

# Untersuchungen zur Stabilisierung von neutralen Phosphorchalkogenid-Molekülen durch Kupfer(I)- halogenide



## **Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg

Vorgelegt von

**Dipl. Chem. Sara Nilges**

aus Stuttgart - Bad Cannstatt

Regensburg, Oktober 2004



Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. A. Pfitzner angeleitet.

Das Promotionsgesuch wurde eingereicht am: 12.10.2004

Das Kolloquium fand statt am: 10.12.2004

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. A. Vogler

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. A. Pfitzner

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. N. Korber

Weiterer Prüfer: Herr Prof. Dr. H. von Philipsborn





Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1998 bis Februar 2001 an der Universität Siegen begonnen und von März 2001 bis August 2004 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg beendet.

Ich danke meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. A. Pfitzner für die Möglichkeit, an den Universitäten Siegen und Regensburg dieses interessante Forschungsgebiet zu bearbeiten. Besonders erwähnt sei an dieser Stelle die stete Unterstützung in allen wissenschaftlichen Fragestellungen.

Mein Dank gebührt der Graduiertenförderung des Landes Nordrhein-Westfalen für die Gewährung eines einjährigen Stipendiums und Herrn Prof. Dr. H.-J. Deiseroth, Universität Siegen, für die finanzielle Unterstützung in den Anfängen dieser Dissertation.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. em. Dr. H.-D. Lutz und Herrn Prof. Dr. H. Haeuseler, Universität Siegen, sowie ihren Mitarbeitern, für die Möglichkeit zur Nutzung der schwingungsspektroskopischen Abteilung des Lehrstuhls für Anorganische Chemie der Universität Siegen.

Herrn Prof. H. Eckert, Universität Münster, und seinen Mitarbeitern danke ich für die Kooperation im Rahmen der Festkörper-NMR-Spektroskopie.

Herrn Prof. Dr. Ingo Krossing, Universität Lousanne, danke ich für die Anfertigung der Dichtefunktionalrechnungen.

Des weiteren gilt mein Dank allen Kollegen und technischen Mitarbeitern, die mich sowohl in Siegen, als auch in Regensburg, während meiner Dissertation begleitet haben.

Zuletzt möchte ich meiner Familie danken, ohne deren Unterstützung die Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Ganz besonderer Dank gilt meinem Mann, Herrn Dr. Tom Nilges für seine ständige Diskussionsbereitschaft, seinen steten Zuspruch und seine Unterstützung in kritischen Zeiten.



Meinem Vater gewidmet

In memoriam

Dr. Bernhard Reiser

„Man muss noch Chaos in sich haben, um einen tanzenden Stern gebären zu können“

F. Nietzsche



## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	13
2. Problemstellung und strukturemisches Umfeld .....	15
3. Experimenteller Teil – Apparatives – .....	17
<b>3.1. Darstellung und Chemikalienliste .....</b>	<b>17</b>
<b>3.2. Apparatives.....</b>	<b>18</b>
3.2.1. Pulverdiffraktometrie .....	18
3.2.2. Einkristalldiffraktometrie.....	19
3.2.3. Ramanspektroskopie .....	20
3.2.4. NMR-Spektroskopie .....	20
3.2.5. Rasterelektronenmikroskopie .....	20
3.2.6. Thermoanalysen.....	21
4. Impedanzspektroskopie.....	22
<b>4.1. Einleitung.....</b>	<b>22</b>
<b>4.2. Theorie .....</b>	<b>22</b>
4.2.1. Volumeneffekte.....	23
4.2.2. Grenzflächeneffekte .....	26
4.2.3. Mathematisch-physikalische Herleitung der Impedanz.....	27
5. $\beta$ - $\text{P}_4\text{Q}_4$ Moleküle in Kupfer(I)-halogenid.....	36
<b>5.1. Einleitung.....</b>	<b>36</b>
<b>5.2. <math>(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4</math>.....</b>	<b>39</b>
5.2.1. Gang der Strukturbestimmung.....	39
5.2.2. Strukturbeschreibung .....	40
<b>5.3. <math>(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4</math>.....</b>	<b>48</b>
5.3.1. Gang der Strukturbestimmung.....	48
5.3.2. Strukturbeschreibung von $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$ in der Raumgruppe $P3c1$ .....	57
5.3.3. Hochtemperaturstrukturuntersuchungen an $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$ .....	61
<b>5.4. <math>(\text{CuBr})_3\text{P}_4\text{Se}_4</math>.....</b>	<b>65</b>
5.4.1. Einleitung.....	65
5.4.2. Gang der Strukturbestimmung.....	65

5.4.3.	Strukturbeschreibung.....	70
<b>5.5.</b>	<b>Vergleichende Diskussion .....</b>	<b>79</b>
5.5.1.	Einflüsse des Chalkogenaustausches in $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Q}_4$ ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) auf die $\beta\text{-P}_4\text{Q}_4$ Käfige .....	79
5.5.2.	Einflüsse des Chalkogenaustausches in $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Q}_4$ ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) auf die Kupfer(I)-halogenid-Teilstruktur .....	82
5.5.3.	Einflüsse des Halogenaustausches in $(\text{CuX})_3\text{P}_4\text{Se}_4$ ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) auf die $\beta\text{-P}_4\text{Se}_4$ Käfige .....	86
5.5.4.	Einflüsse des Halogenaustausches in $(\text{CuX})_3\text{P}_4\text{Se}_4$ ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) auf die Kupfer(I)-halogenid-Teilstruktur .....	87
5.5.5.	Strukturelle Änderungen in der Koordination der Phosphorchalkogenide an die Kupfer(I)-halogenidmatrix .....	89
5.5.6.	Koordinationschemische Aspekte .....	90
<b>6.</b>	<b>Polymeres <math>\text{P}_4\text{Se}_4</math> in Kupfer(I)-iodid .....</b>	<b>91</b>
<b>6.1.</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>91</b>
<b>6.2.</b>	<b><math>(\text{CuI})\text{P}_4\text{Se}_4</math>, polymeres <math>\text{P}_4\text{Se}_4</math> in Kupfer(I)-iodid .....</b>	<b>93</b>
6.2.1.	Präparation.....	93
6.2.2.	Gang der Strukturbestimmung .....	94
6.2.3.	Strukturbeschreibung.....	96
<b>6.3.</b>	<b>Diskussion.....</b>	<b>100</b>
<b>7.</b>	<b>Ein heteronukleares Ufosanalogon in Kupfer(I)-halogeniden .....</b>	<b>101</b>
<b>7.1.</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>101</b>
<b>7.2.</b>	<b>Ufosananaologes <math>\text{P}_8\text{Se}_3</math> in Kupfer(I)-iodid: <math>(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3</math> .....</b>	<b>102</b>
7.2.1.	Gang der Strukturbestimmung .....	102
7.2.2.	Strukturbeschreibung.....	104
<b>7.3.</b>	<b>Ufosananaologes <math>\text{P}_8\text{Se}_3</math> in Kupfer(I)-bromid: <math>(\text{CuBr})_2\text{P}_8\text{Se}_3</math> .....</b>	<b>108</b>
7.3.1.	Gang der Strukturbestimmung .....	108
7.3.2.	Strukturbeschreibung.....	110
<b>7.4.</b>	<b>Diskussion.....</b>	<b>110</b>
<b>8.</b>	<b>Kupfer(I)-iodidreiche Phosphorchalkogenid-Adduktverbindungen .....</b>	<b>112</b>
<b>8.1.</b>	<b>Einleitung und strukturchemisches Umfeld .....</b>	<b>112</b>
<b>8.2.</b>	<b>Die Phase <math>(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})\text{P}_m\text{Se}_n</math> (<math>m, n \approx 4</math>).....</b>	<b>116</b>

8.2.1.	Gang der Strukturbestimmung .....	116
8.2.2.	Strukturbeschreibung .....	120
<b>8.3.</b>	<b>Zusammenfassende Diskussion.....</b>	<b>121</b>
9.	NMR-Untersuchungen an Kupfer(I)-iodid-Phosphorchalkogenid-Adduktverbindungen .....	125
9.1.	<b>Einleitung.....</b>	<b>125</b>
9.2.	<b>(CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>.....</b>	<b>125</b>
9.3.	<b>(CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.....</b>	<b>126</b>
9.4.	<b>(CuI)P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> .....</b>	<b>127</b>
9.5.	<b>(CuI)<sub>2</sub>P<sub>8</sub>Se<sub>3</sub>.....</b>	<b>128</b>
9.6.	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>129</b>
10.	Dichtefunktionalrechnungen an Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Addukten .....	130
10.1.	<b>Einleitung.....</b>	<b>130</b>
10.2.	<b>Ergebnisse aus BS/SVP-Dichtefunktionalrechnungen .....</b>	<b>131</b>
11.	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Addukten .....	135
11.1.	<b>Die Phosphorchalkogenid-Teilstrukturen .....</b>	<b>136</b>
11.2.	<b>Die Kupfer(I)-halogenid Teilstrukturen .....</b>	<b>141</b>
11.3.	<b>Die Wechselwirkung Matrix-Phosphorchalkogenid.....</b>	<b>142</b>
11.4.	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>144</b>
12.	Impedanzspektroskopische Untersuchungen an Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Addukten .....	145
12.1.	<b>Einleitung.....</b>	<b>145</b>
12.2.	<b>Leitfähigkeitsverhalten von Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Addukten .....</b>	<b>145</b>
13.	Zusammenfassung .....	148
14.	Literatur .....	153
15.	Anhang .....	159

<b>15.1.</b>	<b>Kapitel (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. .....</b>	<b>159</b>
<b>15.2.</b>	<b>Kapitel (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.....</b>	<b>159</b>
<b>15.3.</b>	<b>Kapitel (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>,.....</b>	<b>165</b>
<b>15.4.</b>	<b>Kapitel (CuI)P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.....</b>	<b>176</b>
<b>15.5.</b>	<b>Kapitel (CuI)<sub>2</sub>P<sub>8</sub>Se<sub>3</sub>,.....</b>	<b>176</b>
<b>15.6.</b>	<b>Kapitel (CuBr)<sub>2</sub>P<sub>8</sub>Se<sub>3</sub>,.....</b>	<b>177</b>
<b>15.7.</b>	<b>Kupfer(I)-iodidreiche Phosphorchalkogenid-Adduktverbindungen.....</b>	<b>178</b>
<b>15.8.</b>	<b>Kristallographischer Anhang .....</b>	<b>182</b>



# 1. Einleitung

Phosphor, aus dem griechischen *phos* (Licht) und *phorus* (Bringer) abgeleitet, kommt in der Natur nicht in reiner Form, sondern nur als Oxid vor. Erstmals isoliert wurde elementarer Phosphor als grün leuchtende Masse aus Urin durch Henning Brandt im Jahre 1669.<sup>1</sup> Phosphor besitzt mehrere allotrope Formen, wovon der weiße, der rote und der violette Phosphor die bekanntesten sind. Neben dem molekularen weißen Phosphor, bestehend aus  $P_4$ -Tetraedern, stellt der rote Phosphor eine amorphe Form aus regellos miteinander verknüpften Baueinheiten dar. Der violette Phosphor, eine kristalline, polymere Form wurde erstmals von Johann Hittorf (1824-1914) durch Auflösen von Phosphor in geschmolzenem Blei erhalten. Dieser so genannte Hittorfsche Phosphor ist aus einem röhrenförmigen Polymer, bestehend aus kondensierten Einheiten mit acht bzw. neun Phosphoratomten, aufgebaut. Unter hohem Druck lässt sich weißer Phosphor zu einem graphitähnlichen halbleitenden Material, dem schwarzen Phosphor umsetzen. Damit zeigt der Phosphor eine bemerkenswerte Strukturvielfalt, die eine Vielzahl von Erscheinungsformen fester Materie, den dreidimensionalen Kristallverband, den plastischen ( $P_4$ ) und den amorphen Zustand umfasst.

Roter Phosphor wird schon seit einigen Jahren erfolgreich als Zusatzstoff für feuerfeste Polymere verwendet.<sup>2</sup> Ganz im Gegensatz dazu wurde seit den 30er Jahren des 19. Jahrhunderts weißer Phosphor als Zündmittel in den sog. Congreve-Hölzern verwendet, das aus einer Mischung von 20% weißem Phosphor, 15 % Schwefel, 30% Kaliumchlorat, 10% Kreide und 25% Klebstoff bestand.

Immense Bedeutung besitzt Phosphor in Form seiner Phosphate. Sowohl die DNA als auch der Energieüberträger des Körpers, das Adenosintriphosphat (ATP), besitzen Phosphatgruppen als wesentlichen anorganischen Bestandteil. In Nahrungsmittelzusätzen, so z.B. als Phosphorsäure in Cola, finden Phosphate eine breite Anwendung. Als Zusatz zu Waschmitteln wurden die Phosphate durch Zeolithe abgelöst.

Die Strukturvielfalt des elementaren Phosphors findet in der Chemie heteronuklearer Verbindungen eine Fortsetzung. Heteronukleare Verbindungen, im besonderen molekulare und polymere Baueinheiten aus der 15. und 16. Gruppe des Periodensystems, bilden die grundlegenden Bausteine für eine Vielzahl von Materialien, von einfachen Salzen bis hin zu hoch kondensierten neutralen und geladenen Aggregaten. Aufgrund ihrer Vielfalt, Reaktivität und Koordinationschemie schlagen diese Materialien eine Brücke zwischen den Materialwissenschaften, der Molekülchemie und der Festkörperchemie und wecken ein gesteigertes Interesse seitens der Wissenschaft. Bisherige Forschungsergebnisse<sup>3, 4</sup> zeigen das Potential

der angesprochenen Verbindungsklassen und machen die Notwendigkeit zukünftiger Forschungsaktivitäten deutlich. Mit der Etablierung eines neuen Synthesekonzeptes, basierend auf der Verwendung von Kupfer(I)-halogeniden zur Stabilisierung von neuartigen Baueinheiten aus der 15. und 16. Gruppe des Periodensystems, steht ein interessanter Forschungszweig zur Darstellung neuer Materialien offen.<sup>5</sup> Basierend auf diesem Konzept gelang die Darstellung dreier bisher nur durch theoretische Rechnungen vorhergesagten neuen Phosphormodifikationen  $^1_{\infty}[\text{P}_{12}]$  und  $^1_{\infty}[\text{P}_{14}]$ .<sup>6, 7, 8</sup> Erste erfolgreiche Versuche<sup>9</sup> zum Herauslösen der eingelagerten Moleküle und Polymere aus der Kupfer(I)-halogenidmatrix unterstreichen das Potential dieser Methode. Neben kristallinen Phasen bilden Gläser aus Elementen der 15. Gruppe und 16. Gruppe des Periodensystems eine viel versprechende Möglichkeit zur Informationsverarbeitung in Form holographischer Speicher.<sup>10, 11</sup>

## 2. Problemstellung und strukturemisches Umfeld

Mit der Entdeckung und Erforschung der Polyphosphide<sup>12</sup> wurde das Potential von molekularen und polymeren Spezies der 5. Hauptgruppe entdeckt. Ein neuartiges Synthesekonzept basierend auf der Verwendung von Kupfer(I)-halogeniden als festes Lösungsmittel zur Stabilisierung von neutralen und geladenen, molekularen und polymeren Baueinheiten führte zu einer Vielzahl von neuen Materialien mit interessanten Eigenschaften.<sup>5</sup>

Tabelle 2.1: Zusammenstellung aller auf Basis des Kupfer(I)-halogenid Synthesekonzeptes dargestellten und charakterisierten Materialien.

Name	stabilisierte Baueinheit	Lit.
tubulare Phosphorpolymere		
(CuI) <sub>3</sub> P <sub>12</sub>	$^1_{\infty}[\text{P}_{12}]$	7
(CuX) <sub>8</sub> P <sub>12</sub> (X = Br, I)	$^1_{\infty}[\text{P}_{12}]$	6, 13
(CuI) <sub>2</sub> CuP <sub>15</sub>	$^1_{\infty}[\text{P}_{15}]^-$	14
(CuBr) <sub>10</sub> Cu <sub>2</sub> P <sub>20</sub>	$^1_{\infty}[\text{P}_{20}]^{2-}$	15
(CuI) <sub>2</sub> P <sub>14</sub>	$^1_{\infty}[\text{P}_{14}]$	8
(CuI) <sub>5</sub> P <sub>16</sub> Q (Q = S, Se)	$^1_{\infty}[\text{P}_{16}\text{S}]$ , $^1_{\infty}[\text{P}_{16}\text{Se}]$	16, 13
(CuI) <sub>12</sub> P <sub>1,8</sub> As <sub>1,2</sub>	$^1_{\infty}[(\text{P/As})_{12}]$	17
Polychalkogene		
CuXTe (X = Cl, Br, I)	$^1_{\infty}[\text{Te}]$	18, 19, 20, 21
CuXSe <sub>2</sub> (X = Cl, Br)	$^1_{\infty}[\text{Se}]$	22, 23
CuXTe <sub>2</sub> (X = Cl, Br, I)	$^1_{\infty}[\text{Te}]$	24, 25
CuXSTe (X = Cl, Br)	$^1_{\infty}[\text{STe}]$	26
CuXSeTe (X = Cl, Br, I)	$^1_{\infty}[\text{SeTe}]$	27, 28
heteroatomare Chalkogen-Moleküle		
CuXSe <sub>3</sub> (X = Br, I)	Se-Sechsringe	29, 30, 31
CuX(Q1/Q2) <sub>3</sub> (X = Br, I, Q1 = Se, Q2 = S, Te)	Q1/Q2-Sechsringe	32
Thiometallate		
(CuI) <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> TeS <sub>3</sub>	TeS <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	33
(CuI) <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>	SbS <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	34
CuClCu <sub>2</sub> TeS <sub>3</sub>	TeS <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	35
CuBrCu <sub>1,2</sub> TeS <sub>2</sub>	TeS <sub>2</sub> <sup>•-</sup> -Radikalanion	36

So konnten neue Phosphorpolymere, heteroatomare Chalkogenmoleküle, Polychalkogenide und Thiometallate erfolgreich durch Kupfer(I)-halogenid stabilisiert werden. In Tabelle 2.1 sind die auf diesem Synthesekonzept basierenden und strukturell eindeutig charakterisierten Materialien zusammengefasst. Einige dieser Materialien zeichnen sich durch halbleitende oder ionenleitende Eigenschaften aus.

Untersuchungen zur Umsetzung von Kupfer(I)-halogeniden mit Phosphorsulfiden führten zu Phasen mit einer postulierten Zusammensetzung von  $\text{CuX:P}_4\text{S}_3 = 1:1$ .<sup>37</sup> Eine Charakterisierung erfolgte durch chemische Analysen und Infrarotspektroskopie. Auf Basis der chemischen Analysen konnte die Zusammensetzung jedoch nicht exakt bestätigt werden. Eine Strukturuntersuchung oder weiterführende Charakterisierung der Phasen steht bis heute noch aus. Dieses unbefriedigende Ergebnis legte eine systematische Untersuchung in diesem System nahe.

Betrachtet man die unterschiedlichen Stoffklassen und deren Vertreter, so fällt die geringe Anzahl bisher dargestellter und charakterisierter Kupfer(I)-halogenid Addukte mit heteronuklearen Molekülen auf. Aufgrund der bisher vorliegenden Ergebnisse lag die Ausweitung des Synthesekonzeptes von homo- auf heteronukleare Molekülverbindungen nahe. Die Vielzahl von existierenden heteronuklearen Molekülverbindungen aus der 5. und 6. Hauptgruppe des Periodensystems lässt eine systematische Untersuchung des Systems Kupfer(I)-halogenid / Phosphorchalkogenid sinnvoll erscheinen.

Erfolgreich konnte das angeführte Synthesekonzept in jüngster Zeit auf Addukte aus Silber(I)-iodid und Chalkogenringe und Zink(I)-iodid und Phosphorchalkogenide angewendet werden.

### 3. Experimenteller Teil – Apparatives –

#### 3.1. Darstellung und Chemikalienliste

Zur Darstellung der Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Adduktverbindungen wurden Kupfer(I)-halogenide, sowie elementarer Phosphor, Schwefel, Selen und Kupfer verwendet. Zur Reinigung der Kupfer(I)-halogenide dienten die entsprechenden konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren.

Kupfer(I)-Verbindungen wandeln sich nach einiger Zeit an Luft teilweise in Kupfer(II)-Verbindungen um. Anzeigt wird dies durch eine Farbänderung des feinkristallinen Pulvers von hellbeige nach grün. Zur Reinigung der Kupfer(I)-halogenide wurden diese in den entsprechenden konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren gelöst und mit entionisiertem Wasser wieder ausgefällt. In Lösung verblieben Verunreinigungen und Kupfer(II)-halogenide. Das ausgefällte mikrokristalline Pulver wurde in einer Schutzgasfritte abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach Waschen mit Ethanol und Ether erfolgte eine Trocknung im Vakuum für bis zu drei Tage. Die reinen Kupfer(I)-halogenide wurden bis zur Umsetzung unter Argon aufbewahrt.

Tabelle 3.1.1: Übersicht über die verwendeten Edukte, deren Herkunft und Reinheit.

Edukt	Firma	Reinheit
Kupfer	Alfa	99,999%
Kupfer(I)-iodid	Merck	>98%
Iodwasserstoffsäure	Fluka	Purum, p. A.
Kupfer(I)-bromid	Riedel de Haen	Min. 99%
Bromwasserstoffsäure	Fluka	Purum, p. A.
Phosphor, rot	Hoechst	99,9999%
Schwefel	Fluka	>99,999%
Selen	Chempur	99,999%
Argon	Messer Griessheim	99,998%

Die gemäß der in Tabelle 3.1.2 aufgeführten Zusammensetzung abgewogene Edukte wurden in zuvor gereinigte und ausgeheizte Ampullen überführt, evakuiert und durch Absmelzen verschlossen. Zum vorsichtigen Abreagieren wurden die Ampullen langsam auf 400 °C aufgeheizt und dort im Falle der Schwefelverbindungen für einen halben bis einen ganzen Tag belassen. Im Anschluss wurde mit einer Unterbrechung bei 500 °C auf 600 °C aufgeheizt und die Proben für einen Tag in der Schmelze gehalten. Ohne weitere Stufe im Temperaturprofil

wurden die Ampullen aus der Schmelze auf ihre Tempertemperatur gebracht und dort entsprechend der in Tabelle 3.1.2 angegebenen Zeiten belassen.

Die bei einigen Verbindungen in Ausnahmefällen unternommenen Abweichungen vom Präparationsschema können in den entsprechenden Kapiteln nachgelesen werden.

Eine Phasenanalyse aller dargestellten Verbindungen erfolgte durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen. Zur Optimierung der Syntheseparameter wurden DTA-Untersuchungen durchgeführt und die Schmelzpunkte bestimmt.

Tabelle 3.1.2: Daten zur Darstellung der Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenide.

Verbindung	Edukte	Verhältnis	Schmelztemp.	Tempertemp.	Temperzeit
(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	CuI:P:S	3:4:4	600 °C	270 °C	30 d
(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	CuI:P:Se	3:4:4	600 °C	400 °C	10 d
(CuBr) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	CuBr:P:Se	3:4:4	600 °C	350 °C	30 d
(CuI)P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	CuI:P:Se	1:4:4	600 °C	270 °C	10 d
(CuI) <sub>2</sub> P <sub>8</sub> Se <sub>3</sub>	CuI:P:Se	2:8:3	600 °C	350 °C	10 d
(CuBr) <sub>2</sub> P <sub>8</sub> Se <sub>3</sub>	CuBr:P:Se	2:8:3	600 °C	300 °C	>30 d
(CuI) <sub>12</sub> (Cu <sub>2</sub> Se)P <sub>m</sub> Se <sub>n</sub>	CuI:Cu:P:Se	12:2:m:n	600 °C	400 °C	10 d*
Cu <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	Cu:P:S	3:1:4	600 °C	400 °C	5 d

\* nähere Angaben zur Präparationsweise und Zusammensetzung siehe Kapitel 8.2

## 3.2. Apparatives

### 3.2.1. Pulverdiffraktometrie

Zur röntgenographischen Phasenanalyse standen an der Universität Siegen ein D5000 Pulverdiffraktometer der Fa. Bruker, Karlsruhe, und an der Universität Regensburg ein STADI P der Fa. Stoe, Darmstadt, zur Verfügung. Als Röntgenquelle diente in beiden Geräten eine Kupferröhre, deren Röntgenlicht mittels eines Germanium Einkristalls monochromatisiert wurde, (CuK $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ). An beiden Geräten, die in Transmissionsgeometrie arbeiten, wurde mit Flachbettprobenträgern gemessen. Zur Fixierung der Proben auf den Flachbettprobenträger wurde Polyethylenfolie verwendet, wobei die mikrokristallinen Proben mit Lithilenfett (Universität Siegen), bzw. Baysilone-Paste, Fa. Bayer (Universität Regensburg) fixiert wurden. Die Sammlung der Reflexintensitäten erfolgte bei beiden Geräten durch einen linearen ortsempfindlichen Detektor. Daten wurden in einem  $2\theta$ -Bereich von 8-90 ° gesammelt. Die Messzeiten variierten je nach Gerät von 40 Minuten bis zu mehreren Stunden.

