) Strukturbericht I S. 19, 45; II S. 173.

3) G. Hägg, Z. physikal. Chem. B 12 (1931) 33.

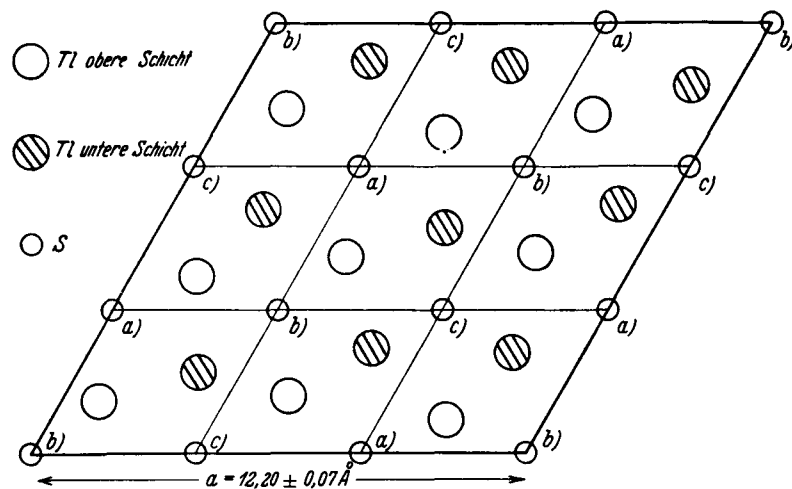


Fig. 2. Horizontale Projektion der Elementarzelle; \circ bedeutet S_1 oder S_2 oder S_3 , \odot bedeutet Tl_2 oder Tl_3 oder Tl_1 , \otimes bedeutet Tl_4 oder Tl_5 oder Tl_6 . (Vergleiche Fig. 1.)
[Wegen a), b), c) siehe die Tabelle der Abstände.]

$\sim 0,02 a$ näher heranrücken, die 3 Tl -Atome der andern Schicht jedoch um denselben Abstand fortrücken, ohne aber die ebene Schicht zu verlassen.

Mit den oben berechneten Parameterwerten findet man für Zahl und Abstand der Nachbaratome:

	Zahl	Abstand
$Tl-Tl$ innerhalb der 1. Schicht:	2	4,31 Å
$Tl-Tl$ » » 1. »	2	3,50 Å
$Tl-Tl$ » » 1. »	2	4,46 Å
$Tl-Tl$ » » 2. »	2	3,91 Å
$Tl-Tl$ » » 2. »	2	4,63 Å
$Tl-Tl$ » » 2. »	2	3,72 Å
$Tl-Tl$ in zwei benachbarten Schichten:	1	3,73 Å
$Tl-Tl$ » » » »	1	3,60 Å
$Tl-Tl$ » » » »	1	3,63 Å
$Tl-Tl$ in nicht benachbarten Schichten:	1	4,14 Å
$Tl-Tl$ » » » »	1	4,03 Å
$Tl-Tl$ » » » »	1	4,06 Å
$S-Tl$ a) Tl in oberer Schicht:	3	2,79 Å
$S-Tl$ Tl in unterer Schicht:	3	3,06 Å
$S-Tl$ b) Tl in oberer Schicht:	3	2,70 Å
$S-Tl$ Tl in unterer Schicht:	3	2,97 Å
$S-Tl$ c) Tl in oberer Schicht:	3	3,15 Å
$S-Tl$ Tl in unterer Schicht:	3	2,61 Å

Zusammenfassung.

Es wurde die Kristallstruktur des Thallosulfids Tl_2S bestimmt. Die Abmessungen des hexagonalen Elementarkörpers sind:

$$a = 12,20 \pm 0,07 \text{ \AA}$$

$$c = 18,17 \pm 0,06 \text{ \AA}$$

Zahl der Moleküle im hexagonalen Elementarkörper $z = 27$, $d_{r\bar{6}} = 8,39$.
Rhomboidrischer Elementarkörper $a = 13,61 \text{ \AA}$, $\alpha = 82^\circ$.

Die Raumgruppe ist $C_3^4 - R\bar{3}$.

Mit einer geringen Idealisierung läßt sich die Struktur als ein Anti-Schichtengitter vom Bleijodid- oder C6-Typus beschreiben. Die geringen Abweichungen der Parameterwerte von jenen der Idealstruktur konnten nicht vollständig bestimmt werden. Die Parameterwerte sind in hexagonaler Indizierung:

$$Tl: 6 \times 9(b) \left(000, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}\right) +$$

$$xyz; \bar{y}x - yz; y - x\bar{x}z$$

$$\text{mit } x_1 \cong x_2 \cong x_3 = 0,12, \quad x_4 \cong x_5 \neq x_6 = 0,23$$

$$y_1 \cong y_2 \cong y_3 = 0,20, \quad y_4 \cong y_5 \cong y_6 = 0,09$$

$$z_1 \cong z_2 - \frac{1}{3} \cong z_3 - \frac{2}{3} = 0, \quad z_4 \cong z_5 - \frac{1}{3} \cong z_6 - \frac{2}{3} = 0,152 \pm 0,002.$$

$$S: 3 \times 9(b) \left(000, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}\right) \pm.$$

$$xyz; \bar{y}x - yz; y - x\bar{x}z$$

$$\text{mit } x_1 = \frac{1}{3}, \quad x_2 = \frac{2}{3}, \quad x_3 = 0.$$

$$y_1 = \frac{1}{3}, \quad y_2 = 0, \quad y_3 = \frac{2}{3}.$$

$$z_1 = z_2 - \frac{1}{3} = z_3 = \frac{2}{3} - 0,243 \pm 0,002.$$

Die Übereinstimmung der berechneten Atomabstände mit den aus den Goldschmidtschen Atomradien erhaltenen ist befriedigend.

Leiden, Laboratorium für anorganische und physikalische Chemie der Universität.

Eingegangen den 20. April 1939.