Die Indizierung der Reflexe und die anschließende least squares Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte mit den Programmpaketen Visual X<sup>POW</sup> <sup>39</sup> und Win X<sup>POW</sup>. <sup>40</sup>

### 3.2.2. Einkristalldiffraktometrie

Zur röntgenographischen Untersuchung von Einkristallen standen an den Universitäten Siegen und Regensburg ein IPDS I (Imageplate Diffraction System) der Firma Stoe, Darmstadt zur Verfügung. Zur Anfertigung von Einkristall-Heizaufnahmen wurde ein Heizaufsatz der Firma Stoe, Darmstadt, verwendet. Der Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zur angegebenen Maximaltemperatur  $T_{\max} = 1400$  K konnte mit einer Genauigkeit von 2 K eingeregelt werden, wobei der Fehler der Absoluttemperatur mit  $\pm 5$  K abgeschätzt werden muss. Im Rahmen der durchgeführten Experimente wurden Temperaturen bis 523 K eingestellt.

Eine Absorptionskorrektur der Daten erfolgte numerisch mit den Programmpaketen X-RED und X-SHAPE der Firma Stoe, Darmstadt <sup>41</sup>, nachdem die Beschreibung der Kristallform auf Basis symmetrieäquivalenter Reflexe optimiert wurde. Alle hier beschriebenen Strukturen wurden unter Verwendung direkter Methoden mit Hilfe des Programms SHELXS gelöst und mit SHELXL verfeinert. <sup>42</sup> Die Visualisierung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm DIAMOND. <sup>43</sup>

Lichtdurchlässige Kristalle wurden mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops auf eine mögliche Zwillingsbildung geprüft. Die isolierten Kristalle werden unter dem Lichtmikroskop mit Nujol-Öl und Heptan von anhaftendem mikrokristallinem Pulver gereinigt und mit hochviskosem Fett auf den Spitzen ausgezogener Glaskapillaren befestigt.

Für Hochtemperaturuntersuchungen wurden die Kristalle in eine Quarzglaskapillare geschoben und vorsichtig mittels einer zweiten, der Fixierung dienenden Kapillare befestigt, ohne dabei den Kristall zu zerstören. Diese ineinander geschobenen Kapillaren wurden evakuiert und versiegelt.

### 3.2.3. Ramanspektroskopie

Zur Anfertigung von Ramanspektren mikrokristalliner Proben stand an der Universität Siegen in der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Lutz ein Bruker RFS100/S-Fouriertransform-Ramanspektrometer mit einem Nd-YAG Laser ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) zur Verfügung. Die Messungen erfolgten in Reflexion mit einer stickstoffgekühlten Germanium Photodiode als Detektor. Die Genauigkeit lag bei  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Zur Auswertung und Visualisierung der Messungen stand das Programmpaket OPUS<sup>44</sup> der Fa. Bruker zur Verfügung. Als Probenträger dienten Schmelzpunktbestimmungsröhrchen aus Duranglas mit einem Außendurchmesser von 1 mm. Die Probensubstanz wurde ca. 2 cm hoch eingefüllt und die Schmelzpunktbestimmungsröhrchen anschließend verschlossen.

### 3.2.4. NMR-Spektroskopie

Zur Anfertigung von  $^{31}\text{P}$  und  $^{63}\text{Cu}$  bzw.  $^{65}\text{Cu}$  NMR-Spektren standen an der Universität Münster im Arbeitskreis Prof. Dr. H. Eckert ein Bruker DSX 400 und DSX 500 Spektrometer mit Magic Angle Spinning (MAS) Probenköpfen zur Verfügung. Die Messungen erfolgten an pulverisierten Proben, die in 2,5 oder 4 mm Zirkonia-Rotoren überführt und mit Rotationsfrequenzen bis 32,8 kHz rotiert wurden. Bei allen Spektren handelt es sich um rotorsynchronisierte Spin Echo Aufzeichnungen. Als Standardsubstanzen der chemischen Verschiebung wurde CuI und 85%ige Phosphorsäure herangezogen. Die Datenanalyse erfolgte mit dem Programm-Packet DMFIT.<sup>45</sup> Alle Spektren wurden unter Verwendung von Strukturdaten simuliert und Linienformanalysen mit dem Programm WSOLIDS1<sup>46, 47</sup> durchgeführt.

### 3.2.5. Rasterelektronenmikroskopie

In Siegen wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen mit dem Gerät Cam Scan 44 der Firma EOS durchgeführt. Qualitative und quantitative Analysen wurden sowohl mit dem energiedispersiven (EDX), als auch mit dem wellenlängendispersiven Detektorsystem (WDX) angefertigt. Der relative Fehler der quantitativen Analysen mittels WDX-System lag im Bereich von 2 %.

In Regensburg stand ein DSM 950 Gerät der Fa. Zeiss, ausgestattet mit einem EDX Detektorsystem ZAF-4/FLS SE zur Verfügung. Zur qualitativen und quantitativen Analyse



wurden die Kristalle mit Nujol-Öl und Hexan von anhaftenden mikrokristallinen Anteilen befreit und durch ein Klebepad aus Kohlenstoff auf elektrisch leitenden Probenträgern fixiert.

### 3.2.6. Thermoanalysen

Differenzthermoanalytische Untersuchungen wurden an der Universität Siegen mit einem LINSEIS L62 Meßsystem durchgeführt. Die Proben wurden in Quarzampullen von ca. 1 cm Länge und 3 mm Außendurchmesser eingeschmolzen. Es wurde gegen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als internen Standard gemessen, wobei die Heizrate 5 K/min betrug.

In Regensburg standen zur Thermoanalyse eine SETARAM TG-DTA 92-16 und ein Mettler Toledo DSC 30 System zur Verfügung. Mittels der Mettler Toledo DSC waren Messungen im Temperaturbereich von -170 - 600 °C möglich. Als Referenzen diente  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei den DTA-Messungen und leere Probeniegel bei den DSC-Untersuchungen. Die Anfertigung der DSC-Aufnahmen erfolgte unter Argonschutzgasatmosphäre.

## 4. Impedanzspektroskopie

### 4.1. Einleitung

Zum Verständnis der Impedanzspektroskopie wird im folgenden Kapitel in einer Einführung die Theorie und Methodik dieser Untersuchungsmethode vorgestellt. Materialien lassen sich in Bezug auf ihre elektrischen Eigenschaften in zwei verschiedene Klassen einteilen: Elektrische Leiter und Isolatoren. Die elektrischen Leiter wiederum müssen in Elektronenleiter und Ionenleiter unterteilt werden. Eine wichtige Methode zur Bestimmung von elektrischen Eigenschaften von Festkörper ist die Impedanzspektroskopie, die den Wechselstromwiderstand als Funktion der Frequenz bestimmt. Eine weitreichende und tiefgehende Behandlung der Methodik und Theorie lässt sich in der Literatur finden.<sup>48, 49, 13</sup> An dieser Stelle werden die grundlegenden Fakten zum Verständnis der Impedanzspektroskopie zusammengefasst. Bei der Bestimmung der elektrischen Eigenschaften von Festkörperelektrolyten mittels Impedanzspektroskopie lassen sich die unterschiedlichen Polarisationsphänomene zwischen Elektrode, Material und Grenzflächen innerhalb des Materials im Idealfall trennen. Experimentelle Befunde an ionenleitenden Materialien<sup>50</sup> basierend auf einer mathematisch fundierten Grundlage<sup>51, 52</sup> geben uns heute eine Methode an die Hand, selbst an pulverförmigen Proben zwischen diesen Phänomenen zu differenzieren<sup>53, 54</sup> und somit Ionenleitfähigkeit exakt zu bestimmen.

Beginnend mit ersten elektrochemischen Untersuchungen mit Wechselstrom in den 50er Jahren erfolgten die grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiet der Impedanzspektroskopie in den 60er und 70er Jahren des letzten Jahrhunderts. Mit dem gesteigerten Interesse an Grenz- und Oberflächenprozessen in der Korrosionsforschung und bei der Entwicklung und Fertigung von elektrochemischen Sensoren und Feststoffbatterien wurde die apparative und theoretische Bedeutung der Impedanzspektroskopie stetig vorangetrieben.<sup>55</sup>

### 4.2. Theorie

Bei der Impedanzspektroskopie arbeitet man mit sinusförmiger Wechselspannung kleiner Amplitude, deren Frequenz in einem weiten Bereich variiert.

Qualitativ wird bei der Impedanzspektroskopie die Antwort des Systems auf eine definierte Anregung betrachtet. Geht man davon aus, die Anregungen seien Ströme und die Antworten

die Spannungen, so gilt unter Verwendung des Ohmschen Gesetzes für die Spannung  $U$  eines aus Teilströmen  $I_1$  und  $I_2$  zusammengesetzten Stromes  $I = I_1 + I_2$  <sup>56</sup>

$$U[I_1+I_2] = R \cdot (I_1+I_2) = R \cdot I_1 + R \cdot I_2 = U[I_1] + U[I_2] \quad (4.2.1)$$

Diese lineare Beziehung gilt für kleine Anregungen und zeigt, dass die Antwort auf eine Linearkombination von Anregungen eine Linearkombination der Einzelantworten ist.

Im Festkörper ist bei Anlegung eines Stromes  $I$ , sei es Gleichstrom oder Wechselstrom, mit dem Auftreten von Volumen- und Phasengrenzeffekten zu rechnen, die bei der Interpretation der erhaltenen Ergebnisse berücksichtigt werden müssen. So treten zwischen Grenzflächen, sei es die Grenzfläche Elektrode/Probe oder die einzelner Körner einer pulverförmigen Probe, Grenzflächenkapazitäten auf, die aus der Veränderung der gespeicherten Ladung mit veränderter elektrischer Potentialdifferenz resultieren. Es treten Raumladungszonen auf, die für den Ladungstransport einen zusätzlichen Widerstand darstellen. Besitzt ein Festkörper neben mobilen elektronischen Ladungsträgern auch mobile Ionen, so treten Massenverschiebungen innerhalb des Festkörpers auf. Beide Effekte sind zeitabhängig. Im stationären Zustand bei einer Zeit  $t = \infty$  ist die Spannung durch den Gesamtwiderstand  $R$  gemäß des Ohmschen Gesetzes definiert.

#### 4.2.1. Volumeneffekte

Betrachtet man den Gleichstromfall für eine ionenleitende Verbindung, so fließt direkt nach Einschalten des Stromes unter Verwendung reversibler Elektroden neben dem reinen Leitungsstrom  $I_R$  auch ein kapazitiver Verschiebungsstrom  $I_C$  der für die Zeitabhängigkeit verantwortlich ist. Es resultiert eine Differentialgleichung der Form:

$$I_C = C \cdot \dot{U} \quad (4.2.2)$$

Die Kapazität  $C$ , welche mit der Dielektrizitätszahl  $\varepsilon$  in folgender Weise zusammenhängt:

$$\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 = \frac{L}{a} \cdot C \quad (4.2.3)$$

$L$  = Elektrodenabstand

$a$  = Elektrodenfläche

$\varepsilon_0$  = Dielektrizitätszahl des Vakuums, ( $\text{AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$ )

$\varepsilon_r$  = Dielektrizitätszahl der Verbindung

setzt sich aus ionischen und elektronischen Anteilen zusammen und misst das Vermögen der Ladungsspeicherung bei gegebener Geometrie und gegebener Spannung für ein gegebenes Material.

Der Gesamtstrom setzt sich gemäß Gleichung (4.2.1) additiv aus den Einzelströmen zusammen:

$$I = I_R + I_C \quad (4.2.4)$$

Somit ergibt sich für die Gleichung (4.2.2) nach Umformung:

$$\dot{U} = \frac{I_C}{C} = (I - I_R) \cdot \frac{1}{C} = \frac{IR - U}{RC} \quad (4.2.5)$$

Substituiert man  $IR - U = V$ , d. h.  $\dot{U} = \dot{V}$  und führt für  $RC = \tau$  ein, so erhält man die Differentialgleichung

$$\dot{V} + \frac{V}{\tau} = 0 \quad (4.2.6)$$

mit der Lösung:

$$V = V(t=0)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4.2.7)$$

$\tau$  bezeichnet die Zeitkonstante des betrachteten Effektes.

Macht man die Substitution rückgängig und berücksichtigt, dass nach dem Einschalten des Stromes ( $t = 0$ ) der Kondensator  $C$  dem Stromfluss keinen Widerstand entgegensetzt, d.h.

$$U(t=0) \equiv V(t=0) + IR = 0 \quad (4.2.8)$$

so resultiert für die Teilströme  $I_C$  und  $I_R$ :

$$I_R = I(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) = U_C \quad (4.2.9)$$

$$I_C = I \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4.2.10)$$

Zu Beginn ist damit der gesamte Strom ein Verschiebungsstrom und mit der Zeit wächst der Leitungsstrom an. Im stationären Zustand ist dann der Kondensator völlig blockierend und der Verschiebungsstrom Null.

Da der elektrische Strom durch beide Anteile getragen werden kann, sind in einem Ersatzschaltbild die Ersatzelemente elektrischer Widerstand und Kapazität parallel geschaltet (Abbildung 4.2.1). Ersatzschaltbilder dienen zur graphischen Interpretation der elektrischen Eigenschaften von Festkörpern und bilden die Grundlage zur Berechnung der Impedanz, die durch mathematische Kurvenanpassung, sog. CNLS Fittings (complex nonlinear least squares fitting) mit den gemessenen Impedanzen verglichen werden können.

Durch Bestimmung von  $U$  bei gegebenem  $I$  lässt sich der Gesamtwiderstand der Probe bestimmen. Aus dem Gesamtwiderstand resultiert die Leitfähigkeit gemäß folgender Beziehung:

$$\sigma = \sigma_{ion} + \sigma_{eon} = \frac{L}{a} R^{-1} \quad (4.2.11)$$

$\sigma_{ion}$  = ionischer Anteil der Leitfähigkeit

$\sigma_{eon}$  = elektronischer Anteil der Leitfähigkeit

Aufgrund der Tatsache, dass die Leitfähigkeit aus elektronischen und ionischen Komponenten bestimmt wird, muss der Leitungsstrom in einen ionischen und einen elektronischen Anteil aufgeteilt werden. Beide Anteile werden in einem Ersatzschaltbild ebenfalls parallel geschaltet. Somit ist eine experimentelle Auftrennung von  $\sigma_{ion}$  und  $\sigma_{eon}$  mit reversiblen Elektroden nicht möglich. Blockierende Elektroden, sei es blockierend für Elektronen oder Ionen, lösen dieses Problem.

## 4.2.2. Grenzflächeneffekte

Stets vorhandene Grenzflächen stellen die Kontaktflächen zwischen Probe und Elektroden oder Korngrenzen dar. Ist der ionische oder elektronische Ladungsträgeraustausch zwischen diesen Grenzflächen langsam, resultiert ein Grenzflächenwiderstand, der zu berücksichtigende Widerstands- und Kapazitätsanteile bewirkt. In einem Ersatzschaltbild sind solche Durchtrittsimpedanzen als in Serie geschaltete Parallel-RC-Glieder zu berücksichtigen.

Ein Ersatzschaltbild für eine Probe mit Phasengrenzimpedanz zeigt Abbildung 4.2.1.

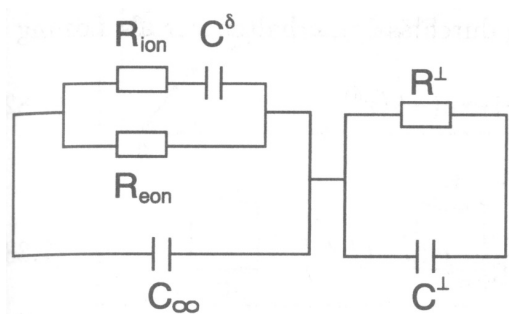


Abbildung 4.2.1: Ersatzschaltbild einer ionenleitenden Verbindung mit Proben- (links) und Elektroden/Probendurchtrittsimpedanz (rechts) unter Verwendung ionenblockierender Elektroden nach <sup>48</sup>. Die Ionenblockade wird durch eine zur  $R_{ion}$  serielle Kapazität  $C^\delta$  berücksichtigt. Der Index  $\perp$  bezeichnet einen Ladungsträgertransport durch die Grenzschicht (hier Elektronen). Impedanzen, resultierend aus unterschiedlichen physikalischen Effekten, werden seriell geschaltet. Bulkgrößen werden mit dem Index  $\infty$  bezeichnet.

Mit der Impedanzspektroskopie lassen sich im Gegensatz zur Gleichstrommessung die einzelnen Teilbeiträge der Volumenleitfähigkeit und die Effekte der Korngrenzen und Elektroden im Idealfall trennen und analysieren. Unterschiedliche Werte für die resultierenden Kapazitäten zwischen  $10^{-12}$  F und  $10^{-4}$  F lassen einen breiten Bereich für Interpretationen offen. Tabelle 1 fasst diese Kapazitätsbereiche und deren Zuordnung zusammen.

Tabelle 4.2.1: Kapazitätsbereiche und deren Zuordnung im Impedanzexperiment<sup>57</sup>

Kapazität /F	Zuordnung
$10^{-12} - 10^{-11}$	Volumenkapazität
$10^{-11} - 10^{-8}$	Korngrenzkapazität
$10^{-10} - 10^{-9}$	Kapazität eines Ferroelektrikums
$10^{-9} - 10^{-7}$	Korngrenzkapazität
$10^{-7} - 10^{-5}$	Elektrode/Probe Grenzschichtkapazität
$10^{-4}$	Elektrochemische Reaktion

Ziel der Impedanzspektroskopie ist somit die Bestimmung der kapazitiven und ohmschen Größen eines Stoffes.

### 4.2.3. Mathematisch-physikalische Herleitung der Impedanz

Gibt man einen sinusidalen Strom  $I$  mit der Frequenz  $\omega$  der Form

$$I = I_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (4.2.12)$$

vor, so beträgt die Spannungsantwort bei gleicher Frequenz, jedoch einer bestimmten Phasenverschiebung  $\varphi$ :

$$U = U_0 \cdot \cos(\omega t + \varphi) \quad (4.2.13)$$

Geht man von der Schreibweise im realen Zahlenraum unter Verwendung der Eulerschen Beziehung

$$e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i \sin(\omega t) \quad (4.2.14)$$

zur komplexen Definition von  $U$  und  $I$  über, erhält man:

$$\hat{I} = I_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (4.2.15)$$

$$\hat{U} = U_0 \cdot e^{i\omega t + \varphi} \quad (4.2.16)$$

In Analogie zum Gleichstromexperiment ist hier die Impedanz  $\hat{Z}$  gemäß dem Ohmschen Gesetz definiert.

$$\hat{Z} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{i\varphi} \quad (4.2.17)$$

Für einen einfachen  $R_\infty C_\infty$ -Schaltkreis einer Volumenimpedanz resultiert bei Parallelschaltung und unter Verwendung der Beziehungen

$$\hat{Z} = \hat{Z}_R = R \quad (4.2.18)$$

für einen Widerstand und

$$\hat{Z} = \hat{Z}_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (4.2.19)$$

für einen Kondensator als Definitionsgleichung der komplexen Impedanz:

$$\begin{aligned} \hat{Z}_\infty &= \frac{\hat{Z}_{R_\infty} \hat{Z}_{C_\infty}}{\hat{Z}_{R_\infty} + \hat{Z}_{C_\infty}} = \left( \frac{1}{R_\infty} + i\omega C \right)^{-1} \\ &= \frac{R_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \left( -\frac{R_\infty \omega \tau_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (4.2.20) \\ &= \operatorname{Re} \hat{Z}_\infty + i \operatorname{Im} \hat{Z}_\infty \end{aligned}$$

Im Allgemeinen wird die Impedanz durch die Auftragung des negativen Imaginärteils  $-\operatorname{Im} \hat{Z}$  gegen den Realteil  $\operatorname{Re} \hat{Z}$  dargestellt. Es resultiert ein Halbkreis um  $\operatorname{Re} \hat{Z}$  im ersten Quadranten, wobei der Durchmesser dieses Kreises aufgetragen auf der Realachse dem Gleichstromwiderstand entspricht und sich die zugehörige Kapazität aus der Frequenz am Scheitelpunkt des Kreises bestimmen lässt. Es gilt folgende Beziehung:



$$\omega_{\max} = \frac{1}{\tau_{\infty}} = \frac{1}{R_{\infty} C_{\infty}} \quad (4.2.21)$$

Abbildung 4.2.2 verdeutlicht die Zusammenhänge. Die Impedanz lässt sich graphisch als Vektoren in der komplexen Zahlenebene darstellen. Dabei wird die Amplitude durch die Vektorlänge  $\bar{Z}$  und der Phasenwinkel durch  $\varphi$  charakterisiert.

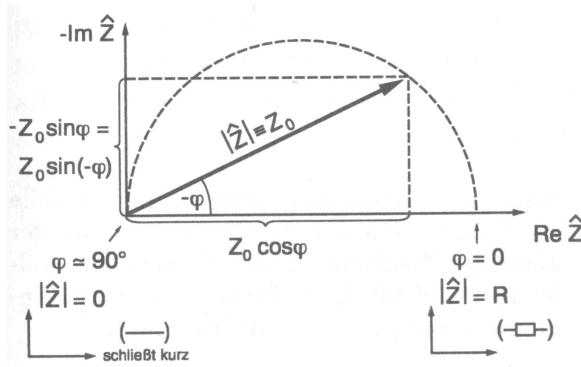


Abbildung 4.2.2: Auftragung der komplexen Impedanz eines parallelen  $R_{\infty}C_{\infty}$ -Schaltkreises nach <sup>48</sup>.

Sind neben der reinen Volumenimpedanz weitere Effekte wie z. B. Phasengrenzeffekte zu berücksichtigen, so ist wie in Abbildung 4.2.1 angeführt ein weiterer  $RC$ -Schaltkreis in Serie zu schalten. Für die Impedanz ergibt sich dann:

$$\hat{Z} = \hat{Z}_{\infty} + \hat{Z}^{\perp} \quad (4.2.22)$$

Bei genügender Unterschiedlichkeit der jeweiligen Relaxationszeiten  $\tau_{\infty}$  und  $\tau^{\perp}$  resultieren im Impedanzspektrum zwei hintereinander liegende Halbkreise. Die Relaxationszeit, auch Zeitkonstante genannt, ergibt sich aus Gleichung (4.2.23) zu:

$$\tau = R \cdot C \quad (4.2.24)$$

und stellt eine stoffspezifische, konstante Größe dar.

Für sehr hohe Frequenzen ist der Kondensator  $C^{\perp}$  völlig undurchlässig und die Impedanz ist  $\hat{Z}(\omega \approx \tau_{\infty}^{-1} \gg \tau^{\perp}) = \hat{Z}_{\infty}$ , für kleine Frequenzen blockiert der Volumenkapazitor und es

ergibt sich  $\hat{Z}(\omega \approx \tau^{\perp} \ll \tau_{\infty}^{-1}) = R_{\infty} + \hat{Z}^{\perp}$ . Der Gleichstromwiderstand bei blockierendem Volumen- und Randschichtkondensator ist  $R_{\infty} + R^{\perp}$  wenn die Frequenz sehr klein wird:  $\hat{Z}(\omega \ll \tau^{\perp} \ll \tau_{\infty}^{-1})$ .

Abbildung 4.2.3a illustriert die Unterschiede im Impedanzspektrum eines  $\text{SrTiO}_3$  Bikristalls mit Korngrenzeffekt. Im Vergleich zur idealen Volumenimpedanz (Abbildung 4.2.2) ohne Grenzflächeneffekte treten hier zwei voneinander getrennte Halbkreise in der Auftragung von Real- und Imaginärteil der komplexen Impedanz auf. Unterschiede im niederfrequenten Bereich des  $\text{SrTiO}_3$ -Bikristalls werden durch Raumladungszonen bedingt, die sich durch die Biasabhängigkeit des Korngrenzhalkreises bemerkbar machen. Die Biasabhängigkeit ist gleichbedeutend mit einer Gleichspannung, welche sich der Wechselspannung überlagert. Lineare Systeme mit vernachlässigbaren Grenzflächeneffekten zeigen dieses Verhalten nicht (Abbildung 4.2.3b).

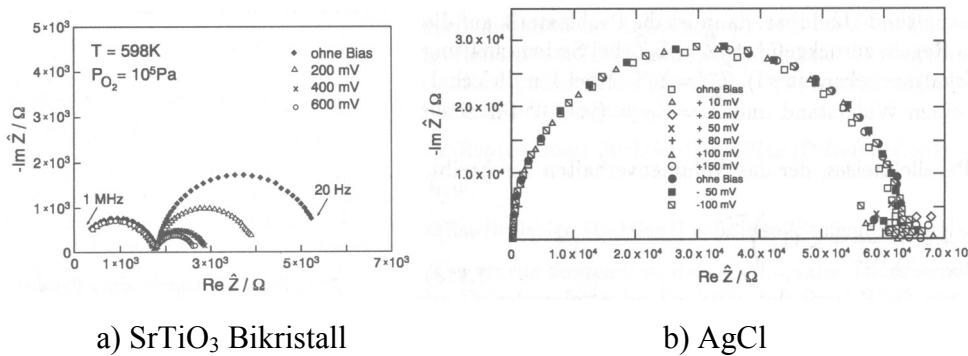


Abbildung 4.2.3: Impedanzspektren der Zellen  $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Ag}^{58}$  (reversible Elektroden) und  $\text{O}_2, \text{Pt} | \text{SrTiO}_3 | \text{SrTiO}_3 | \text{Pt}, \text{O}_2^{59}$  (blockierende Elektroden). Unterschiedliche Spannungen zeigen die Biasabhängigkeiten der einzelnen Phasen.

Um eine Trennung der verschiedenen Impedanzen im Spektrum zu erreichen, sollten sich die Zeitkonstanten um mindestens eine Größenordnung unterscheiden.

Im Zuge der Auswertung von Impedanzspektren lassen sich verschiedene Systemfunktionen definieren, die eine Interpretation der erhaltenen Ergebnisse vereinfachen.

Neben der komplexen Impedanz werden die komplexe Admittanz  $\hat{G}$ , der dielektrische Modulus  $\hat{M}$  und die Kapazitätz  $\hat{K}$  verwendet:

$$\hat{G} = \frac{1}{\hat{Z}} \quad (4.2.25)$$

$$\hat{M} = i\omega \hat{Z} \quad (4.2.26)$$

$$\hat{K} = \frac{1}{\hat{M}} \quad (4.2.27)$$

Abbildung 4.2.4 verdeutlicht die Zusammenhänge der Systemfunktionen mit einzelnen einfachen Ersatzschaltbildern.

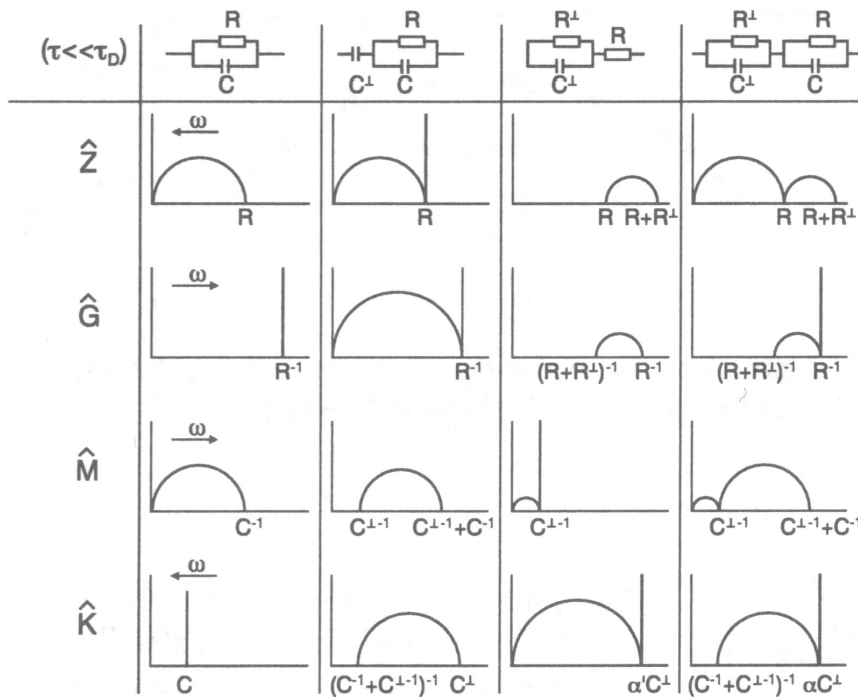


Abbildung 4.2.4: Vergleich der Spektren der Systemfunktionen Impedanz  $\hat{Z}$ , Admittanz  $\hat{G}$ , dielektrischer Modulus  $\hat{M}$  und Kapazität  $\hat{K}$  für einfache Ersatzschaltbilder.<sup>60</sup>

$$\alpha' = \frac{R^{\perp 2}}{(R + R^{\perp})^2} ; \alpha = \frac{R^{\perp 2} + \frac{R^2 C}{C^{\perp}}}{(R + R^{\perp})^2}$$

Der Modulus eignet sich besonders zur Bestimmung von Kapazitäten, die als Schnittpunkt mit der Abszisse abgelesen werden können. Aus der Admittanz folgt bei genügend hohen Frequenzen aus dem Realteil direkt der Probenleitwert.

Zur vollständigen Beschreibung von Impedanzspektren ist die Diffusionsimpedanz  $\hat{Z}^\delta$ , die aus der Beweglichkeit der Ladungsträger resultiert, zu berücksichtigen. Die Diffusionsimpedanz äußert sich als weiterer Halbkreis im Impedanzspektrum, der im Allgemeinen an die bisher besprochenen Kreise anschließt.

Liegt eine hohe Beweglichkeit der Ladungsträger vor, d. h. ist die Zeitkonstante  $\tau^\delta$  groß und damit der Diffusionskoeffizient hoch, kann der Halbkreis den bisher besprochenen überlagert sein. Abbildung 4.2.5 gibt die Verhältnisse für den Ionenleiter  $\text{Ag}_2\text{Te}$  bei  $200^\circ\text{C}$  und blockierenden Elektroden wieder.

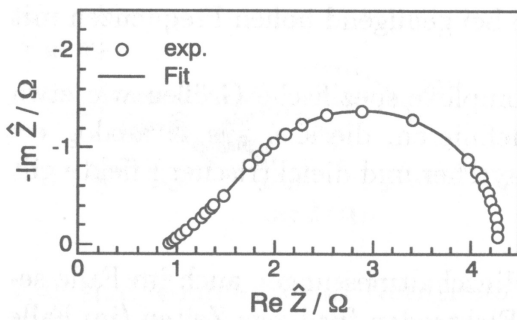


Abbildung 4.2.5: Impedanzspektrum von  $\text{Ag}_2\text{Te}$  bei  $200^\circ\text{C}$  und blockierenden Pt-Elektroden.<sup>61</sup> Der Halbkreis der Diffusionsimpedanz ist in der linken Flanke zur  $45^\circ$ -Geraden abgeflacht und geht vor der Maximumfrequenz in den Halbkreis über.

Bei Ionenleitern wird aufgrund der hohen Diffusionskoeffizienten der mobilen Ionen oftmals nur der lineare Ast des Halbkreises detektiert. Eine gute Näherung für diesen linearen Ast stellt die Warburgimpedanz dar, die sich als unendliche Sequenz von differentiellen lokalen Widerständen und Kapazitäten auffassen lässt.<sup>62</sup> Für die Warburgimpedanz gilt bei  $\omega > \frac{1}{\tau^\delta}$ :

$$\hat{Z}^\delta = \frac{1}{\sqrt{\frac{i\omega\tau^\delta}{2}}} \quad (4.2.28)$$

Im Idealfall lassen sich Volumen-, Korngrenz- und Diffusionsimpedanz im Spektrum trennen und die zugehörigen Kapazitäten und ohmschen Anteile bestimmen. In Abbildung 4.2.6 ist ein idealisierter Fall für blockierende Elektroden angeführt. Kurze Relaxationszeiten entsprechen hohen und lange Relaxationszeiten niedrigen Frequenzen.

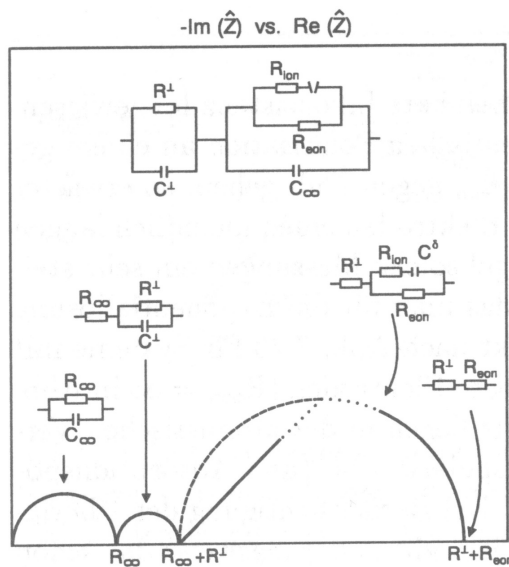


Abbildung 4.2.6: Impedanzspektrum und genähertes Ersatzschaltbild<sup>61</sup> für eine Zelle mit blockierenden Elektroden. Die Frequenz steigt von rechts nach links an. Volumen-, Korn- grenz- und Diffusionsimpedanz sind getrennt (von links nach rechts) und die entsprechenden Teilschaltbilder aufgeführt.

Geht man von den idealisierten homogenen Proben zu den real existierenden polykristallinen Proben mit Inhomogenitäten und Gefügeeffekten über, sind weitere Aspekte zu berücksichtigen. In der Regel ist bei polykristallinen Materialien aufgrund der Summation der Korngrenzeffekte die Korngrenzkapazität sehr viel geringer als die des Elektrodeneffektes. Diese Annahme stimmt jedoch nur für hemmende Effekte der beteiligten Korngrenzen. Stellen die Korngrenzen aufgrund der Ausbildung von Raumladungszonen stattdessen hochleitende Pfade dar, können sowohl der Effekt des erhöhten Widerstandes des Volumens des Korn und der Effekt der hochleitenden Raumladungszone einen Einfluss auf die Impedanz haben.<sup>55,63</sup> Die Einflüsse des Volumens manifestieren sich beim Übergang von Korn zu Korn senkrecht zur Elektrodenfläche  $\hat{Z}^{\perp}$ , während Ladungsträger parallel zu den Elektrodenflächen die Korngrenzen als Bypass verwenden können  $\hat{Z}^{\parallel}$ . Im Impedanzspektrum treten zwei Halbkreise auf.

Ein anschauliches Modell des Gefüges liefert das sog. Würfelmodell,<sup>64</sup> welches für die meisten „realen“ Materialien eine gute Näherung<sup>65</sup> darstellt. In Abbildung 4.2.8 ist das Modell skizziert.

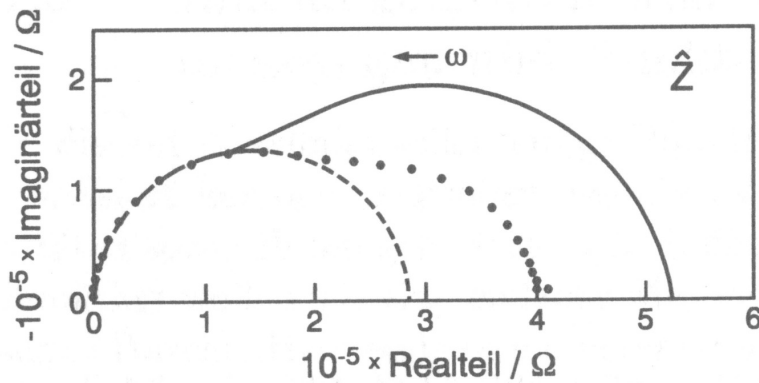


Abbildung 4.2.7: Impedanzspektrum eines AgBr-Bikristalls mit blockierenden Elektroden und parallel zur Elektrodenfläche ausgerichteter Grenzfläche. Die Grenzfläche stellt einen hochleitenden Pfad für die Ionen dar. Zwei getrennte Halbkreise resultieren aus den senkrecht und parallel ausgerichteten Teilimpedanzen der Grenzfläche.

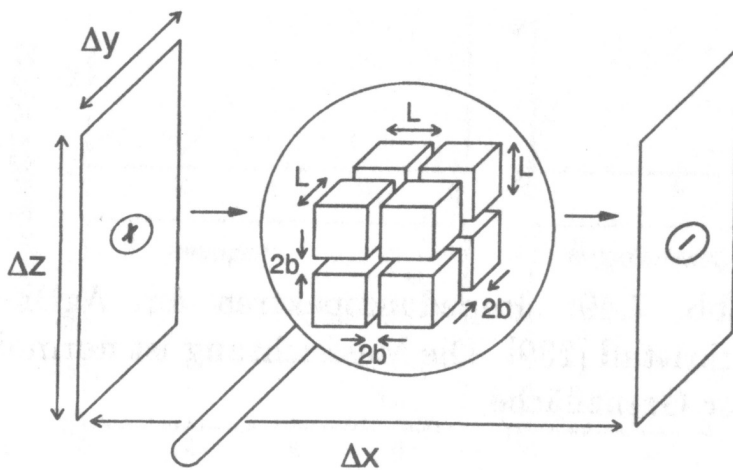


Abbildung 4.2.8: Würfelmodell (engl. brick layer model) eines polykristallinen Materials zwischen Elektroden.  $L$  bezeichnet die Korndicke und  $2b$  die Korngrenzzwischenräume.<sup>48</sup>

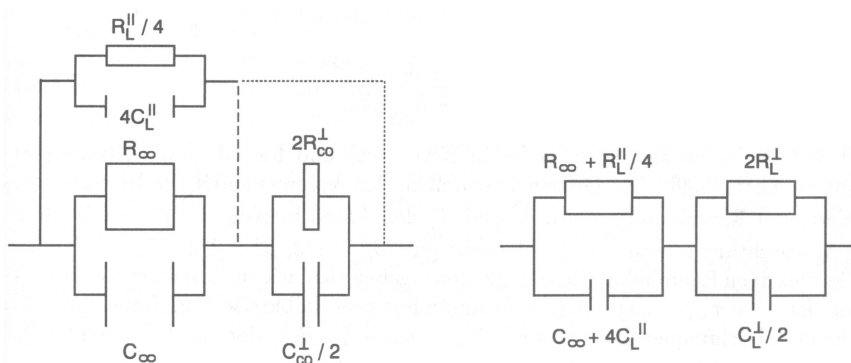


Abbildung 4.2.9: Ersatzschaltbild<sup>55</sup> des Würfelmodells aus Abbildung 4.2.8. Der reinen Volumenimpedanz (Index  $\infty$ ) ist ein Beitrag aus parallel orientierten, hochleitenden Korngrenzanteilen (Index  $||$ ) parallel geschaltet, während die senkrechten Beiträge der Korngrenzen (Index  $\perp$ ) blockieren. Dieses Modell entspricht der gestrichelten Linie in der linken Abbildung. Die Faktoren 4 und 0.5 resultieren aus der Zahl der Korngrenzbeiträge pro Korn (4 parallel und 2 senkrecht).

Das besprochene Ersatzschaltbild aus Abbildung 4.2.6 muss im Bereich der Volumen- und Korngrenzimpedanz erweitert werden. Im Wesentlichen ändert sich der zu  $C_\infty$  liegende Widerstand  $R_\infty$ . Die kapazitiven Beiträge der durch die Ladungsträger senkrecht zu überquerenden Korngrenzen sind sehr hoch aufgrund der großen Fläche und des kleinen Abstandes, wohingegen die Beiträge der parallelen Korngrenzen sehr klein sind. Das resultierende Ersatzschaltbild ist in Abbildung 4.2.9 wiedergegeben. Entsprechend der Separation der Halbkreise lassen sich die Korn- (CO) und Raumladungsbeiträge (SC) auftrennen und bestimmen.

Die Impedanzspektroskopie stellt eine wichtige Methode zur Bestimmung von Leitfähigkeiten an polykristallinen und einkristallinen Stoffen dar. Gegenüber der Gleichstrommessung bietet die Impedanzspektroskopie die Möglichkeit der Separation verschiedenster Effekte, die sich im Idealfall in Form von Teilimpedanzen nebeneinander bestimmen lassen. Gegenüber den Kompositwiderständen bei Gleichstrommessungen lassen sich reine Volumenleitfähigkeiten auch an polykristallinen Stoffen bestimmen und von Grenzflächeneffekten trennen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Impedanzspektroskopie zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der dargestellten Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Addukte eingesetzt.

## 5. $\beta$ -P<sub>4</sub>Q<sub>4</sub> Moleküle in Kupfer(I)-halogenid

### 5.1. Einleitung

Zum Verständnis der strukturellen Zusammenhänge der Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Adduktverbindungen ist eine Diskussion der einzelnen Strukturbausteine essentiell. Aus diesem Grund werden an dieser Stelle die Kupfer(I)-halogenid Teilstrukturen und Molekül-Strukturen der Phosphorchalkogenid-Moleküle kurz skizziert.

Die unter Standardbedingungen stabilen Modifikationen von CuI und CuBr besitzen sphalerit-analoge Strukturen, wobei Kupfer die Zink- und Iod/Brom die Schwefelpositionen besetzt (siehe Abbildung 5.1.1). CuI und CuBr zeigen Polymorphie. Es ist sowohl temperaturabhängige<sup>66</sup> als auch druckabhängige Polymorphie<sup>67</sup> beobachtet worden. Bisher konnte jedoch das hexagonale Pendant zum kubischen Sphalerit,<sup>68</sup> die Wurtzit-Struktur<sup>69,70</sup> nicht beobachtet werden. Hinweise auf hexagonale wurtzitanaloge Modifikationen (CuI und CuBr) durch Krug et al.<sup>71</sup> und eine Verzerrungsvariante durch Bühner et al.<sup>72</sup> (CuBr) konnten in weiterführenden Arbeiten durch Keen et al.<sup>66</sup> nicht bestätigt werden.

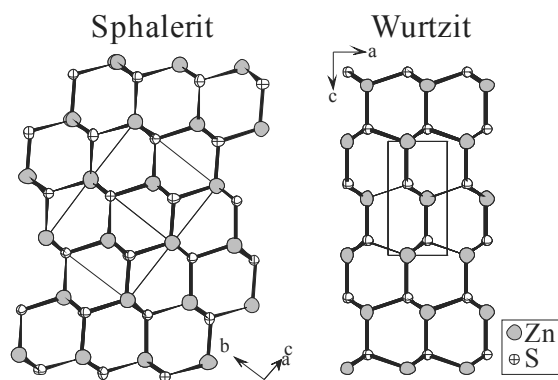


Abbildung 5.1.1: Ausschnitte der Kristallstrukturen von Sphalerit und Wurtzit.

Neutrale Phosphorsulfide, die sich vom P<sub>4</sub>-Tetraeder ableiten lassen, sind in großer Zahl bekannt.<sup>73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81</sup> Ausgehend von weißem Phosphor lassen sich nahezu alle erdenklichen Phosphorsulfide P<sub>4</sub>S<sub>x</sub> (x = 3 – 10) darstellen und charakterisieren. Die Darstellung gelingt aus den Elementen oder kommerziell erhältlichen Phosphorsulfiden, sowie in nasschemischer Umsetzung bei niedrigen Temperaturen in guten Ausbeuten.<sup>82, 83</sup>



Phosphorsulfide lassen sich in Form kationischer Polymere wie z. B.  $[\text{Ag}(\text{P}_4\text{S}_3)]^+$ <sup>84</sup> oder als neutrale, polymere Phosphorsulfide  $(\text{CuI})_5\text{P}_{16}\text{Q}$  (Q = (S, Se))<sup>16, 13</sup> erhalten.

Im Gegensatz dazu verhindert die Tendenz zur Glasbildung eine ebenso zahlreiche Darstellung homologer Phosphorselenid Moleküle.<sup>85, 86, 87, 88</sup> Wenige molekulare Verbindungen und ihre Polymorphe konnten strukturell durch NMR- oder Röntgenstrukturuntersuchungen aufgeklärt werden. Das sind  $\text{P}_2\text{Se}_5$ ,<sup>89</sup>  $\text{P}_4\text{Se}_3$ <sup>90, 91</sup> und  $\text{P}_4\text{Se}_5$ .<sup>92</sup> Eine Reihe von thermoanalytischen, NMR-spektroskopischen und pulverröntgenographischen Untersuchungen an  $\text{P}_4\text{Se}_4$ <sup>93, 94, 95</sup> führten zu ersten Strukturvorschlägen für die verschiedenen Isomere. Während die Stabilitätsbereiche und Phasenumwandlungstemperaturen bekannt sind, stehen Einkristall-Strukturuntersuchungen bis heute noch aus. Aus ab initio Rechnungen konnte die Existenz von  $\text{P}_4\text{Se}_n$  Molekülen ( $n = 3-6$ ) vorhergesagt, Schwingungsmoden berechnet und mit schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an Phosphorselenid-Gläsern verglichen werden.<sup>96</sup> Für  $\text{P}_4\text{Se}_4$  werden vier Isomere postuliert.<sup>97, 96</sup> In  $\alpha$ - $\text{P}_4\text{Se}_4$  überbrücken die P-Atome einer P<sub>2</sub>-Hantel die Selen-Atome in Analogie zum Realgar.  $\beta$ - $\text{P}_4\text{Se}_4$  lässt sich aus  $\text{P}_4\text{Se}_3$ <sup>98</sup> durch Einschub eines Se-Atoms in den basalen P<sub>3</sub>-Ring ableiten. Zwei weitere von  $\text{P}_4\text{Se}_3$  abgeleitete Isomere besitzt jeweils ein exoständiges Selen am basalen P<sub>3</sub>-Ring (exo- $\text{P}_4\text{Se}_4$ -I) oder am apicalen P-Atom (exo- $\text{P}_4\text{Se}_4$ -II) und müssen mit einer Doppelbindung  $\text{P}=\text{Se}$  formuliert werden. Mit ramanspektroskopischen Untersuchungen konnten  $\alpha$ - $\text{P}_4\text{Se}_4$  und  $\beta$ - $\text{P}_4\text{Se}_4$  nachgewiesen werden.<sup>97</sup>

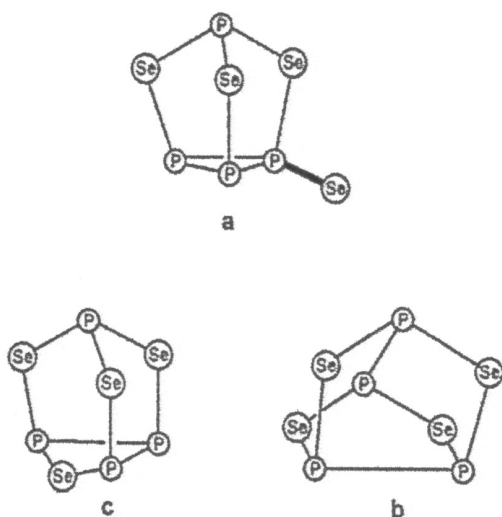


Abbildung 5.1.2: Drei der vier vorhergesagten Molekülstrukturen von  $\text{P}_4\text{Se}_4$ . a) exo-  $\text{P}_4\text{Se}_4$ -I b)  $\alpha$ -  $\text{P}_4\text{Se}_4$  c)  $\beta$ -  $\text{P}_4\text{Se}_4$ . Exo-  $\text{P}_4\text{Se}_4$ -II besitzt ein Selenatom am exoständigen P-Atom des  $\text{P}_4\text{Se}_3$  Gerüsts. Daten aus.<sup>95</sup>

Ab initio Rechnungen sagen für  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>,  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> und  $\text{exo-P}_4\text{Se}_4\text{-I}$  eine nahezu identische Gesamtenergie voraus.

Massenspektroskopisch wurden Hinweise für die Existenz von P<sub>4</sub>Se<sub>10</sub> gefunden.<sup>99</sup> Die Phosphorchalkogenide besitzen unterschiedlich reaktive nukleophile Zentren, die sich mit Lewis-sauren Komplexfragmenten umsetzen lassen. So konnte  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> und P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> durch NbCl<sub>5</sub> als [ $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(NbCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] und [P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>(NbCl<sub>5</sub>)] erhalten werden.<sup>100</sup> Metallcarbonyle (M(CO)<sub>5</sub> (M = Mo, W) und [(np<sub>3</sub>)M'] (M' = Ni, Pd) komplexieren P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> unter Bildung von [(CO)<sub>5</sub>Mo(P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>)] und [(np<sub>3</sub>)Ni(P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>)] die jedoch als reaktive Zwischenstufen in einer Fragmentierungsreaktion weiterreagieren.<sup>101, 102, 103</sup> Im Bereich der klassischen metallorganischen Chemie führt die Umsetzung von Phosphorchalkogenid-Molekülen mit metallorganischen Komplexliganden zu verschiedensten Produkten. So kann das Molekül in Fragmentierungsreaktionen abgebaut (aus P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> / [Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>] entsteht [Cp(CO)<sub>2</sub>MoP<sub>3</sub>] und [{Cp(CO)<sub>2</sub>Mo}<sub>2</sub>P<sub>2</sub>]<sup>104</sup>; aus P<sub>4</sub>Q<sub>3</sub> (Q = S, Se)/[Cp<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>] entsteht [Cp(CO)<sub>2</sub>CrP<sub>3</sub>], [{Cp(CO)<sub>2</sub>Cr}<sub>2</sub>P<sub>2</sub>] und [{Cp(CO)<sub>2</sub>Cr}<sub>2</sub>Q]}<sup>105, 106</sup>), in Kantenöffnungsreaktionen umgesetzt ({(IrCl(CO)(P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>)(PPh)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> }<sup>107</sup> oder [Pt(P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>108</sup>) oder Metallatome eingeschoben ([{(triphos)Rh(P<sub>3</sub>Q<sub>3</sub>)}] (Q = S, Se), [(triphos)Ir(P<sub>3</sub>S<sub>3</sub>)]<sup>109</sup>) werden.

Geht man von Phosphor- zu Arsenchalkogeniden über, kann man außer den oben genannten Abbaureaktionen auch die Komplexierung von Realgar beobachten. In [CpCo(CO)As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>] und [CpIr(CO)As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>] wird der CpM(CO)-Ligand in eine As-As-Bindung eingeschoben.<sup>110, 111, 112</sup>

Neben den molekularen Phosphorchalkogeniden bilden die polymeren Phosphorchalkogenide eine weitere große Stoffklasse, die in einem eigenen Kapitel angesprochen werden (siehe Kapitel 6.1).

## 5.2. (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>

(CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> lag in Form von stark verwachsenen hellgelben nadelförmigen Kristallen vor. Geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse konnten nicht isoliert werden. Zur Züchtung von ausreichend großen Kristallen wurden die Kristallbüschel vom Regulus abgetrennt, zerkleinert und nochmals in ausgeheizten evakuierten Quarzampullen für bis zu drei Wochen bei 270 °C getempert.

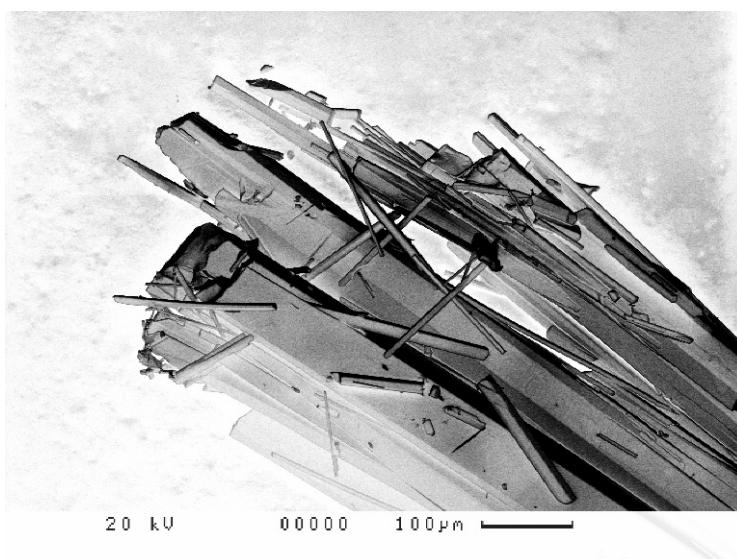


Abbildung 5.2.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme verwachsener Kristalle von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. Die nadelförmige Morphologie ist gut zu erkennen.

### 5.2.1. Gang der Strukturbestimmung

(CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> lässt sich als eine Addukt-Verbindung aus Phosphorsulfid und Kupfer(I)-iodid beschreiben. Es kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe *P*6<sub>3</sub>*cm* (185) mit den Gitterkonstanten  $a = 19,082(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,691(1) \text{ \AA}$  und einem Zellvolumen von  $V = 2109,9(6) \text{ \AA}^3$ . Die Einkristallstrukturuntersuchung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt und das mit SHELXS 97<sup>42</sup> erhaltene Strukturmodell konnte auf Basis von 74 Parametern auf Gütefaktoren  $R1 = 0,0403$  und  $wR2 = 0,0735$  (alle Reflexe) verfeinert werden.

Tabelle 5.2.1: Kristallographische Daten von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (Standardabweichungen in Klammern)

Verbindung	(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
Temperatur (K)	293
Molgewicht (g mol <sup>-1</sup> )	823,44
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0,24 x 0,025 x 0,02
Farbe	hellgelb
Kristallsystem	hexagonal
Kristallform	Nadel
Raumgruppe	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> <i>cm</i> (Nr. 185)
Gitterkonstanten (Å)	<i>a</i> = 19,082(3) <i>c</i> = 6,691(1)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	2109,9(6)
<i>Z</i>	6
$\rho_{X\text{-ray}}$ (g cm <sup>-1</sup> )	3,888
$\mu_{X\text{-ray}}$ (mm <sup>-1</sup> )	12,085
Diffraktometer	STOE IPDS I
Mo K $\alpha$	$\lambda$ = 0,71073 Å
Orientierter Graphit Monochromator	
$\varphi$ -Bereich (°)	-2 ≤ $\varphi$ ≤ 186
$\Delta\varphi$ (°)	1,0
Bildplattenabstand (mm)	60
Absorptionskorrektur	Numerisch
Kristallbeschreibung optimiert mit X-SHAPE <sup>41</sup>	6 Flächen
Gemessene Bildlatten	188
Zeit/Bildlatte (min)	9
$\theta$ -Bereich (°)	2,46 < $\theta$ < 28,17
<i>hkl</i> -Bereich	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -8 ≤ <i>l</i> ≤ 8
Anzahl gemessener Reflexe	19430
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,1172
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	1771
Anzahl Parameter	74
Programm	Shelx 97
<i>R</i> 1 <sup>1)</sup> ( <i>I</i> > 3 $\sigma$ <sub><i>I</i></sub> ); <i>R</i> 1 (alle Refl.)	0,0316; 0,0403
<i>wR</i> 2 <sup>2)</sup> ( <i>I</i> > 3 $\sigma$ <sub><i>I</i></sub> ); <i>wR</i> 2 (alle Refl.)	0,0701; 0,0735
GooF <sup>3)</sup>	1,007
Restelektronendichte	
Max. (e Å <sup>-3</sup> )	+ 1,72
Min. (e Å <sup>-3</sup> )	- 0,95
Inversionszwilingsanteil	0,18

1) 2) 3) siehe Kapitel 15.8

## 5.2.2. Strukturbeschreibung

(CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> wird aus zwei Bauelementen, hexagonalen Säulen aus Kupferiodid und Käfigmolekülen aus Phosphorsulfid aufgebaut. Die  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> Käfigmoleküle sind entlang [001] gestapelt und durch die Kupferiodidsäulen separiert. Betrachtet man eine Projektion in [001], wird jede Säule von sechs Stapeln  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Käfigmolekülen und jeder Stapel  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> Käfigmoleküle von drei Kupferiodidsäulen umgeben.

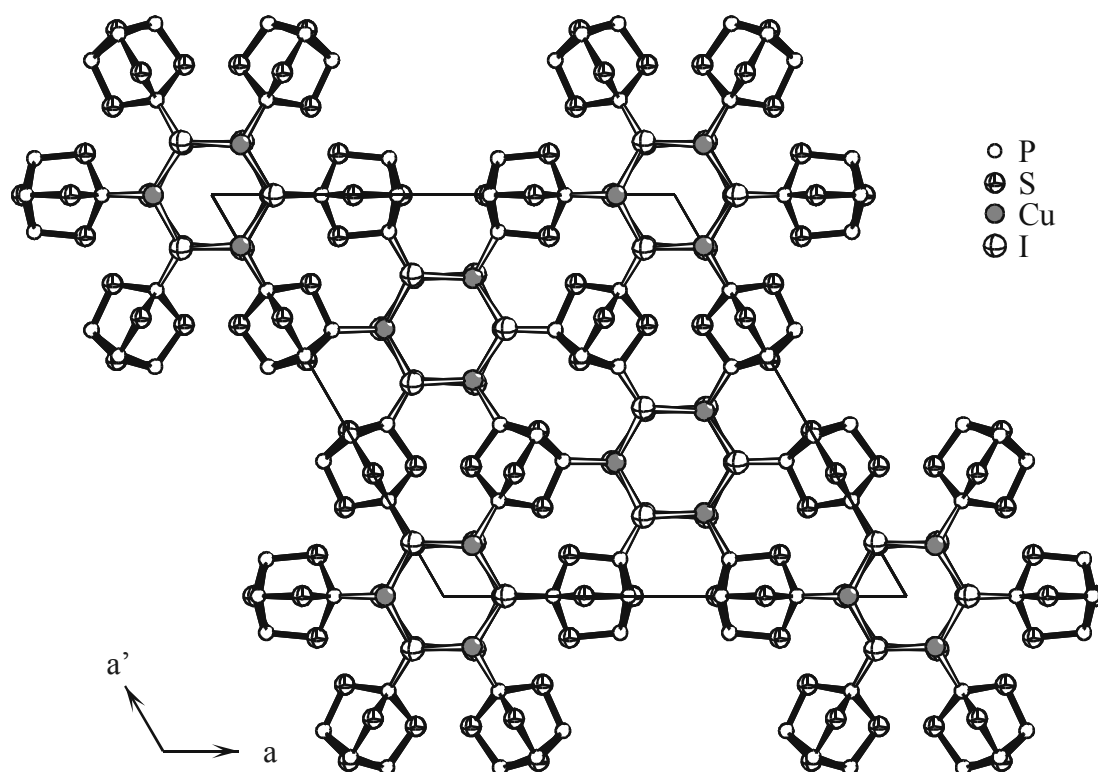


Abbildung 5.2.2: Blick entlang der  $c$ -Achse von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. Die Projektion verdeutlicht den Aufbau der Adduktverbindung aus Kupferiodidsäulen, die von P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Käfigen umgeben werden.

Die Phosphorsulfid-Teilstruktur besteht aus isolierten  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> Käfigen. Diese Käfige besitzen  $C_s$ -Symmetrie und leiten sich vom bekannten P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>-Käfig ab, indem in den basalen P<sub>3</sub>-Ring ein Schwefelatom eingeschoben wird. Dieses „vierte“ Schwefelatom kann aus sterischen Gründen nicht in die von den drei Phosphoratomen aufgespannten Ebene eingebaut werden und bildet eine Schwefelbrücke, die gegenüber dem basalen P<sub>3</sub>-Ring vom Molekülschwerpunkt weg ausgelenkt ist.

Ausgehend vom basalen P<sub>3</sub>-Ring verknüpfen drei Schwefelbrücken die Ringatome mit dem apicalen Phosphoratom. Gemäß der  $C_s$ -Symmetrie des  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> Käfigs erstreckt sich eine Spiegelebene durch das Molekül, die durch den apicalen Phosphor P1, P3, sowie S1 und das eingeschobene S3 aufgespannt wird. Die verbleibenden Phosphor- und Schwefelatome, P2 und P2', sowie S2 und S2' befinden sich auf symmetrieäquivalenten Lagen, symbolisiert durch den Apostroph.

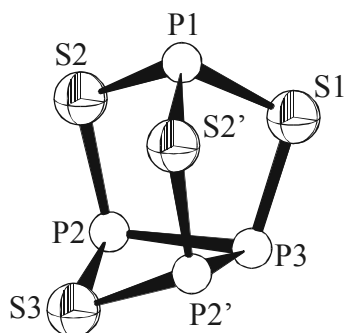


Abbildung 5.2.3:  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Käfig mit  $C_s$ -Symmetrie. Eine Spiegelebene verläuft durch die Atome P1, P3 und S1, S3. P2, P2' und S2, S2' stellen symmetrieäquivalente Lagen dar.

Die Kupfer(I)-iodid Teilstruktur wird durch sechseckige Säulen aufgespannt, die alternierend aus Kupfer- und Iodatomen aufgebaut sind. Die Säulen befinden sich sowohl auf den Ecken der Elementarzelle (Typ I) als auch in der Mitte der Elementarzelle (Typ II). In den Säulen bilden Kupfer und Iod sessel- und wannenförmige Sechsringe aus.

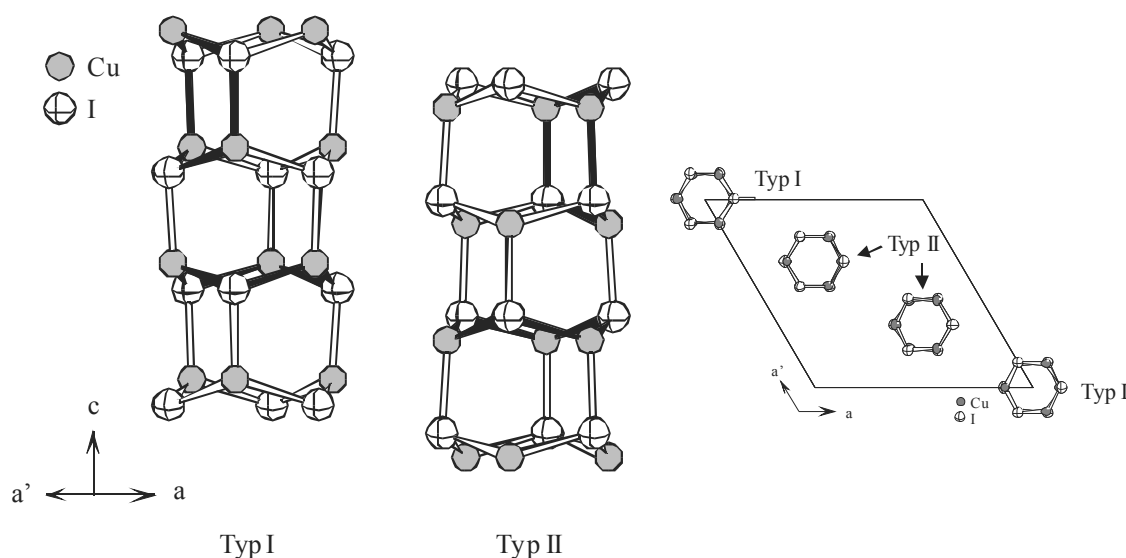


Abbildung 5.2.4: Kupferiodidsäulen in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. Die schwarzen Bindungen heben die wurtzitanaloge Sessel- und Wannenkongfiguration der Sechsringe hervor, aus denen die Säulen aufgebaut sind. Rechts: Anordnung der Säulen innerhalb der Elementarzelle entlang der Elementarzeldiagonalen. Die restlichen Ecken der Elementarzelle werden durch Typ I Säulen besetzt.

In Analogie zum Wurtzit sind die wannenförmigen Sechsringe entlang der  $c$ -Achse angeordnet und die sesselförmigen Sechsringe in der  $ab$ -Ebene aufgespannt. Kupfer(I)-iodid kristallisiert bei Raumtemperatur im Sphalerit-Typ in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (Nr. 216), enthält also nur sesselförmige Sechsringe. Eine wurtzitanaloge Modifikation des Kupfer(I)-iodids konnte bisher in keiner anderen Verbindung strukturell eindeutig nachgewiesen werden.

Alternativ zur Beschreibung der Kupfer(I)-iodid-Teilstruktur auf Basis heteroatomarer Sechsringe kann eine Polyederdarstellung herangezogen werden. Iod bildet entlang [001] übereinander gestapelte flächenverknüpfte Oktaeder aus, die in Abbildung 5.2.5 durch gestrichelte Linien hervorgehoben werden. Kupfer überkappt jeweils jede zweite der sechs nicht flächenverknüpften Oktaederflächen (siehe Abbildung 5.2.5 rechts). Es werden nur die Flächen überkappt, deren Spitzen in die gleiche Richtung zeigen. Betrachtet man das Oktaeder als trigonales, verzerrtes Antiprisma, so werden alle mit ihrer Spitze in [001] orientierten Dreiecksflächen durch Kupfer überkappt (siehe Abbildung 5.2.5).

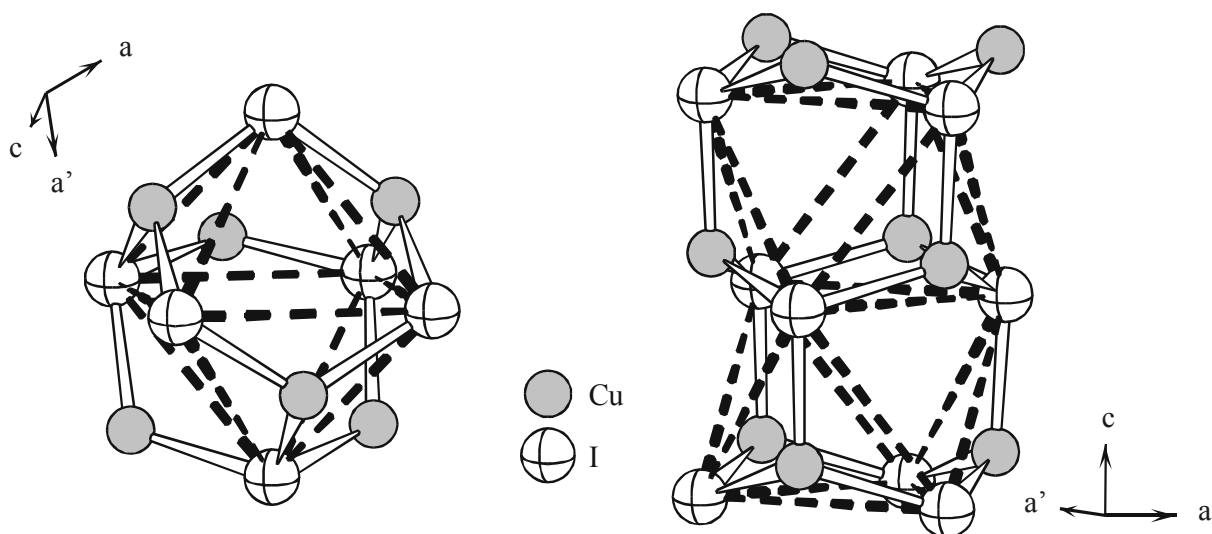


Abbildung 5.2.5: Aus sechs Iodatomen aufgespannte flächenverknüpfte Oktaeder der Kupferiodidsäulen. Kupfer überkappt jede zweite Fläche der flächenverknüpften Oktaeder.

Die beiden Teilstrukturen sind durch Cu-P Bindungen verknüpft. Die Abstände zwischen Kupfer und Phosphor liegen dabei im Bereich bindender Wechselwirkungen, vergleichbar mit Phosphankomplexen und Kupferphosphiden.

Kupfer wird tetraedrisch durch Phosphor und Iod koordiniert. Betrachtet man die Umgebung der Kupferatome, so fällt auf, dass sich die Tetraeder der Typ I-Säulen auf den Ecken der Elementarzelle von denen der Typ II-Säulen in der Elementarzelle in ihren Atomabständen und Winkeln unterscheiden. Alle Tetraeder werden aus drei Iodatomen und einem Phosphoratom aufgebaut. Zur Diskussion dieses Sachverhaltes werden die Tetraederkanten a, b, c, p, q und r definiert, um Tetraedervolumina sowie Tetraederkantenlängen und -winkel zu bestimmen. Ausgehend von Phosphor werden benachbarte Kanten mit a, b und c bezeichnet, wobei b die Kante zwischen Phosphor und dem nicht im sesselförmigen Sechsring liegenden

Iod beschreibt und Kante a vom Phosphoratom ausgehend gegen den Uhrzeigersinn links von b zu liegen kommt. Die Kanten zwischen den Iod-Atomen werden mit p, q und r bezeichnet (siehe Abbildung 5.2.6).

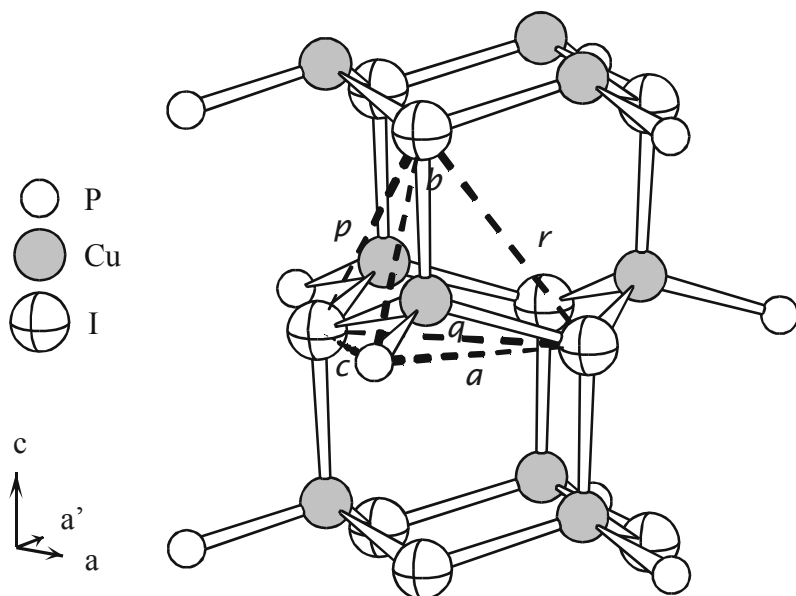


Abbildung 5.2.6: Ausschnitt aus den Typ I Kupferiodidsäulen. Illustration der tetraedrischen Kupferumgebung. Zur systematischen Berechnung von Tetraedervolumina wurden die Kanten (gestrichelt) beschriftet.

Die Abstände sind in Tabelle 5.2.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2.2: Ausgewählte interatomare Abstände der [CuPI<sub>3</sub>]-Tetraeder in den Säulen vom Typ I und Typ II in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>.

Typ I	Kantenlänge / Å	Typ II	Kantenlänge / Å
a	3,931	a	4,014
b	3,830	b	3,826
c	3,931	c	3,959
p	4,197	p	4,219
q	4,389	q	4,453
r	4,197	r	4,219

Es fällt auf, dass die Kantenlängen zwischen Phosphor und den in den sesselförmigen Sechsringen liegenden Iodatomen für die Typ I-Säulen gleich groß sind ( $a = c = 3,930 \text{ Å}$ ), während der Abstand zum Iod in der nächsten Schicht etwas kleiner ist ( $b = 3,831 \text{ Å}$ ). Für die Typ II-Säulen erhält man für a mit  $4,014 \text{ Å}$  einen etwas größeren Abstand als für c mit  $3,959 \text{ Å}$ . Die Abstände zwischen den Iod-Atomen selbst sind in beiden Säulentypen mit  $p = r = 4,197 \text{ Å}$  (Typ I), bzw.  $p = r = 4,219 \text{ Å}$  (Typ II) gleich groß für die interannularen Abstände der



sesselförmigen Sechsringe, während der intraannulare Abstand  $q$  der wannenförmigen Sechsringe mit 4,398 Å (Typ I) bzw. 4,53 Å (Typ II) deutlich größer ist.

Nicht nur die Abstände für  $a$  und  $c$  bezüglich der Typ II-Säulen weisen Abweichungen voneinander auf. Auch die Abstände der Atome in den Typ II-Säulen unterscheiden sich, wenn auch geringfügig. Während der Abstand Kupfer - Iod in den Typ I-Säulen mit  $d(\text{Cu-I}) = 2,575$  Å und in den Typ II-Säulen mit 2,598 Å und 2,595 Å annähernd gleich ist, unterscheiden sich die Säulendurchmesser. Die Typ I-Säulen haben einen Durchmesser (gemessen zwischen Cu und I) von  $d(\text{I}) = 4,989$  Å. Der Durchmesser der Typ II-Säulen beträgt  $d(\text{II}) = 5,049$  Å.

Die Typ II-Säulen weisen eine weitere Besonderheit auf. Bezeichnet man die entlang [001] übereinander gestapelten sesselförmigen Sechsringe als Schichten, so liegt die Grundfläche der hier diskutierten [CuPI<sub>3</sub>]-Tetraeder jeweils in einer Schicht. Die Anordnung der Tetraeder bezüglich der sesselförmigen Sechsringe wechselt in ihrer Händigkeit, entsprechend der Symmetrieoperationen, von einer Schicht in die nächste von einem rechtshändigen in ein linkshändiges System. Das spiegelt sich nicht nur in der Anordnung der unterschiedlich großen Phosphor-Iod Abstände, sondern auch in den Winkeln wieder. Die Verzerrung der Tetraeder ist in den Typ II-Säulen stark ausgeprägt, was mit der Koordination des Kupfers an die basalen Phosphoratome und den daraus resultierenden unterschiedlichen Bindungsabständen zusammenhängt.

Die Winkel  $\angle(\text{P-Cu-I})$  weichen erwartungsgemäß vom idealen Tetraederwinkel ab. Sie sind in Tabelle 5.2.3 zusammengestellt und wurden entsprechend der Bezeichnung der Bindungslängen in Abbildung 5.2.6 abgelesen. Die Winkel  $\angle(\text{P-Cu-I})$  bekommen entsprechend der Bezeichnung der Abstände  $a$ ,  $b$  und  $c$  die Nummern 1, 2 und 3, und  $r$ ,  $p$  und  $q$  werden die Winkel mit den Nummern 4, 5 und 6 zugeordnet.

Tabelle 5.2.3: Winkel der [CuPI<sub>3</sub>]-Tetraeder der Typ I- und Typ II-Säulen in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>.

Typ I	Winkel / °	Typ II	Winkel / °
1	109,75	1	112,11
2	104,21	2	102,26
3	109,75	3	109,66
4	107,74	4	106,72
5	116,87	5	118,08
6	107,74	6	106,61

In der Tabelle nicht aufgeführt ist die in den Typ II-Säulen alternierende Händigkeit der verschiedenen Schichten. Die tetraedrische Kupferumgebung macht eine weitere Besonderheit deutlich.

Definiert man eine I<sub>2</sub>P-Fläche des betrachteten [CuPI<sub>3</sub>] Tetraeders, aufgespannt durch die Iod-Positionen eines sesselförmigen Sechsrings und den P2-Positionen des P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Moleküls als Grundfläche, so zeigt die verbleibende Ecke bei den Typ I-Säulen in positive und bei den Typ II-Säulen in negative *c*-Richtung, also mit der Spitze nach oben bzw. unten (siehe Abbildung 5.2.7). Das Kupfer der Typ I und Typ II-Säulen ist dabei um 0,975 Å in *c*-Richtung gegeneinander versetzt.

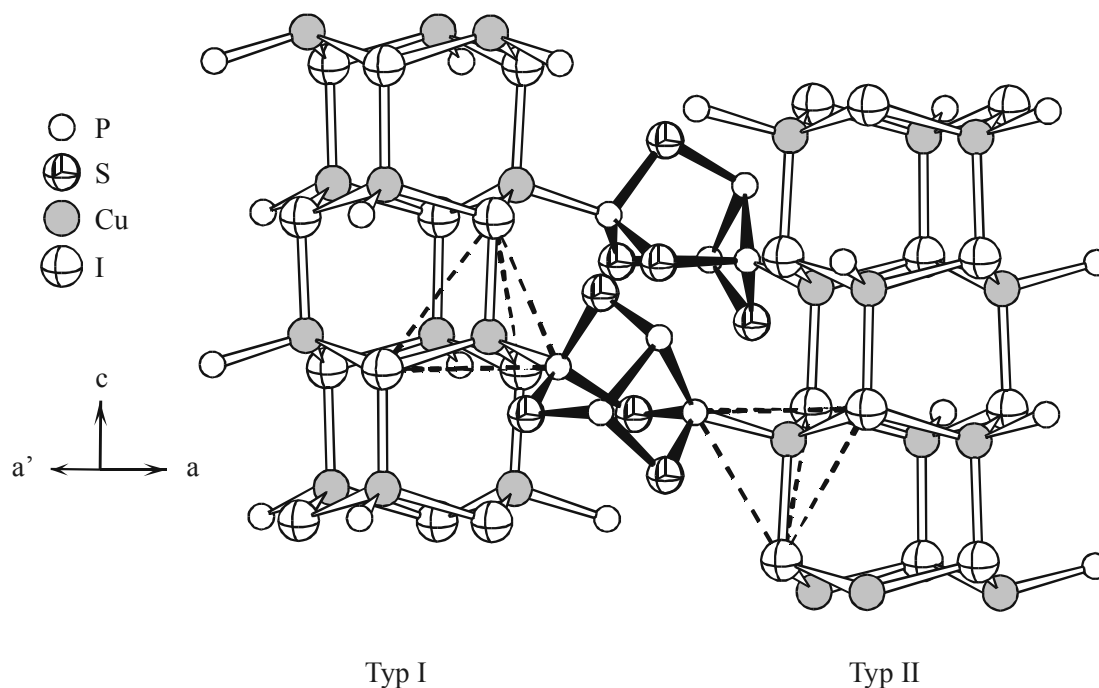


Abbildung 5.2.7: Verknüpfung der Typ I- und Typ II-Säulen mit  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> Käfigmolekülen. Kupfer der Typ I-Säulen koordiniert immer an den apicalen Phosphor, welcher sich etwas unterhalb einer durch die Kupferatome erstreckenden Ebene befindet. Dadurch sind diese [CuPI<sub>3</sub>]-Tetraeder bezüglich der in *c*-Richtung orientierten Ecke in positiver *c*-Richtung ausgerichtet. Kupfer der Typ II-Säulen koordiniert immer an ein basales Phosphoratom. Die [CuPI<sub>3</sub>]-Tetraeder der Typ II-Säulen sind entgegengesetzt in  $[00\bar{1}]$  orientiert.

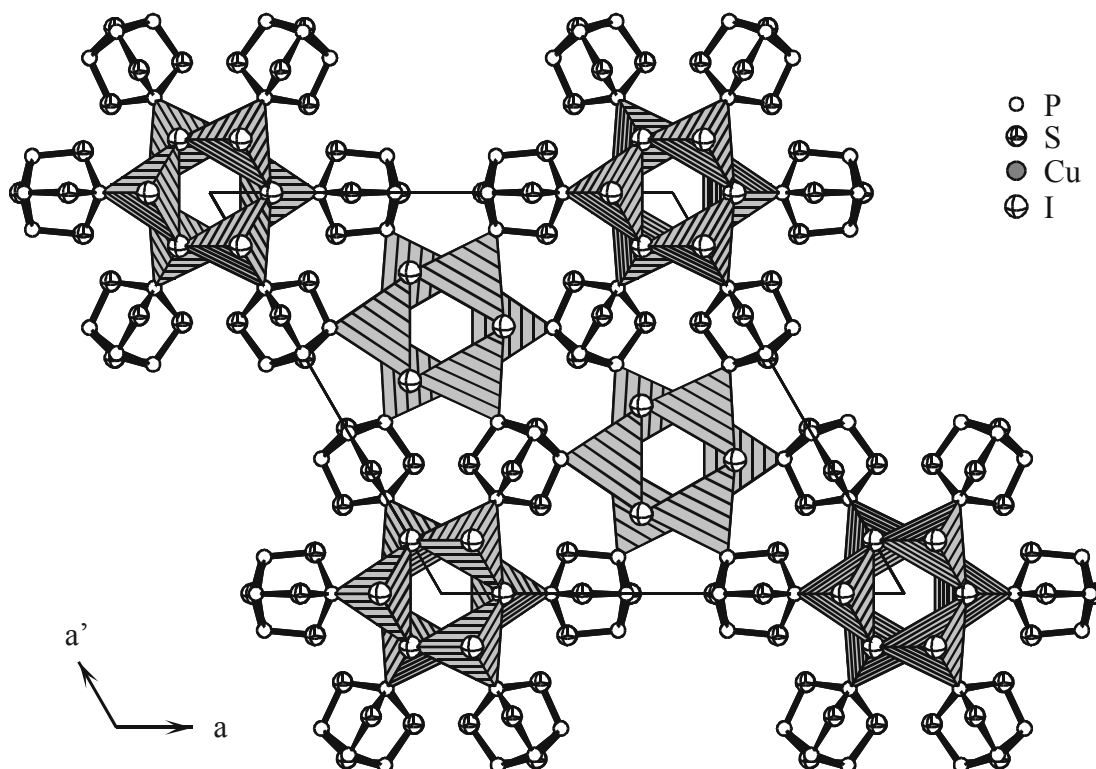


Abbildung 5.2.8: Projektion auf die (001) Ebene von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. Verdeutlichung der tetraedrischen Kupferumgebung durch eingezeichnete [CuPI<sub>3</sub>] Polyeder. Die Orientierung der Tetraeder bezüglich der *c*-Richtung stellt einen signifikanten Unterschied zwischen den Typ I- und Typ II-Säulen dar, der durch die Koordination des Phosphors an Kupfer resultiert.

Kupfer der Säulen auf den Elementarzellenkanten koordinieren nur an den apicalen Phosphor. Die beiden Säulen im Inneren der Elementarzelle können demnach nur von P2 und P2' des basalen P<sub>3</sub>-Ringes koordiniert werden. Es ergibt sich ein sternförmiges Muster in Bezug auf die Parkettierung der Kupferiodidsäulen und der β-P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> Käfige.

### 5.3. (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>

Die Präparation von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> erfolgte gemäß der Vorschrift in Kapitel 3.1.

In einigen Ansätzen konnten Kristalle mit ungewöhnlichem Habitus isoliert werden. Eine hexagonale Metrik wird in der Ausprägung der Kristallitform wiedergespiegelt.

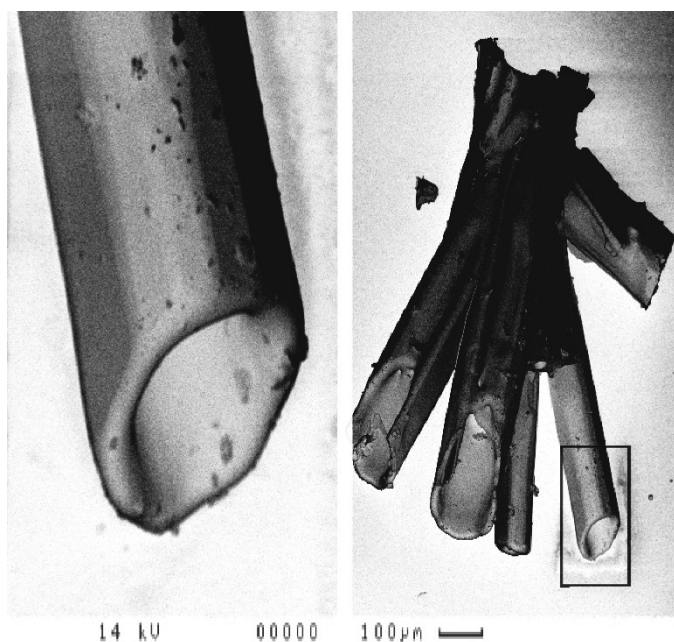


Abbildung 5.3.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme hexagonaler (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>-Röhren. Der Innendurchmesser der Röhren liegen im Bereich von ca. 100 μm.

#### 5.3.1. Gang der Strukturbestimmung

Reflexintensitäten der orangen, nadelförmigen Kristalle mit sechseckigem Habitus wurden am IPDS gesammelt. Auf Grund einer möglichen Isotypie zur Schwefelverbindung (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> wurde eine Strukturlösung in der Raumgruppe *P*6<sub>3</sub>*cm* durchgeführt.<sup>113</sup>

Die Gitterkonstanten  $a = 19,601(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,7196(6) \text{ \AA}$ ,  $V = 2235,7(4) \text{ \AA}^3$ , und  $Z = 6$  sowie die chemische Verwandtschaft der Verbindungen ließen eine solche Isotypie möglich erscheinen. Unter Verwendung des Programmpaketes JANA98<sup>114</sup> konnte das erhaltene Strukturmodell bis hin zu den Gütefaktoren von  $R = 0,0631$  und  $wR = 0,145$  für alle Reflexe verfeinert werden.<sup>113</sup> Kristallographische Daten von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> sind in Tabelle 5.3.1, die Lageparameter in Tabelle 15.2.1 zusammengefasst.

Vergleicht man den in der Raumgruppe  $P6_3cm$  (Nr. 185) gelösten und verfeinerten Strukturvorschlag mit dem Homologen (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, fällt ein entscheidender Unterschied in der Kupfer(I)-iodid-Teilstruktur auf.

Zum Verständnis der strukturellen Zusammenhänge ist eine kurze Beschreibung der strukturellen Unterschiede des erhaltenen Modells mit dem Schwefelhomologen angezeigt.

Tabelle 5.3.1: Kristallographische Daten von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> (Standardabweichungen in Klammern). Daten aus <sup>113</sup>.

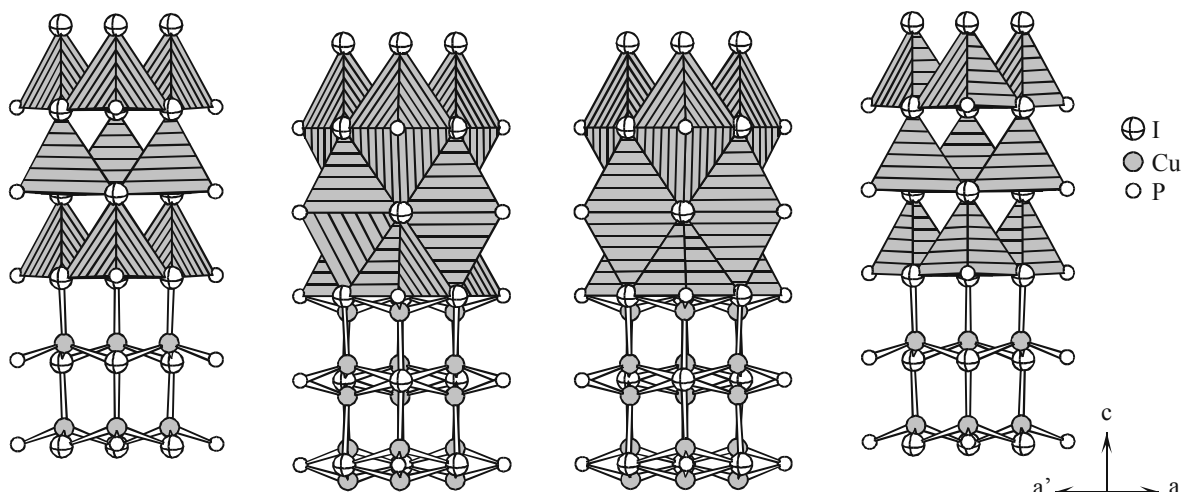
Verbindung	(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>
Temperatur (K)	298
Molgewicht (g mol <sup>-1</sup> )	1011,09
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0,50 x 0,03 x 0,03
Farbe	orange
Kristallsystem	hexagonal
Kristallform	Nadel
Raumgruppe	$P6_3cm$ (Nr. 185)
Gitterkonstanten (Å)	$a = 19,601(2)$ $c = 6,7196(6)$
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	2235,7(4)
Z	6
$\rho_{X\text{-ray}}$ (g cm <sup>-1</sup> )	4,504
$\mu_{X\text{-ray}}$ (mm <sup>-1</sup> )	20,61
Diffraktometer	STOE IPDS I
Mo K $\alpha$	$\lambda = 0,71073 \text{ Å}$
Orientierter Graphit Monochromator	
$\varphi$ -Bereich (°)	$0 \leq \varphi \leq 360$
$\Delta\varphi$ (°)	1,5
Bildplattenabstand (mm)	60
Absorptionskorrektur	numerisch
Kristallbeschreibung optimiert mit X-SHAPE <sup>41</sup>	19 Flächen
Gemessene Bildplatten	240
Zeit/Bildplatte (min)	25
$\theta$ -Bereich (°)	$2,40 < \theta < 28,11$
$hkl$ -Bereich	$-25 \leq h \leq 25$ $-25 \leq k \leq 25$ $-8 \leq l \leq 8$
Anzahl gemessener Reflexe	37790
$R_{\text{int}}$	0,0553
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	1788
Anzahl Parameter	83
Programm	Jana98 <sup>114</sup>
$R^1$ ( $I > 2\sigma I$ ); $R$ (alle Refl.)	0,0589; 0,0613
$wR^2$ ( $I > 2\sigma I$ ); $wR$ (alle Refl.)	0,1449; 0,1450
GooF <sup>3)</sup>	4,55
Restelektronendichte	
Max. (e Å <sup>-3</sup> )	+ 3,57
Min. (e Å <sup>-3</sup> )	- 3,90

1) 2) 3) siehe Kapitel 15.8

In Analogie zur Schwefelverbindung konnten  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Käfige entlang *c* übereinander gestapelt nachgewiesen werden. Sechs der Käfige umgeben eine sechseckige Säule aus Kupferiodid derart, dass die apicalen Phosphoratome nur in Wechselwirkung mit den Säulen auf den Kanten der Elementarzelle treten (Typ I). Die zwei basalen Phosphoratome bilden nur Bindungen zu den Kupferatomen der in der Mitte der Elementarzelle stehenden Säulen aus (Typ II). Es zeigt sich das bekannte Muster: um die Kupferiodidsäulen (Typ I und Typ II) herum ordnen sich die Käfige sternförmig an. In den Typ II-Säulen jedoch weist Kupfer eine Splitlage  $d(\text{Cu-Cu}) = 1,285(1) \text{ \AA}$  auf, die jeweils zu ca. 50 % besetzt ist. In diesen Säulen erhält man durch die Splitlage formal Doppeltetraeder, die über eine gemeinsame Fläche, aufgespannt durch zwei Phosphor- und ein Iod-Atom, verknüpft sind. Diese Doppeltetraeder sind bezüglich ihrer Orientierung im Gegensatz zu (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> in positiver und negativer *c*-Richtung ausgerichtet (siehe Abbildung 5.3.2). Die Orientierung der [CuPI<sub>3</sub>]-Tetraeder der Typ I-Säulen verhält sich bei (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> analog zur homologen Schwefelverbindung.

Mögliche Gründe für das Auftreten dieser Splitposition können in einer erhöhten Kupferionenbeweglichkeit begründet sein und sollten sich in einer Anisotropie der Schwingungsellipsoide und einer signifikanten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte zwischen beiden Positionen niederschlagen. Eine Unterbesetzung von Atompositionen mobiler Ionen ist bei Ionenleitern ein oft beobachtetes Phänomen. Betrachtet man die Anisotropie der Auslenkung der Kupfer Splitpositionen, so stellt man jedoch fest, dass die Schwingungsellipsoide solche Effekte nicht zeigen (siehe Abbildung 5.3.2).

a)



b)

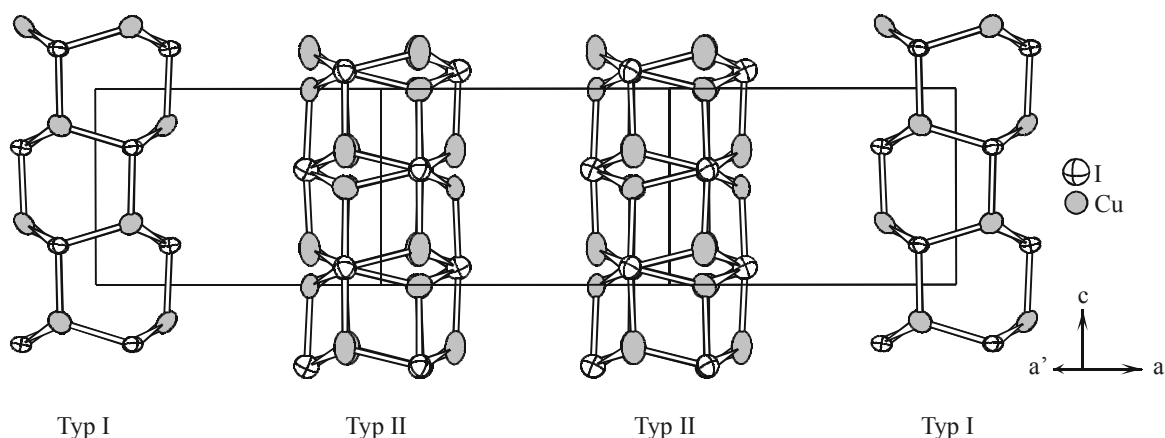


Abbildung 5.3.2: Blick entlang [110] von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> auf die Typ I- und Typ II-Säulen. a) Anordnung der [CuPI<sub>3</sub>]-Tetraeder in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. Durch Kupfer werden Doppeltetraeder aufgespannt, deren Zentren durch Kupfer halb besetzt sind. b) Die Schwingungsellipsoide für Kupfer (90%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit) in den Typ II-Säulen zeigen kaum Anisotropie, die auf erhöhte Mobilität schließen ließe.

Auf Basis der Strukturverfeinerungen verwandter Adduktverbindungen<sup>34, 115, 116</sup> sollte diese Splitposition durch eine nicht harmonische Verfeinerung besser beschrieben werden und eine entsprechende Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte auf Grund hoher Mobilität zwischen den Positionen zu detektieren sein. Dazu wurde versucht, die Splitposition mittels einer nicht harmonischen Verfeinerung basierend auf einer Gram-Charlier Erweiterung zu beschreiben. Eine Berechnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte (joint probability density function /jpdf)<sup>117</sup> zeigte keinerlei signifikante Dichte auf der Verbindungslinie zwischen den beiden Kupfer-Splitpositionen mit dem Abstand  $\bar{d}$  (Cu-Cu) = 1,285(0) Å.

Eine in diesem Zusammenhang durchgeführte Hochtemperatureinkristallstrukturuntersuchung zeigte auch bei erhöhter Temperatur keinerlei Hinweise für das Auftreten einer erhöhten Mobilität des Kupfers.

Die Aufteilung der Elektronendichte auf diesen Positionen mit je ca. 50 % lässt die Vermutung zu, dass die zugrunde gelegte Symmetrie zur Beschreibung der korrekten Struktur zu hoch ist. Auffällig ist der Unterschied in den Werten für die Auslenkungsparameter des Kupfers in den Typ II-Säulen gegenüber den Typ I-Säulen, die nahezu verdoppelt sind, wofür es keinen greifbaren Grund gibt, da die Umgebung des Kupfers in beiden Säulen ähnlich ist. Hinweise auf eine Beschreibung der Struktur in einer falschen Raumgruppe ließen sich durch eine Analyse von statistischen Parametern aus den Verfeinerungen gewinnen. Neben den großen Auslenkungsparametern zeigten die so genannten *K*-Werte (Definition: siehe Tabelle 5.3.2) auffällige Schwankungen. Bei einem korrekten Strukturvorschlag und richtiger Symmetrie sollten die *K*-Werte einen Wert um 1 annehmen. Für die intensitätsschwachen Reflexe weicht dieser Wert allerdings signifikant von 1 ab.

Tabelle 5.3.2: Auszug aus den statistischen Daten einer Strukturverfeinerung in der Raumgruppe *P6<sub>3</sub>cm* mit Shelx97.<sup>42</sup> Betrachtet werden hier nur die schwächeren Reflexe.

$F_c/F_{c(\max)}$	0,000	0,027	0,042	0,054	0,064
Number in group	116	115	105	111	119
GooF <sup>a)</sup>	1,461	1,529	0,901	1,397	1,498
<i>K</i> <sup>b)</sup>	2,279	1,455	1,090	1,138	1,100

a) b) siehe Kapitel 15.8

Diese signifikante Erhöhung der *K*-Werte für schwache Reflexe, genauso wie die relativ hohen *R*-Werte von  $R = 0,0631$  und  $wR = 0,145$  aus der Strukturverfeinerung mit JANA98<sup>114</sup> können nicht befriedigen. Da eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt wurde, lassen sich die Abweichungen nicht mit Absorptionseffekten erklären.

Drei Modelle für die Verteilung des Kupfers in den Typ II-Säulen sind denkbar:

Eine statistische Fehlordnung des Kupfers auf die beiden Splitpositionen innerhalb der Säulen, eine sog. statische Fehlordnung des Kupfers auf die Splitpositionen aufgrund hoher Ionenbeweglichkeit und eine geordnete Verteilung auf je einer der Positionen innerhalb einer Säule mit der Möglichkeit unterschiedlicher Stapelvarianten.



Gegen eine statistische Fehlordnung des Kupfers innerhalb der Typ II-Säulen spricht die geordnete Verteilung des Kupfers in den Typ I-Säulen. Die Koordination des Kupfers in den Typ I-Säulen ist nicht grundsätzlich unterschiedlich von dem der Typ II-Säulen, was eine statistische Fehlordnung wenig wahrscheinlich erscheinen lässt.

Aufgrund der relativ niedrigen Ionenleitfähigkeit (siehe Kapitel 10) ist die Postulierung eines Splitmodells basierend auf einer hohen Ionenbeweglichkeit in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> nicht sinnvoll. Das Strukturmodell muss daher zur Verifizierung dieser Sachverhalte in Richtung einer geordneten Verteilung des Kupfers modifiziert werden. Generell scheidet ein Strukturmodell analog zum Homologen (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> aus, da es einen Split der Kupferpositionen innerhalb der Typ II-Säulen nicht beschreiben kann.

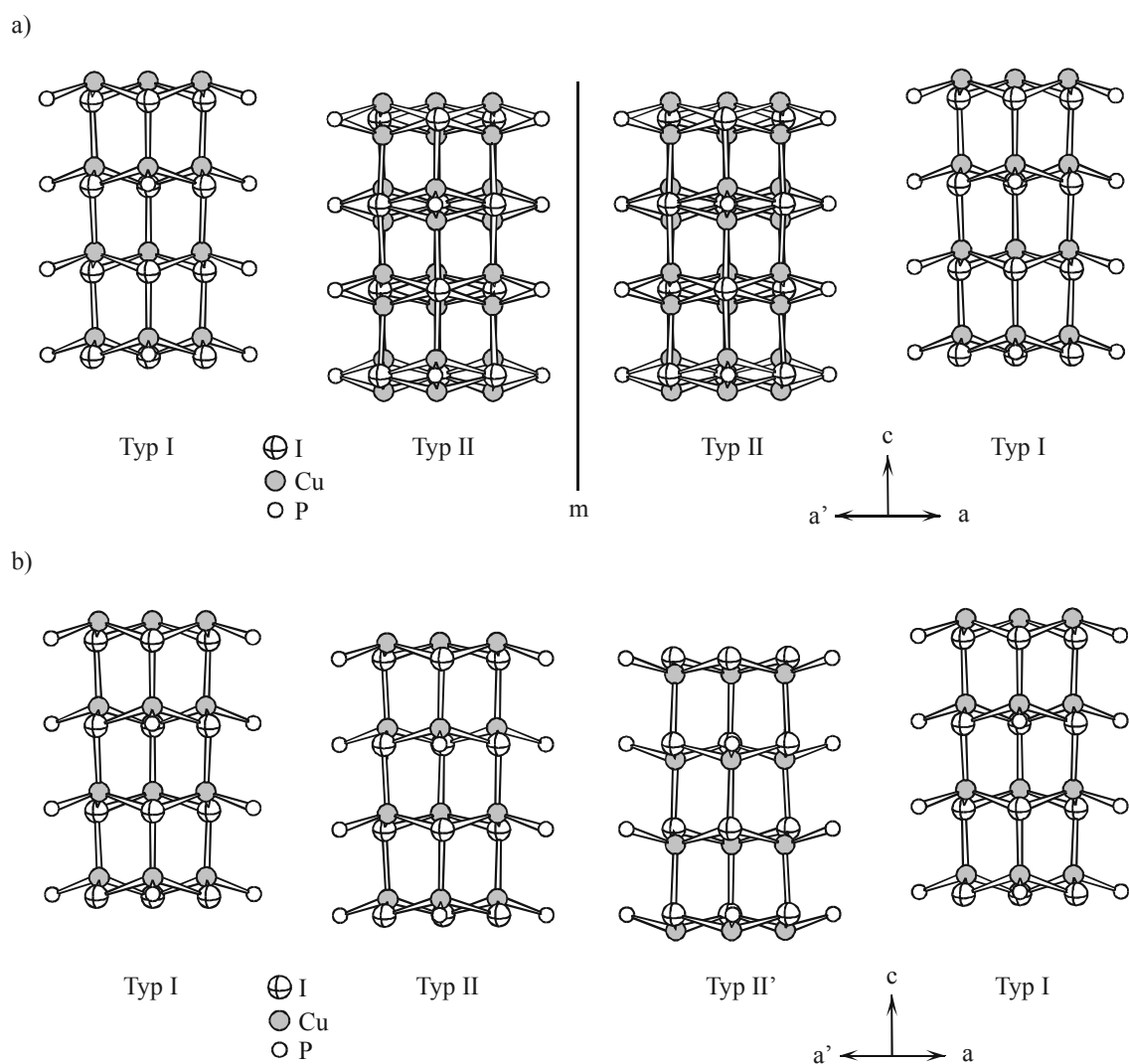


Abbildung 5.3.3: Schnitt entlang [110] durch die Elementarzelle von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> a) in der Raumgruppe  $P6_3cm$  (Nr. 185) und b) in der Raumgruppe  $P3c1$  (Nr. 158). Unterschiedliche Koordination des Phosphors an Kupfer in den verschiedenen Säulentypen. Die Spiegelebene ist ein Symmetrieelement der Raumgruppe  $P6_3cm$  und wurde im Zuge einer Symmetriereduktion abgebaut.

Greift man das Lagefehlordnungsmodell auf, bei dem innerhalb der Typ II-Säulen die Orientierung der [CuPI<sub>3</sub>]-Tetraeder nicht statistisch ist, und nimmt analog zur Schwefelverbindung weiterhin an, dass eine geordnete Verteilung des Kupfers auf einer der Splitpositionen realisiert ist, lässt sich ein weiteres Strukturmodell ableiten.

Hier ist die einzig mögliche Variante, die weder die Zusammensetzung der Säule ändert, noch die Notwendigkeit einer Zellvergrößerung bedingt, die alternierende geordnete Besetzung der Splitpositionen in benachbarten Säulen (vergleiche Abbildung 5.3.3, b))

Unter Berücksichtigung dieses Modells wird in der Raumgruppe  $P6_3cm$  die Splitposition als Projektion zweier Säulen generiert. Reduziert man die Spiegelebene  $m$ , welche in der Raumgruppe  $P6_3cm$  (185) die Typ II-Säulen ineinander überführt, erhält man zwei unterschiedlich orientierte Säulen Typ II und Typ II', die exakt das postulierte Modell widerspiegeln. Eine Säule, deren Kupfer in analoger Weise zu den Typ I-Säulen, und eine, dessen Kupfer genau entgegengesetzt koordiniert ist.

Die angesprochene Spiegelebene wird durch eine Kombination aus der Spiegelebene  $m$  in [210] und der 6<sub>3</sub>-Schraubenachse in [001] generiert (Bilder aus <sup>118</sup>, siehe Abbildung 5.3.4).

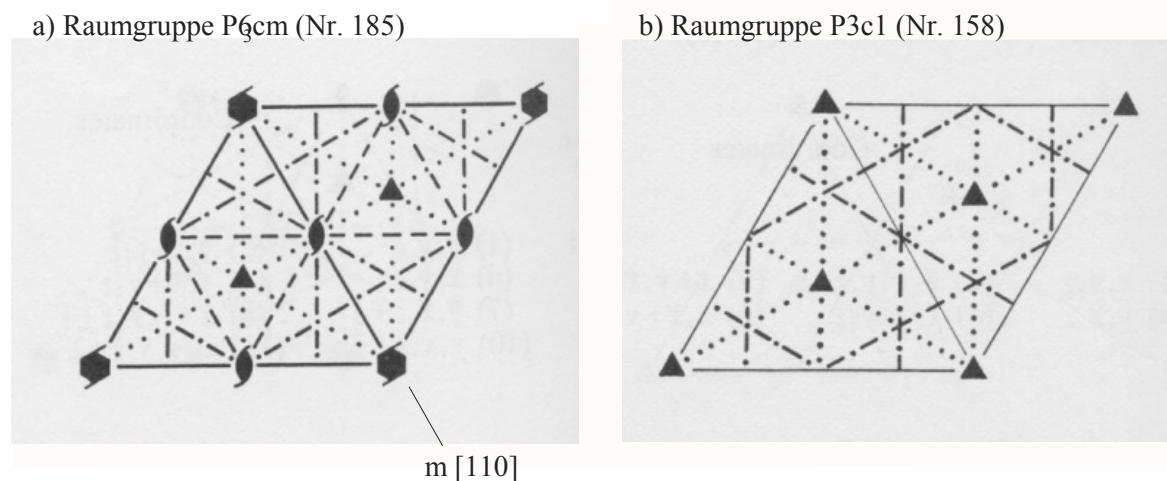
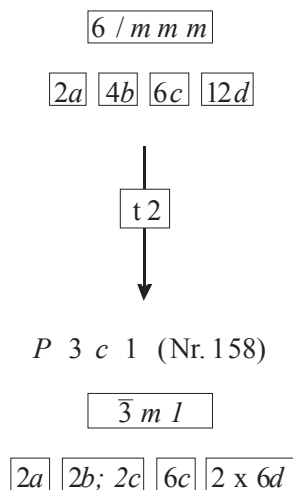


Abbildung 5.3.4: Projektionen der Symmetrieelemente<sup>118</sup> und der generellen Positionen der Raumgruppen  $P6_3cm$  (Nr. 185) und  $P3c1$  (Nr. 158). Durch die Symmetrierniedrigung ist die Spiegelebene  $m$  in [110] der Raumgruppe  $P6_3cm$  (Nr. 185) in  $P3c1$  (Nr. 158) nicht mehr vorhanden.

Als direkte Untergruppe von  $P6_3cm$  erfüllt  $P3c1$  alle Anforderungen zur Beschreibung des diskutierten Modells. Durch einen translationengleichen Übergang vom Index 2 lässt sich die Raumgruppe  $P3c1$  ableiten.

$P6_3cm$  (Nr. 185)      Abbildung 5.3.5: Gruppe-Untergruppebeziehung für (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>



Das zieht eine Änderung der Symmetrie von hexagonal nach trigonal mit sich. Einzig die Gleitspiegelebene  $c$  wird von der Reduktion nicht beeinflusst.

Eine Beschreibung der Struktur in der neuen Raumgruppe löst allerdings das Problem der Fehlordnung noch nicht. Das postulierte Modell muss um eine durch den translationengleichen Übergang wahrscheinliche Verzwillingung in  $[001]$  ergänzt werden.<sup>119</sup> Durch Anwendung der Zwillingsmatrix  $T$  lässt sich die Verfeinerung auf signifikant bessere Gütefaktoren hin optimieren, als im Falle der Raumgruppe  $P6_3cm$  (siehe Tabelle 5.3.3)

$$T = \begin{pmatrix} 010 \\ 100 \\ 001 \end{pmatrix}$$

In der folgenden Tabelle werden die Gütefaktoren der beiden Verfeinerungsvorschläge verglichen.

Tabelle 5.3.3: Vergleich der statistischen Parameter der Strukturverfeinerungen in den Raumgruppen *P6<sub>3</sub>cm* und *P3c1*.

	Raumgruppe <i>P6<sub>3</sub>cm</i>	Raumgruppe <i>P3c1</i> , twin
$R_{\text{int}}$	0,0527	0,0498
$R1, F_o > 4 \sigma (F_o)$	0,0577	0,0233
$R1$ , alle Daten	0,0608	0,0467
$wR2$	0,1422	0,0276
$wR2$ , alle Daten	0,1451	0,0478
GooF	1,178	0,964
Anzahl Parameter	85	129

Die für *P3c1* besseren statistischen Parameter wie z. B. die Gütefaktoren weisen mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Richtigkeit dieser Raumgruppe hin. Es handelt sich somit um einen meroedrischen Zwillung, der eine höhere Symmetrie vorspiegelt.

Betrachtet man zusätzliche statistische Parameter, wie zum Beispiel die *K*-Werte, liegen diese in der trigonalen Raumgruppe alle im Bereich von 1, wie Tabelle 5.3.4 veranschaulicht.

Tabelle 5.3.4: Daten der Strukturverfeinerung von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> in der Raumgruppe *P3c1*. Aufgelistet sind die berechneten Reflexe, geordnet in Gruppen entsprechend ihrer Intensität von schwach nach stark, wobei hier nur die schwächeren Reflexe betrachtet werden.

$F_c/F_{c(\text{max})}$	0,000	0,027	0,040	0,049	0,058
Number in group	339	349	345	334	333
GooF <sup>a)</sup>	0,694	0,862	0,889	0,886	1,009
$K^{\text{b)}$	1,039	0,983	1,004	1,001	1,005

a) b) siehe Kapitel 15.8

(CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> kristallisiert demnach trigonal in der Raumgruppe *P3c1* (158) mit den Gitterkonstanten  $a = 19,623(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,735(1) \text{ \AA}$ , und  $V = 2245,9(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ . Es tritt eine meroedrische Verzwillingung auf, wobei die Zwillingsanteile jeweils 0,5 betragen. Dieses Zwillingsverhältnis wurde in mehreren Strukturverfeinerungen an verschiedenen Kristallen bestätigt.

Tabelle 5.3.5: Kristallographische Daten von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> (Standardabweichungen in Klammern)

Verbindung	(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	
Raumgruppe	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> <i>cm</i> (Nr. 185)	<i>P</i> 3 <i>c</i> 1 (Nr. 158)
Temperatur (K)	298	
Molgewicht (g mol <sup>-1</sup> )	1011,09	
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0,50 x 0,03 x 0,03	
Farbe	orange	
Kristallsystem	hexagonal	trigonal
Kristallform	Nadel	
Gitterkonstanten (Å)	<i>a</i> = 19,623(3) <i>c</i> = 6,735(1)	
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	2245,9(4)	
<i>Z</i>	6	
$\rho_{\text{X-ray}}$ (g cm <sup>-1</sup> )	4,504	
$\mu_{\text{X-ray}}$ (mm <sup>-1</sup> )	20,61	
Diffraktometer	STOE IPDS I	
Mo K $\alpha$	$\lambda$ = 0,71073 Å	
Orientierter Graphit Monochromator		
$\varphi$ -Bereich (°)	0 ≤ $\varphi$ ≤ 360	
$\Delta\varphi$ (°)	1,0	
Bildplattenabstand (mm)	60	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Kristallbeschreibung mit x Flächen,	19	
Form optimiert mit X-SHAPE <sup>41</sup>		
Gemessene Bildplatten	240	
Zeit/Bildplatte (min)	25	
$\theta$ -Bereich (°)	3,17 < $\theta$ < 27,99	
<i>hkl</i> -Bereich	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -7 ≤ <i>l</i> ≤ 7	
Anzahl gemessener Reflexe	28038	
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0527	0,0498
Symmetrieunabhängige Reflexe	1771	3393
Anzahl Parameter	85	129
Programm	Shelx97 <sup>42</sup>	
<i>R</i> 1 <sup>1)</sup> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ <sub><i>I</i></sub> ); <i>R</i> 1 (alle Refl.)	0,0577; 0,0608	0,0233; 0,0467
<i>wR</i> 2 <sup>2)</sup> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ <sub><i>I</i></sub> ); <i>wR</i> 2 (alle Refl.)	0,1422; 0,1432	0,0276; 0,0478
Goof <sup>3)</sup>	1,178	0,964
Zwillingsmatrix	0 1 0 1 0 0 0 1	
Zwillingsanteil	0,519	
Restelektronendichte		
Max. (e Å <sup>-3</sup> )	+ 2,43	+ 0,92
Min. (e Å <sup>-3</sup> )	- 2,52	- 0,74

1) 2) 3) siehe Kapitel 15.8

### 5.3.2. Strukturbeschreibung von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> in der Raumgruppe *P*3*c*1

(CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> ist aus hexagonalen Säulen aus Kupferiodid und aus  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Molekülen aufgebaut. Im Gegensatz zum niedrigeren Homologen (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> ist die Symmetrie des  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Käfigs durch den Einbau in die Kristallstruktur reduziert, es liegt statt der C<sub>s</sub>-, C<sub>1</sub>-Symmetrie

vor. Die  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Moleküle werden entlang [001] gestapelt und durch Kupferiodid Säulen separiert. Betrachtet man eine Projektion in [001], wird jede Säule von sechs Stapeln aus P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>-Käfigmolekülen und jeder Stapel aus  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Käfigmolekülen von drei Kupferiodidsäulen umgeben.

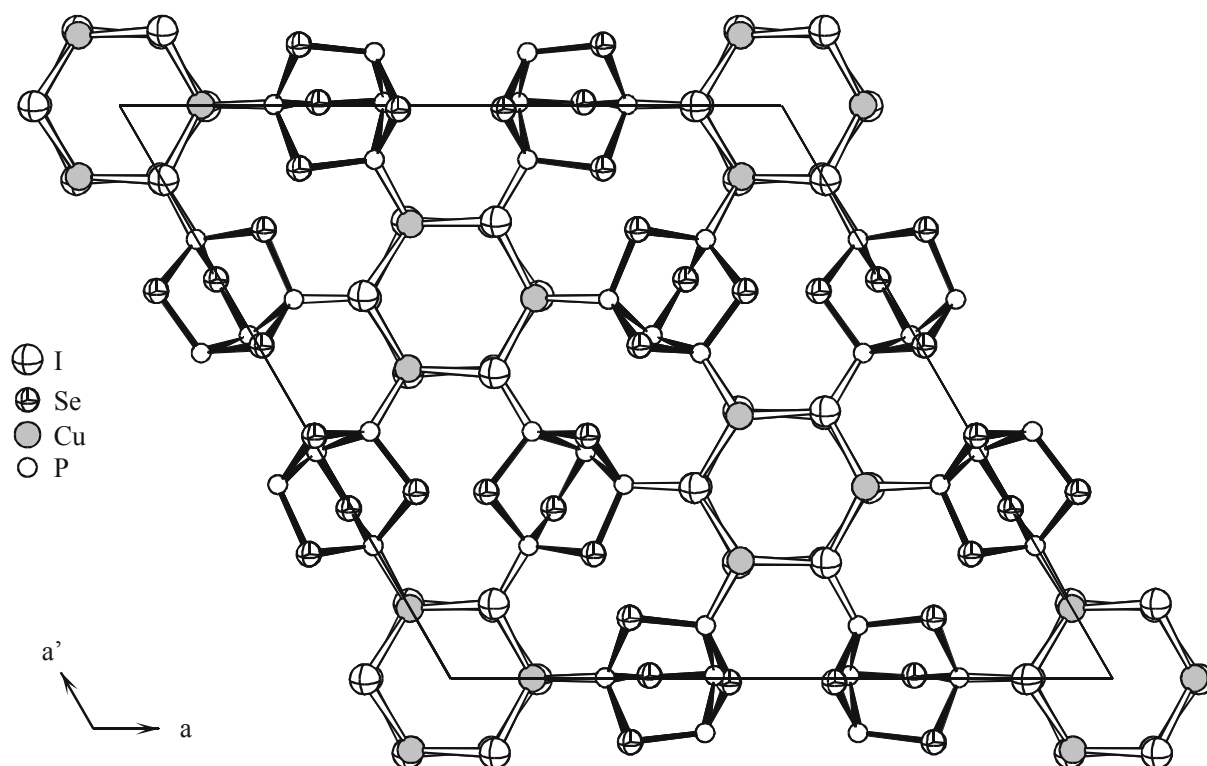


Abbildung 5.3.6: Strukturausschnitt von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. Projektion auf (001), Raumgruppe *P*3*c*1.

Die Phosphorselenid-Teilstruktur und die Kupferiodid-Teilstruktur für sich betrachtet entsprechen im Wesentlichen den entsprechenden Teilstrukturen des Schwefelhomologen. Auf eine Diskussion wird an dieser Stelle daher verzichtet und auf Kapitel 5.2.3 verwiesen.

Beide Teilstrukturen werden über Kupfer und Phosphor verknüpft. Definiert man kupferzentrierte [CuPI<sub>3</sub>]-Tetraeder, lassen sich anhand der Orientierung dieser Tetraeder bezüglich der *c*-Achse drei Kupferiodidsäulen unterscheiden. Betrachtet man in Analogie zu (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> die I<sub>2</sub>P-Fläche des [CuPI<sub>3</sub>]-Tetraeders mit zwei Iod-Positionen aus einem sesselförmigen Sechsering als Grundfläche, so resultiert aus der Betrachtung eines geeigneten Schnittes in der *a*, *a'*-Ebene (Abbildung 5.3.7) eine unterschiedliche Orientierung der verbleibenden Tetraeder in *c*-Richtung.

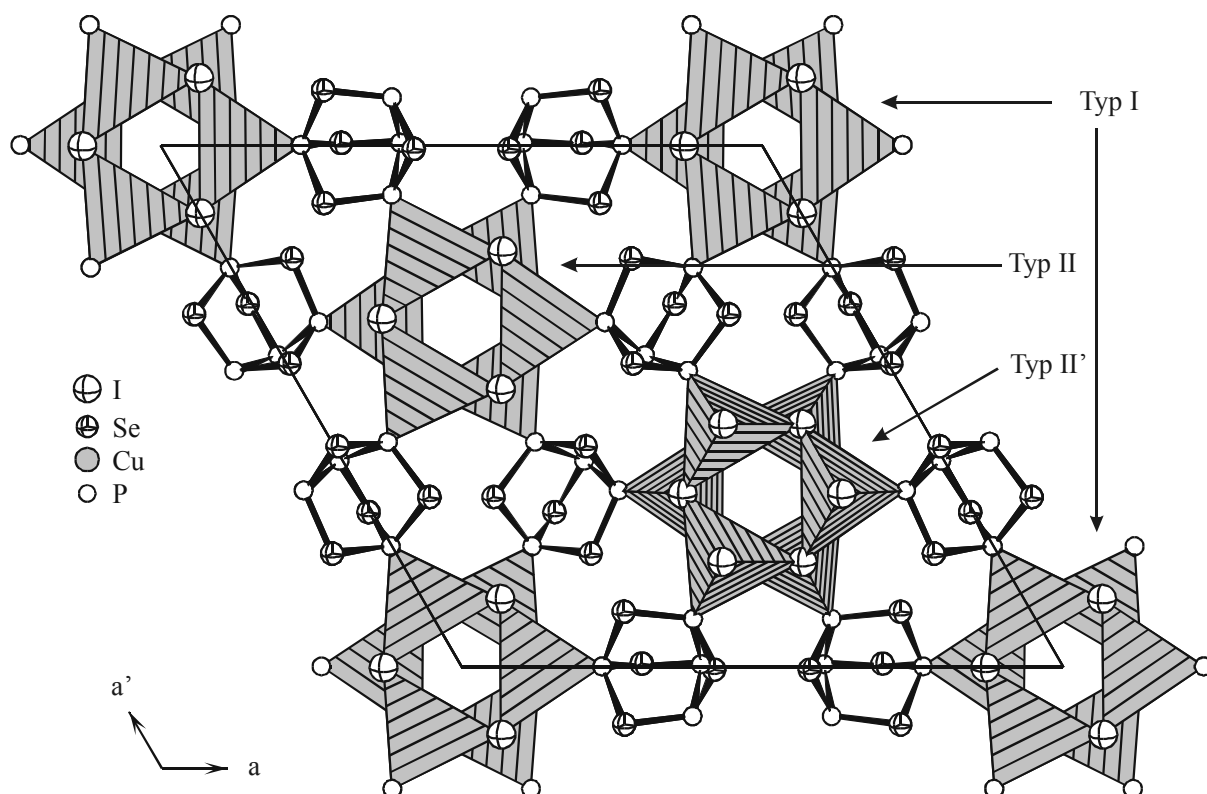


Abbildung 5.3.7: Orientierung der [CuPI<sub>3</sub>]-Tetraeder aus (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> in [001]. Die Orientierung kehrt sich bei den Typ II'-Säulen, gegenüber den Typ I- und Typ II-Säulen um.

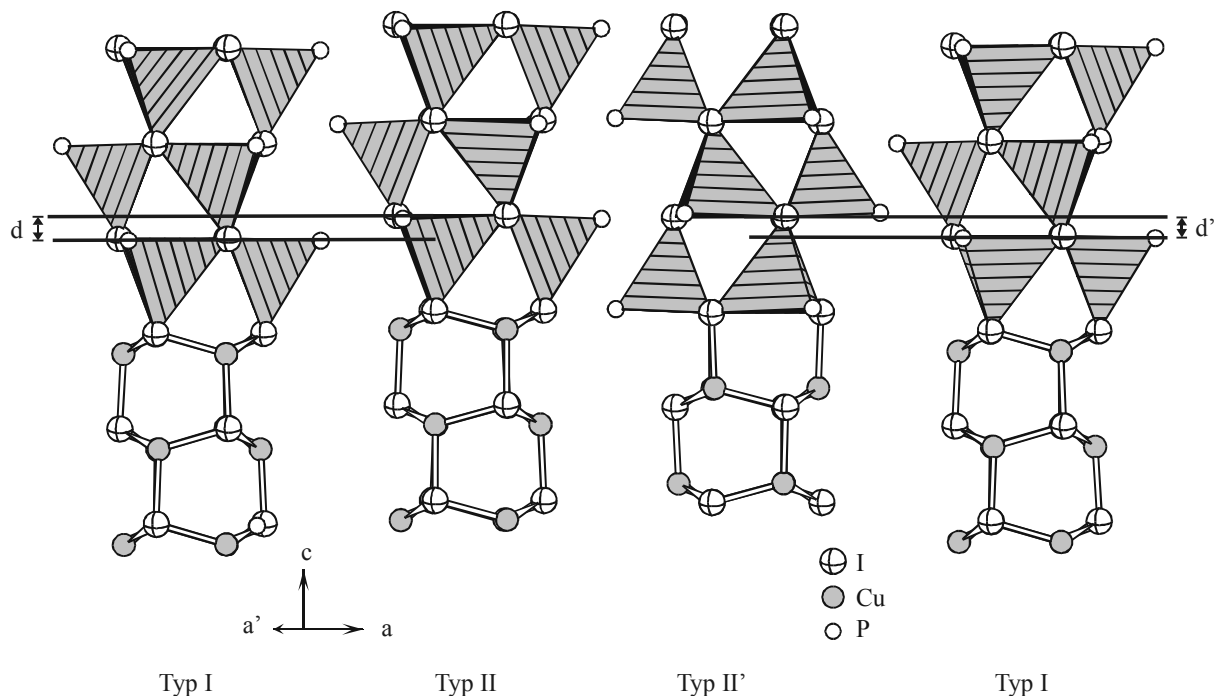


Abbildung 5.3.8: Strukturausschnitt von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. Blick auf die Säulen aus eckenverknüpften [CuPI<sub>3</sub>]-Tetraedern. Die Säulen sind um  $d = 0,804$  Å (Typ I - Typ II),  $d' = 0,698$  Å (Typ I - Typ II') und  $d'' = 0,106$  Å (Typ II - Typ II') gegeneinander verschoben.  $d''$  ist aufgrund des gewählten Maßstabes schwer zu erkennen.

Die Typ I-, Typ II-, sowie die Typ II'-Säulen unterscheiden sich zusätzlich durch eine Verschiebung der Tetraeder bezüglich der *c*-Achse.

Wie in Abbildung 5.3.8 zu erkennen, liegen die Phosphor/Iod Positionen der Typ II- und Typ II'-Säulen annähernd auf einer Höhe in *c*-Richtung, während die entsprechenden Ebenen der Typ I-Säulen in  $[00\bar{1}]$  versetzt sind. Die Verschiebung *d* zwischen den Säulen des Typs I und II beträgt 0,804 Å, während die Typ I und II' Säulen um einen Betrag von  $d' = 0,698$  Å versetzt sind. Daraus resultiert eine geringe Verschiebung von  $d'' = 0,106$  Å zwischen den Säulen vom Typ II und II'.



### 5.3.3. Hochtemperaturstrukturuntersuchungen an (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>

#### 5.3.3.1. *Einleitung*

Im Rahmen der Untersuchung zur Kupferionenbeweglichkeit wurden an (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Einkristallstrukturuntersuchungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war es, die Kupferionenmobilität im Kristallverband bei stetiger Erhöhung der Temperatur zu verfolgen. In Anlehnung an die Ergebnisse von guten Ionenleitern, wie (CuI)<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub><sup>34</sup> und Argyroditen,<sup>115, 116</sup> sollten sich Rückschlüsse auf die Diffusionspfade aus temperaturabhängigen Messungen ziehen lassen.

#### 5.3.3.2. *Auswertung*

Die Analyse der bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Datensätze ergab keine Hinweise auf eine erhöhte Ionenbeweglichkeit des Kupfers bis zu Temperaturen von 200 °C (Abbildung 5.3.9). Neben einer temperaturbedingten Vergrößerung der Auslenkungsparameter konnte keine signifikante Änderung in der Anisotropie der Auslenkungsparameter festgestellt werden. Diese Ergebnisse decken sich mit der geringen Ionenleitfähigkeit von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>, die aus impedanzspektroskopischen Messungen bestimmt wurde (siehe dazu Kapitel 10). Aufgrund der geringen Unterschiede in den Kristallstrukturen im Vergleich zur Raumtemperaturstruktur wird auf eine ausführlichere Beschreibung der Hochtemperaturstrukturen verzichtet. Kristallographische Daten der einzelnen Messungen sind im Anhang in Kapitel 15.2 hinterlegt.

Erste Indizien einer erhöhten Mobilität des Kupfers lassen sich erst bei einer Temperatur von 220 °C beobachten. In den Typ II- und Typ II'-Säulen werden Auslenkungsparameter von  $U_{33} = 0,31(1) \text{ \AA}^2$  (Cu2) und  $U_{33} = 0,174(7) \text{ \AA}^2$  (Cu3) beobachtet, die zwischen drei- und sechsmal größer als die restlichen Diagonaltensorelemente sind. Bei dieser Temperatur wurde jedoch eine beginnende Zersetzung der Verbindung beobachtet, was die Datenqualität einschränkt.

Beim Auswerten der Hochtemperatur-Einkristallstrukturuntersuchungen fiel eine weitere Besonderheit auf. Ab Temperaturen von 150 °C zeigten sämtliche gemessenen Kristalle Tendenzen, sich in zwei Individuen aufzuspalten.

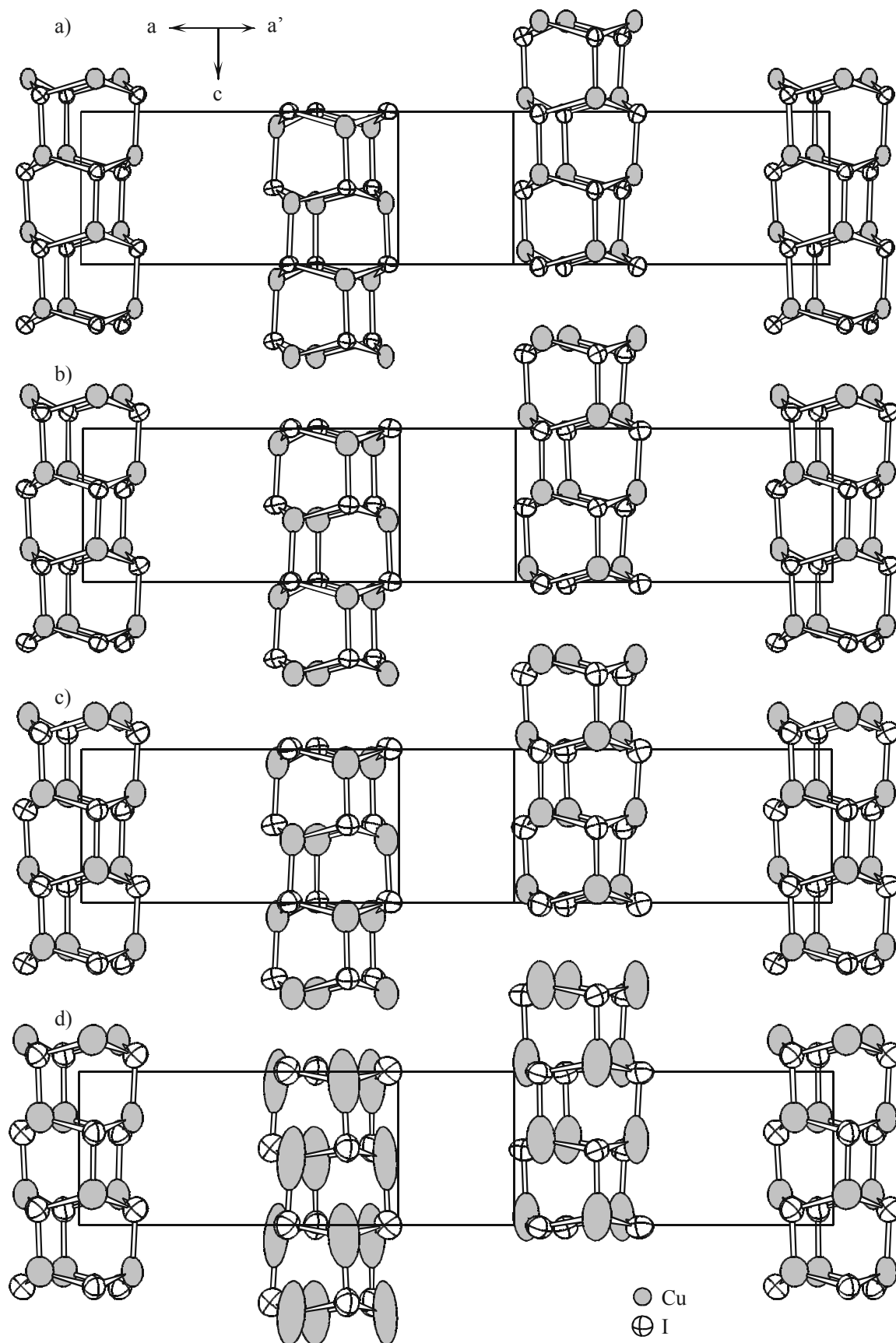


Abbildung 5.3.9: Strukturausschnitte von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> bei verschiedenen Temperaturen. a) 25 °C, b) 100 °C, c) 170 °C, d) 220 °C. Ellipsoide: 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Besonders deutlich ist dies in Bereichen großer  $2\theta$ -Werte an der Reflexverbreiterung zu sehen. Zur Verdeutlichung werden aus den Einkristalldaten simulierte Precessionaufnahmen der  $hk0$  Ebene abgebildet, die bei 150 °C in größeren  $2\theta$  Bereichen eine Reflexaufspaltung aufweisen.

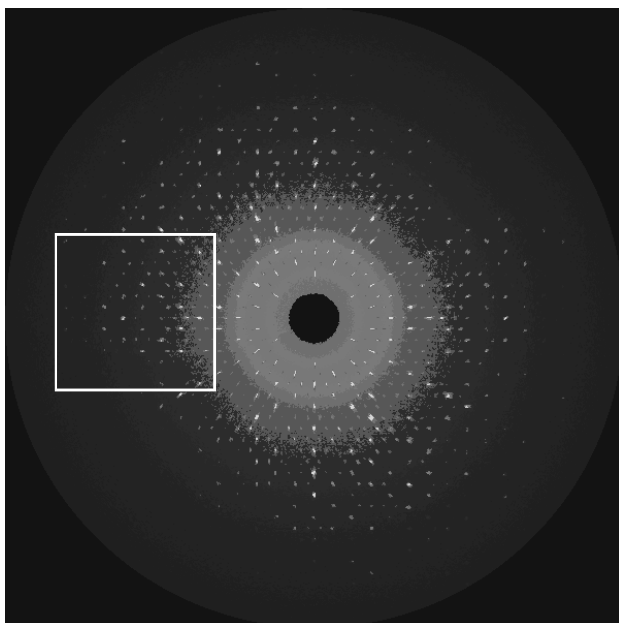


Abbildung 5.3.10: Gesamtansicht der  $hk0$  Schicht von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> aus der Einkristallstrukturuntersuchung bei 170 °C, berechnet aus IPDS Daten. Das eingezeichnete weiße Quadrat zeigt den in den folgenden Abbildungen vergrößerten Ausschnitt.

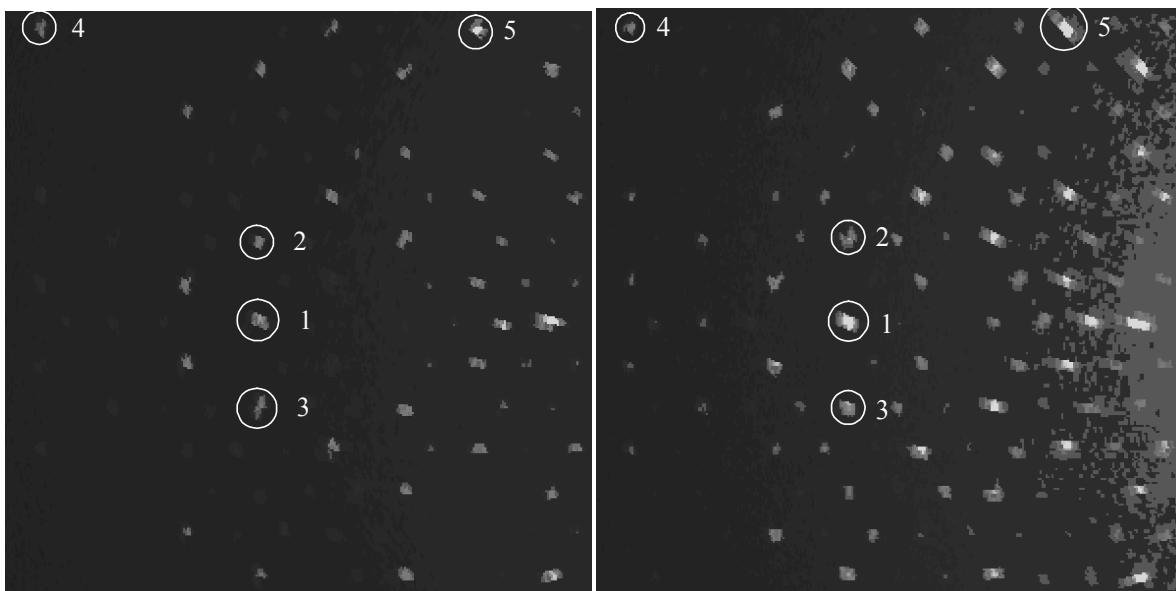


Abbildung 5.3.11: Vergrößerter Ausschnitt der Schicht  $hk0$  der Messung bei Raumtemperatur (links) und 100 °C (rechts). Die nummerierten Reflexe sind zum Vergleich der verschiedenen Temperaturmessungen interessant.

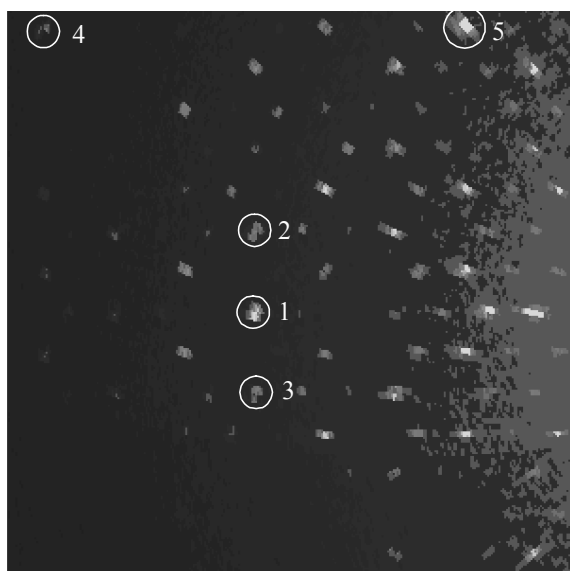


Abbildung 5.3.12: Vergrößerter Ausschnitt der Schicht  $hk0$  der Messung bei 170 °C.

Im Schritt von 100 °C auf 170 °C verbreitern sich die Reflexe nochmals. Die verbreiterten Reflexe aus den Precessiondarstellungen bei 100 °C sind in der Precessiondarstellung bei 170 °C eindeutig in zwei voneinander getrennte Reflexe aufgespalten. Zum besseren Vergleich sind auffällige Reflexe markiert und nummeriert. Die scheinbare Reflexzunahme in den einzelnen Ausschnitten ist in der unterschiedlichen Anzahl an Daten zur Erstellung der Precessiondarstellungen und der unterschiedlichen Skalierung der Darstellungen begründet und hat keine kristallographischen Gründe. In Tabelle 5.3.6 sind die  $hkl$  Werte der markierten Reflexe bei verschiedenen Temperaturen zusammengefasst und bei 170 °C wurden zusätzlich die  $hkl$ -Werte der zweiten Reflexzentren aufgelistet.

Tabelle 5.3.6:  $hkl$ -Indizierung der auf den vergrößerten Ausschnitten durch Kreise markierten Reflexe bei den betrachteten Temperaturen.

	T = 298 K			T = 373 K			T = 443 K		
	h	k	l	h	k	l	h	k	l
1	-15	0	0	-15	0	0	-15	0	0
							-15	0,164	0
2	-16	2	0	-16	2	0	-16	2,034	0
							-16	1,847	0
3	-14	-2	0	-14	-2	0	-14	-1,988	0
							-14	-2,175	0
4	-14	7	0	-14	7	0	-14	6,992	0
							-14	7,225	0
5	-23	7	0	-23	7	0	-23	7,085	0
							-23	6,851	0

Eine Modulierung in  $\bar{b}$  konnte ausgeschlossen werden. Zumindest bei 443 K muss somit von einer Auftrennung in zwei Individuen ausgegangen werden.

## 5.4. (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>

### 5.4.1. Einleitung

Entsprechend den vorhergehenden Verbindungen wurden Versuche unternommen, das „feste Lösungsmittel“ Kupfer(I)-iodid gegen die leichteren Homologen wie Kupfer(I)-bromid und Kupfer(I)-chlorid auszutauschen. Beim Einsatz von Kupfer(I)-bromid mit Phosphor und Selen in der Zusammensetzung 3:4:4 konnten hellorange, sehr dünne, stark verwachsene Nadeln isoliert und strukturell charakterisiert werden.

### 5.4.2. Gang der Strukturbestimmung

Reflexintensitäten wurden am IPDS gesammelt. Aus den Daten konnte ein orthorhombischer Zellvorschlag mit den Gitterkonstanten  $a = 11,203(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 19,054(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,409(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 1368,45(4) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$  abgeleitet werden. An dieser Stelle fiel eine Verwandtschaft zur Zelle des Homologen (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> auf. Der Zusammenhang ist in Tabelle 5.4.1 aufgeführt. Während die  $b$  und  $c$ -Gitterkonstanten im Iodhomologen eine Entsprechung finden, wird die  $a$ -Gitterkonstante durch einen Faktor  $\sqrt{3}$  definiert.

Tabelle 5.4.1: Zusammenhang zwischen den Gitterparametern der hexagonalen Zelle von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> in  $P6_3cm$  und den Gitterparametern des orthorhombischen Strukturmodells für (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

Gitterkonstanten	(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	Faktor	(CuBr) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>
$a$	19,082(3) Å	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	11,203(1) Å
$b$	19,082(3) Å		19,054(1) Å
$c$	6,691(1) Å		6,409(1) Å

Aus den beobachteten Auslöschungen schien als einzig mögliche Raumgruppe  $P222_1$  in Frage zu kommen. In dieser Raumgruppe konnte jedoch kein befriedigendes Ergebnis, weder bei der Strukturlösung, noch bei den Verfeinerungen erhalten werden.

Aus pulverdiffraktometrischen Untersuchungen ließ sich eine monokline Metrik mit einem monoklinen  $\beta$ -Winkel nahe 90° ableiten. Als mögliche Raumgruppe kam  $P2_1$  (Nr. 4) mit den Gitterkonstanten  $a = 11,209(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,403(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 19,056(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,19(3)^\circ$ ,  $V = 1367,66(1) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$  in Frage. In dieser Raumgruppe konnte die Struktur gelöst und bis

auf Gütefaktoren von  $R1 = 0,0337$  ( $I > 4\sigma_I$ ),  $R1 = 0,0484$  für alle Reflexe und  $wR2 = 0,0716$  ( $I > 4\sigma_I$ ), bzw.  $wR2 = 0,0755$  für alle Reflexe verfeinert werden.

Tabelle 5.4.2: Zusammenhang zwischen den Gitterparametern der hexagonalen Zelle von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> in  $P6_3cm$  und den Gitterparametern des monoklinen Strukturmodells für (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

Gitterkonstanten	hexagonal	Faktor	monoklin
$a$	19,082(3) Å	$1/\sqrt{3}$	11,209(2) Å
$b$	19,082(3) Å		6,403(1) Å
$c$	6,691(1) Å		19,056(4) Å
$\beta$	90 °		90,19 °

Die  $b$ - und  $c$ -Gitterkonstanten werden im monoklinen Strukturvorschlag vertauscht, der Faktor  $\sqrt{3}$  bleibt für die  $a$ -Gitterkonstante erhalten.

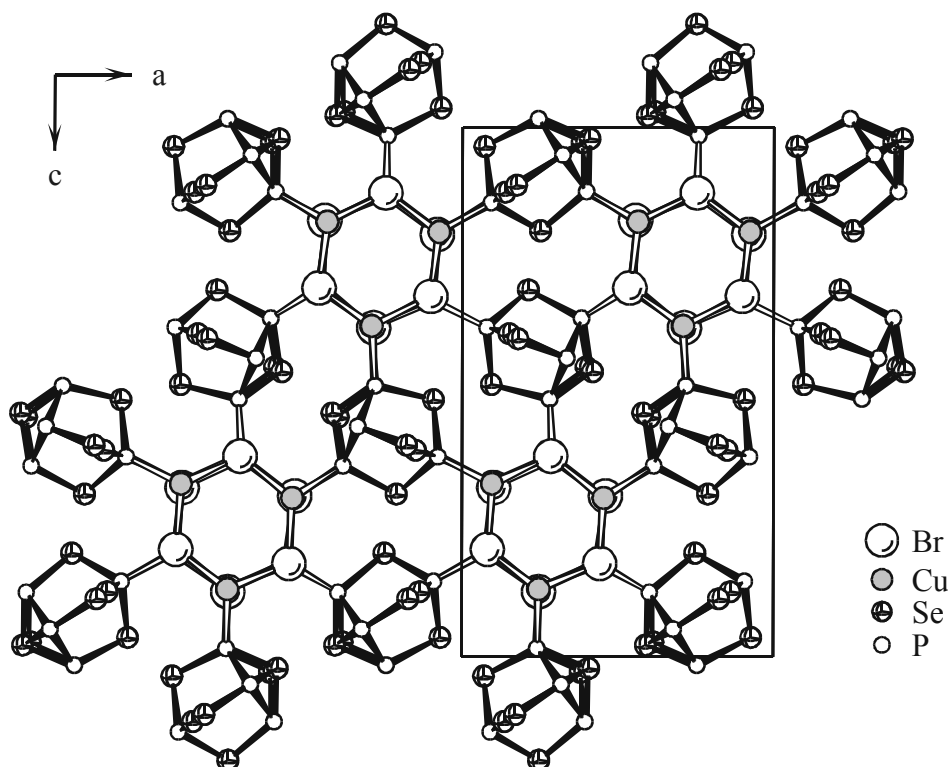


Abbildung 5.4.1: Monoklines (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> in der Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4) mit den oben angegebenen Gitterkonstanten. Die Adduktcomponenten, sprich die Säulen aus Kupferbromid und die  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Käfige sind in Analogie zu den Homologen (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Q<sub>4</sub> (Q = S/Se) vorhanden. Ungewöhnliche Selensplitlagen in den  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Käfigen lassen jedoch Zweifel an der Strukturlösung aufkommen.

Trotz akzeptabler Gütefaktoren ist das erhaltene Strukturmodell chemisch wenig sinnvoll. Es treten sowohl für Kupfer als auch für Selen Splitlagen und große, stark anisotrope Auslenkungsparameter auf (siehe Abbildung 5.4.2).

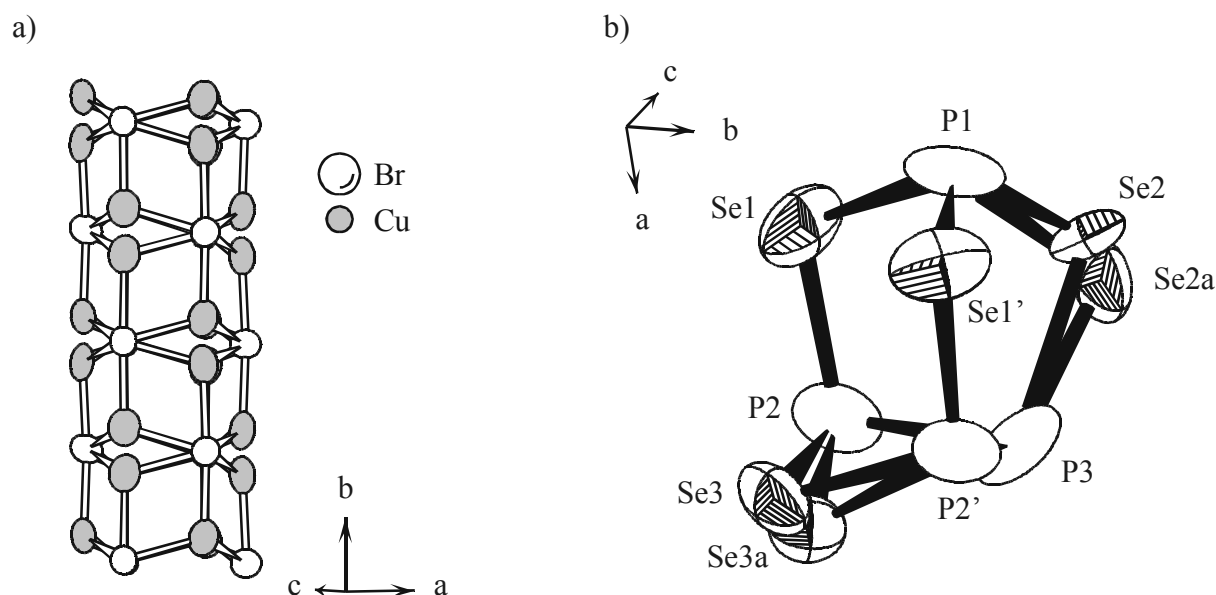


Abbildung 5.4.2: Beispiel einer Kupferbromidsäule und eines β-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Käfigs in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>, berechnet in der Raumgruppe  $P2_1$  mit den Gitterkonstanten  $a = 11,209(2)$  Å,  $b = 6,403(1)$  Å,  $c = 19,056(4)$  Å,  $\beta = 90,19(3)^\circ$ ,  $V = 1367,66(1)$  Å<sup>3</sup>. Die Schwingungsellipsoide beschreiben 90 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Größenverhältnis der beiden Bausteine zueinander ist nicht maßstabsgetreu. a) Säule aus CuBr mit Kupfersplitlagen. b) Käfigmolekül β-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> mit Selensplitlagen (Se2 und Se3) und außergewöhnlich großen Auslenkungsparametern für Phosphor und Selen ( $U_{iso} > 0,06$  Å<sup>2</sup>)

Aus pulverdiffraktometrischen Untersuchungen konnten schwache Überstrukturreflexe nachgewiesen werden. Durch eine Verdreifachung der  $a$ -Achse konnte ein chemisch sinnvolles Modell ohne Splitlagen und ohne stark anisotrope Auslenkungsparameter erhalten werden. Der Zusammenhang dieses Strukturmodells mit dem hexagonalen Modell von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> wird in Tabelle 5.4.3 wiedergegeben.

Tabelle 5.4.3: Zusammenhang zwischen den Gitterparametern der hexagonalen Zelle von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> in  $P6_3cm$  und den Gitterparametern des verdreifachten monoklinen Strukturmodells in  $P2_1$  für (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

Gitterkonstanten	(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	Faktor	(CuBr) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>
$a$	19,082(3) Å	$\sqrt{3}$	33,627(2) Å
$b$	19,082(3) Å		6,402(1) Å
$c$	6,691(1) Å		19,059(1) Å
$\beta$	90 °		90,19(1) °

Wie schon oben festgestellt hängen die hexagonale Zelle der Verbindung (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> und der monokline, bzw. der orthorhombische Strukturvorschlag für (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> kristallographisch zusammen. Durch die Änderung der Symmetrie erklärt sich der Tausch zwischen  $b$  und  $c$ . Die Gitterkonstanten  $a$  hängen über den Faktor  $1/\sqrt{3}$  zusammen. Die Länge der Gitterkonstanten  $a$  im monoklinen Vorschlag berechnet sich aus der Länge der Gitterkonstante  $a$  des hexagonalen Vorschlags über den Satz des Pythagoras. Die in Abbildung 5.4.3 eingezeichnete Hypotenuse hat die Länge  $2a$ , die Gegenkathete die Länge  $a$ .

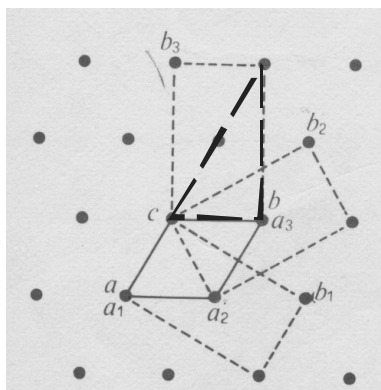


Abbildung 5.4.3: Projektion der primitiven hexagonalen Zelle mit  $a$ ,  $b$ ,  $c$  entlang  $[00\bar{1}]$ , sowie der drei C-zentrierten orthohexagonalen Zellen. Die Hypotenuse des zusätzlich eingezeichneten rechtwinkligen Dreiecks hat die Länge  $2a$ . Mit der Gegenkathete der Länge  $a$  ergibt sich für die Ankathete eine Länge von  $b = \sqrt{3} \cdot a$ . Abbildung aus <sup>118</sup>. Mit  $a_x$  und  $b_x$  ( $x = 1 - 3$ ) werden die Eckpunkte der neu definierten orthohexagonalen Zellen bezeichnet.

Die Länge der gesuchten Ankathete ermittelt sich daraus zu  $\sqrt{3} \cdot a$ . Entsprechend der Gitterkonstanten für den monoklinen Vorschlag kann man die Länge der gesuchten Ankathete zu  $\sqrt{3} \cdot c$  umrechnen. Es bleibt festzustellen, dass dem monoklinen Vorschlag ein orthohexagonaler Zellvorschlag zugrunde liegt.

(CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1$ . Die Gitterkonstanten betragen  $a = 33,627(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,402(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 19,059(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,19(1)^\circ$ ,  $V = 4103,2(3) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 12$ . Das mittels Shelx97 erhaltene Strukturmodell konnte bis auf Gütefaktoren von  $R = 0,0362$  und  $wR = 0,0701$  ( $I > 3\sigma_I$ ) unter Verwendung des Programmpaketes Jana 2000 <sup>120</sup> verfeinert werden.

Mit der Verdreifachung der  $a$ -Gitterkonstanten konnte ein chemisch sinnvolles Strukturmodell ohne ungewöhnliche Auslenkungsparameter und Splitpositionen erhalten werden, das die strukturellen Gegebenheiten in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> richtig widerspiegelt.



Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 5.4.4, die Lageparameter in Tabelle 15.3.1 im Anhang zusammengefasst.

Tabelle 5.4.4: Kristallographische Daten von (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> (Standardabweichungen in Klammern)

Verbindung	(CuBr) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>
Temperatur (K)	298
Molgewicht (g mol <sup>-1</sup> )	870,10
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0,05 x 0,2 x 0,04
Farbe	orange
Kristallsystem	monoklin
Kristallform	Nadel
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> (Nr.4)
Gitterkonstanten (Å)	<i>a</i> = 33,627(2) <i>b</i> = 6,402(3) <i>c</i> = 19,059(1)
Winkel (°)	<i>β</i> = 90,19(1)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	4103,2(3)
<i>Z</i>	12
$\rho_{\text{X-ray}}$ (g cm <sup>-1</sup> )	4,225
$\mu_{\text{X-ray}}$ (mm <sup>-1</sup> )	24,455
Diffraktometer	STOE IPDS I
Mo K $\alpha$	$\lambda$ = 0,71073 Å
Orientierter Graphit Monochromator	
$\varphi$ -Bereich (°)	$0 \leq \varphi \leq 235,2$
$\Delta\varphi$ (°)	0,7
Bildplattenabstand (mm)	65
Absorptionskorrektur	Numerisch
Kristallbeschreibung optimiert mit X-SHAPE <sup>41</sup>	20 Flächen
Gemessene Bildplatten	336
$\theta$ -Bereich (°)	$2,10 < \theta < 26,65$
<i>hkl</i> -Bereich	$-42 \leq h \leq 42$ $-8 \leq k \leq 8$ $-24 \leq l \leq 24$
Anzahl gemessener Reflexe	41564
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0806
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	17174
Anzahl Parameter	756
Programm	JANA 2000 <sup>120</sup>
<i>R</i> <sup>1)</sup> ( <i>I</i> > 3 $\sigma$ <i>I</i> ); <i>R</i> (alle Refl.)	0,0362; 0,0769
<i>wR</i> <sup>2)</sup> ( <i>I</i> > 3 $\sigma$ <i>I</i> ); <i>wR</i> (alle Refl.)	0,0701; 0,0786
GooF <sup>3)</sup>	1,03
Restelektronendichte	
Max. (e Å <sup>-3</sup> )	+ 2,70
Min. (e Å <sup>-3</sup> )	- 1,37

1) 2) 3) siehe Kapitel 15.8

### 5.4.3. Strukturbeschreibung

(CuBr)<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> ist aus Kupferbromidsäulen und β-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Käfigen aufgebaut. Die β-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Moleküle und die hexagonalen Kupferbromidsäulen werden entlang [010] in einer Art dichten Stabpackung angeordnet. Die Projektion auf (010) zeigt auf den ersten Blick das vertraute Bild der höheren homologen Verbindungen von Kupferhalogenidsäulen, die von β-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Käfigen umgeben sind. Betrachtet man die Strukturprojektionen näher, fällt auf, dass die Koordination der Käfige an die Säulen nicht mehr dem gleichen Muster folgt.

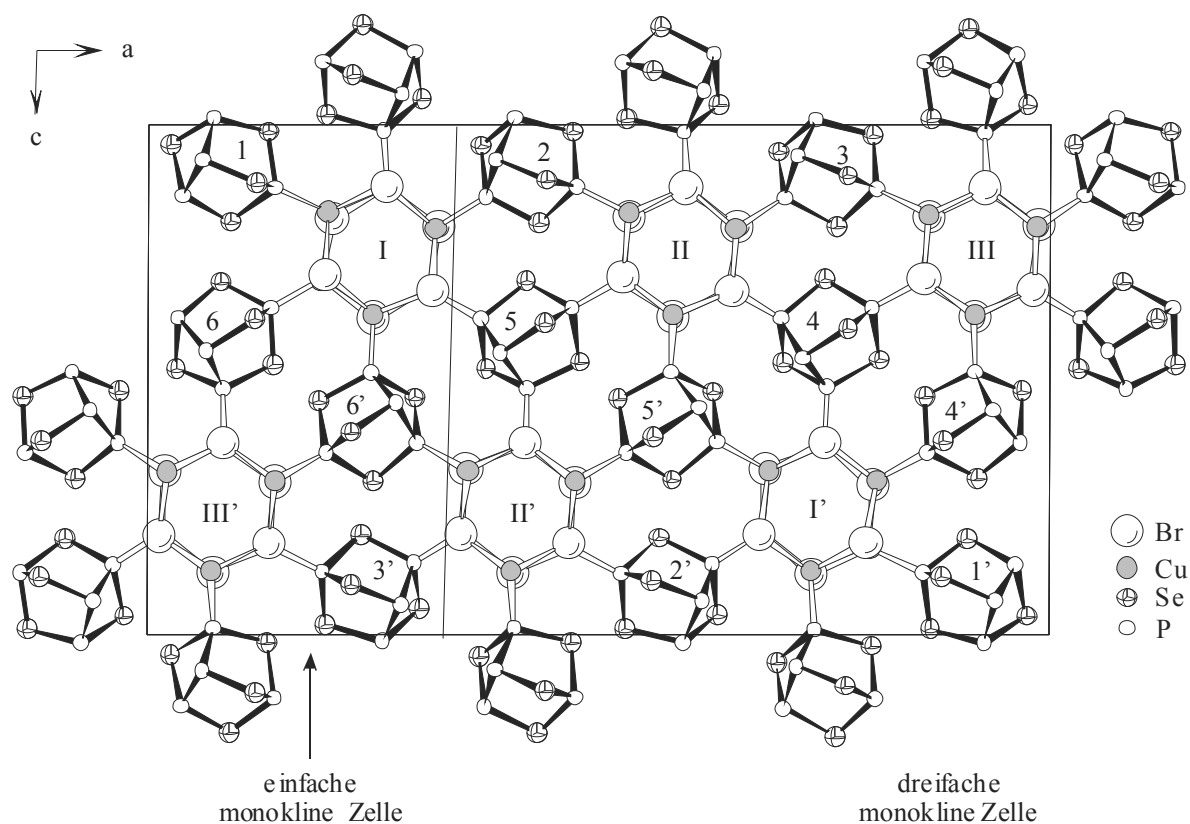


Abbildung 5.4.4: Monoklines (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> mit Verdreifachung der Gitterkonstante in [100] gegenüber der anfangs postulierten, durch die gestrichelte Linie angedeuteten 'kleinen' Zelle. Die Säulen aus Kupferbromid werden durch β-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Käfige separiert. Die β-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Käfige sind durch schwarze Verbindungslinien hervorgehoben.

Zur klaren Beschreibung der Koordinationsverhältnisse ist eine systematische Nummerierung zur eindeutigen Beschreibung der Bausteine nötig. Die Käfige und Säulen werden in der Elementarzelle von links nach rechts mit fortlaufenden Ziffern nummeriert, die direkt auf die Bezeichnung der Atomsorte folgen. Daran schließt sich die Nummer der einzelnen kristallographisch unterscheidbaren Atome an. In den Säulen werden zunächst die Atome

einer Sorte am Rand der Elementarzelle im Uhrzeigersinn, für Kupfer beginnend bei zehn Uhr, für Brom beginnend bei zwölf Uhr, mit den Nummern eins bis drei bezeichnet und in der darunter liegenden Schicht das im Uhrzeigersinn nächste Atom mit vier bezeichnet. Die im Uhrzeigersinn folgenden Atome erhalten die fortlaufenden Nummern fünf und sechs.

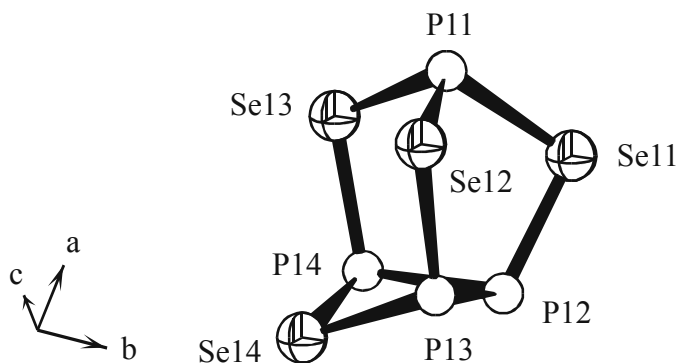


Abbildung 5.4.5: Nummerierung der Käfigatome in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. Die erste Ziffer beschreibt die Nummer des Käfigs und seine Lage in der Elementarzelle, die zweite definiert das entsprechende Atom.

In Bezug auf die Koordination an die Säulen, werden die Käfige im Uhrzeigersinn nummeriert, beginnend bei zehn Uhr mit dem oberen der beiden über das apicale Phosphor koordinierenden Käfige.

Die Nummerierung des Käfigs wird am einfachsten Abbildung 5.4.4 entnommen. Der in Abbildung 5.4.5 gezeigte Käfig ist Käfig 1 der Elementarzelle. Entsprechend ist die erste Ziffer der Atombezeichnung eine 1.

Insgesamt sechs kristallographisch unterschiedliche Stapel aus  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Käfigen werden gemäß Abbildung 5.4.4 angeordnet. Die Elementarzelle von (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> enthält zwölf Käfigmoleküle, von denen jedoch nur sechs symmetrieunabhängig sind.

Durch den Einbau in die Kupferbromid-Matrix werden die Käfige - ausgehend von der idealen C<sub>s</sub>-Symmetrie - verzerrt zu C<sub>1</sub>. Die Dehnung bzw. Stauchung der Käfigmoleküle wird bedingt durch die Verkippung der Käfige zwischen den CuBr -Säulen.

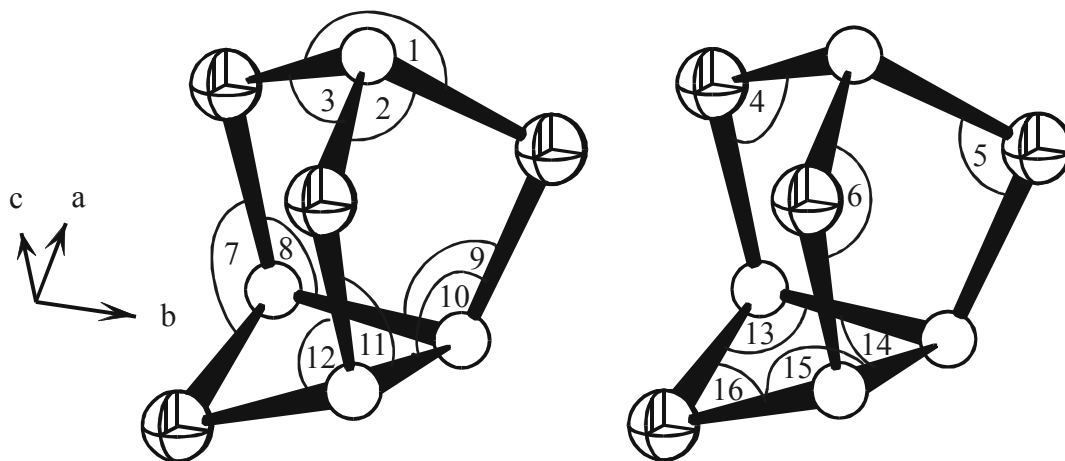


Abbildung 5.4.6: Nummerierungsschema in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. Im Uhrzeigersinn am apicalen Phosphor mit den ersten drei Winkeln beginnend werden die Winkel fortlaufend nummeriert.

Die Abweichungen von der idealen Geometrie der einzelnen Käfige sind klein. Zur Systematisierung wurden die entsprechenden Winkel der  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Käfige gemäß Abbildung 5.4.6 durchnummeriert und in

Tabelle 5.4.5 zusammengefasst.

Tabelle 5.4.5: Winkel in den Käfigmolekülen von (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.  $\Delta^\circ$  beschreibt die maximalen Winkelunterschiede in den Käfigen ( $\angle_{\max} - \angle_{\min}$ )

Winkel	Käfig 1	Käfig 2	Käfig 3	Käfig 4	Käfig 5	Käfig 6	$\Delta^\circ$
1	100,0(2)	100,9(2)	101,6(2)	100,5 (2)	101,4 (2)	101,3(2)	1,6
2	101,1(2)	101,0(2)	100,8(2)	101,1(2)	100,8(2)	101,3(2)	0,5
3	108,3(2)	108,3(2)	107,5(2)	107,9(2)	107,9(2)	107,6 (2)	0,8
4	101,2(1)	100,8(1)	100,7(1)	101,2(1)	100,4(1)	100,8(1)	0,8
5	96,1(1)	96,1(1)	96,1(1)	96,4(1)	96,0(1)	96,1(1)	0,4
6	101,3(1)	100,9(1)	101,5(1)	100,9(1)	101,1(1)	100,4(1)	1,1
7	106,9(2)	108,8(1)	107,6(2)	106,8(2)	106,7(2)	108,4(2)	2,1
8	106,0(2)	105,8(2)	106,2(2)	105,8(2)	106,7(2)	105,7(2)	1,0
9	103,7(2)	104,6(2)	103,6(2)	104,0(2)	103,3(2)	105,1(2)	1,8
10	104,8(2)	103,2(2)	105,1(2)	104,3(2)	105,2(2)	103,3(2)	2,0
11	105,9(2)	106,4(2)	105,1(2)	106,2(2)	105,5(2)	106,7(2)	1,6
12	107,2(2)	106,4(2)	108,9(2)	107,4(2)	109,4(2)	107,7(2)	3,0
13	86,5(2)	85,9(2)	85,9(2)	86,8(2)	86,2(2)	85,9(2)	1,0
14	89,6(2)	90,0(2)	89,8(2)	89,1(2)	89,7(2)	89,6(2)	1,0
15	86,6(2)	85,9(2)	85,8(2)	87,0(2)	86,1(2)	86,2(2)	1,2
16	87,3(1)	87,6(1)	87,5(1)	87,1(1)	87,2(1)	87,2(1)	0,5
Sen4- Pn2-Sen1	127,57(15)	127,75(15)	128,81(16)	127,26(14)	128,42(15)	128,34(14)	1,55

Die Winkel 1 und 2 im Käfig 1 sind mit 100,0(2)° und 101,1(2)° recht unterschiedlich, die anderen Käfige zeigen keine so große Abweichung. Dies verdeutlicht die geringfügige Ab-

weichung von der  $C_s$ -Symmetrie und den Verlust der Spiegelebene. In Tabelle 5.4.6 wird ersichtlich, dass die Winkeländerungen in den Käfigen bis zu 3,0 Grad betragen. Diese Unterschiede in den Käfigen setzen sich in einer unterschiedlichen Verkippen der Käfige zwischen den Säulen fort. Dieser Punkt wird im Folgenden noch näher beleuchtet. Die maximale Änderung in den Winkeln 7 und 12 gegenüber den geringen Änderungen der übrigen Winkel verdeutlicht eine gewisse Flexibilität der  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Käfige in Bezug auf das in den basalen P<sub>3</sub>-Ring eingeschobene Selen.

Ein wesentlicher Unterschied zu den Iodhomologen ist die Orientierung der einzelnen Käfige zueinander. Es resultieren Torsionswinkel zwischen benachbarten Käfigmolekülen, die sich signifikant von den Winkeln in den Iodhomologen unterscheiden. Aus diesem Grund wird dieser Sachverhalt eingehender beleuchtet. Die folgende Abbildung illustriert die ausgesuchten Torsionswinkel, die einer eingehenden Betrachtung unterzogen werden. Die Winkel wurden unter dem Gesichtspunkt ausgewählt, dass sowohl apicale P-Atome samt der Bindungsnachbarn, als auch basale P-Atome und Nachbarn in die Betrachtungen eingeschlossen werden. Dies soll die unterschiedliche Torsion der Käfige gegeneinander verdeutlichen.

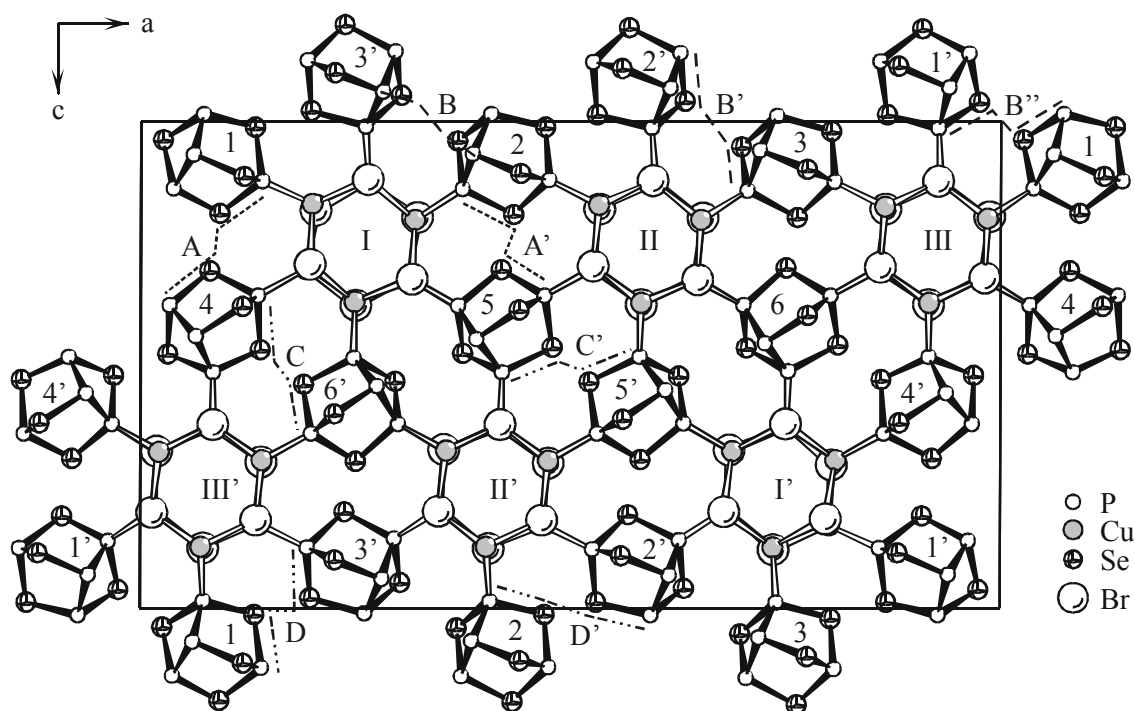


Abbildung 5.4.7: Die gestrichelten Linien verdeutlichen neun mögliche Torsionswinkel zwischen den Käfigen. Fixpunkte zur Auswahl der Winkel sind die basalen und apicalen P-Atome der Moleküle. A und A' beschreiben die Torsionswinkel zwischen den gleichsinnig ausgerichteten Käfigen, B, B' und B'' beschreiben die Torsionswinkel zwischen gegensinnig ausgerichteten, hintereinander angeordneten Käfigen und C und C', bzw. D und D' beschreiben die Torsionswinkel der gegensinnig nebeneinander ausgerichteten Käfige. Die Aus-

richtung der Käfige definiert sich an der Stellung einer imaginären Achse durch den apicalen Phosphor und den jeweiligen Molekülschwerpunkt.

Betrachtet man die Orientierung der Käfige relativ zueinander, sind drei verschiedene Möglichkeiten realisiert (Abbildung 5.4.7). Die Käfige können gleichsinnig ausgerichtet, bzw. entgegengesetzt ausgerichtet nebeneinander liegen, oder mit der Rückseite zueinander zeigen. Die Käfigpaare 1 und 4, 2 und 5 und 3 und 6 sind über die Selenatome *Sen3* (Käfig 1, 2, 3) und *Sen2* (Käfige 4, 5, 6) gleichsinnig benachbart. In Abbildung 5.4.7 ist diese Anordnung mit A und A' bezeichnet.

Zwischen den beiden Kupferbromid-Säulenreihen I, II, III und I', II', III' weisen die Käfige mit dem basalen P<sub>3</sub>-Ring, bzw. mit dem in den Ring eingeschobenen Selen aufeinander zu, was mit C und C' bezeichnet wird. Über die Elementarzellengrenzen hinaus zeigen auch die Käfige 2 und 3', 3 und 2', sowie 1 und 1' und 4 und 4' mit dem basalen P<sub>3</sub>-Ring zueinander. In Abbildung 5.4.7 wird diese Anordnung mit B und B' bezeichnet. Die Torsionen der benachbarten Käfige 1 und 3' bzw. 1' und 3, sowie 2 und 2' werden mit D und D' bezeichnet.

In der Projektion auf (010) scheinbar benachbarte Käfige liegen versetzt zueinander vor. Die Ausrichtung der Käfige gegenüber den Kupferbromid-Säulen verhindert ein genaues Aufeinanderzeigen zum Beispiel der *Sen4* Atome zweier Käfige (B, B'). Bei einer vollständig symmetrischen Anordnung der Käfigmoleküle sollte der Torsionswinkel zwischen zwei benachbarten Käfigen gleich Null sein. Die kürzesten Abstände zweier nebeneinander liegender Käfige, welche an die gleiche Säule koordinieren, zeigen verschieden große Abstände voneinander und unterscheiden sich in ihrer Verkipfung zueinander. Die Daten der betrachteten Torsionswinkel sind in den Tabellen 15.3.9 und 15.3.10 zusammengefasst.

Die Analyse der Ergebnisse zeigen die Variabilität in der Anordnung der Käfige relativ zur Matrix, die sich in zwei Freiheitsgraden, dem Käfigabstand und der Verkipfung zueinander äußern. Je näher die Käfige kommen, umso stärker verkippen sie gegeneinander.

Die Kupferbromid-Teilstruktur besteht aus Stapeln von sesselförmigen Sechsringen entlang [010], in denen Brom und Kupfer sowohl in (010), als auch entlang [010] alternieren. Die Anordnung von Brom und Kupfer in den Säulen entspricht einem Ausschnitt aus der Wurtzit Struktur.

Durch die 2<sub>1</sub> Schraubenachse der zugrunde gelegten Raumgruppe lassen sich die sechs Säulen innerhalb der Elementarzelle in drei kristallographisch unterschiedliche Säulen einteilen.

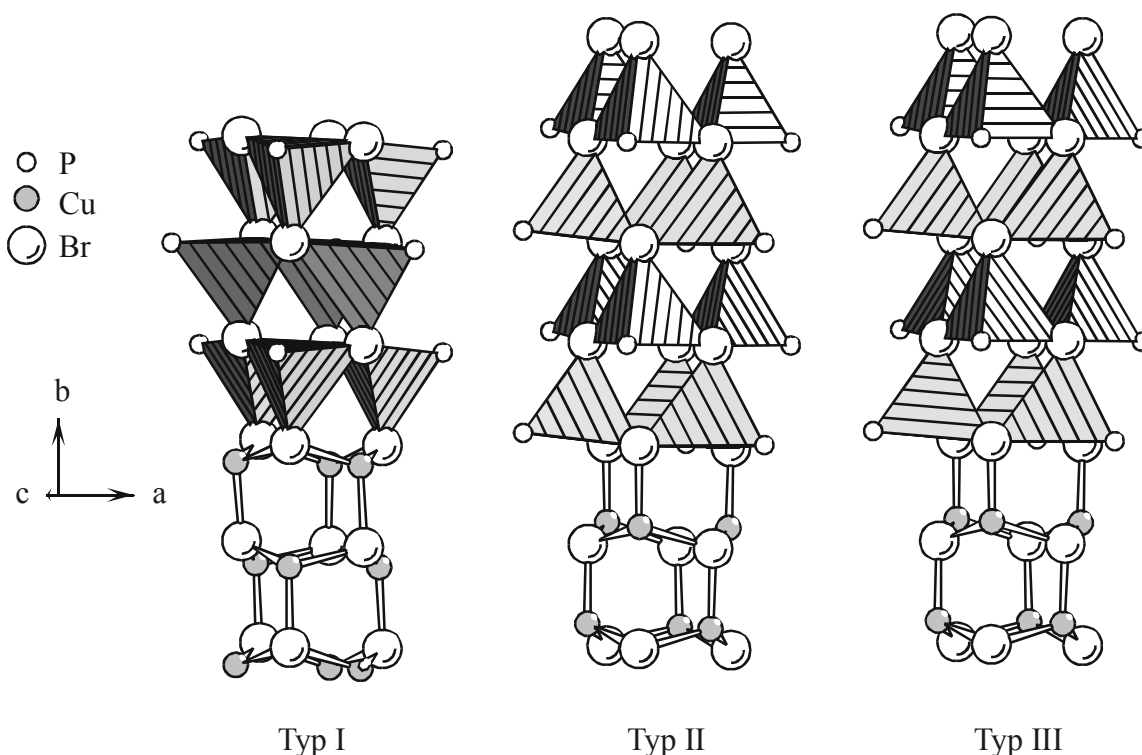


Abbildung 5.4.8: Strukturausschnitt der Kupferbromid-Teilstruktur von (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. [CuPBr<sub>3</sub>]-Tetraeder, gebildet aus Kupfer und Brom der Säulen und Phosphor der Käfige sind eingezeichnet. Beide möglichen Konformere (Sessel und Wanne analog zu Cyclohexan) der Kupferbromid-Sechsringe liegen in den Kupferbromidsäulen vor. Die Tetraeder sind in den Typ I-Säulen in  $[0\bar{1}0]$ , und in den Typ II bzw. Typ III-Säulen in  $[010]$  gegensinnig orientiert.

Die drei Säulen unterscheiden sich in der Konformation der Sechsringe in Richtung der *b*-Achse. Während Brom in allen Säulen auf einer Höhe bezüglich der *ac*-Ebene liegt, ist Kupfer in den Typ II- und Typ III-Säulen gegenüber den Typ I-Säulen in der Lage versetzt (Abbildung 5.4.8). Definiert man [CuPBr<sub>3</sub>]-Tetraeder (Abbildung 5.4.8) und die Br<sub>2</sub>P-Fläche mit zwei Brompositionen eines sesselförmigen Sechsrings als Grundfläche des Tetraeders, so zeigt die verbleibende Ecke dieser Tetraeder bei den Typ I-Säulen in  $[0\bar{1}0]$  und bei den Typ II- und Typ III-Säulen in  $[010]$ . Während sich die Typ I-Säulen von den Typ II- und Typ III-Säulen durch die Konformation der Cu<sub>3</sub>Br<sub>3</sub> Sechsringe unterscheidet, ist der Unterschied zwischen der Typ II- und Typ III-Säule weniger offensichtlich.

Zwischen den Säulen liegt eine Höhenverschiebung der Bromatome entlang  $[010]$  vor. Der Versatz zwischen den Säulen I und II beträgt 0,042 Å, die Verschiebung zwischen den Säulen II und III ist mit 0,253 Å die größte. Zwischen diesen beiden Abständen liegt der Höhenunterschied der Säulen III und I mit 0,111 Å.

Zusätzlich zu diesem Versatz in  $[010]$  sind die Säulen relativ zu den Zellachsen leicht verdreht. Dies wird in Abbildung 5.4.10 deutlich, wo die *c*-Achse und eine Achse der hexagonalen CuBr-Säulen nicht parallel zueinander ausgerichtet sind.

Im Folgenden wird die Verknüpfung der Teilstrukturen diskutiert. Zur Systematisierung der Betrachtungen werden die fortlaufenden Nummern der Käfige mit  $n$  und die Säulen mit  $v$  bezeichnet.

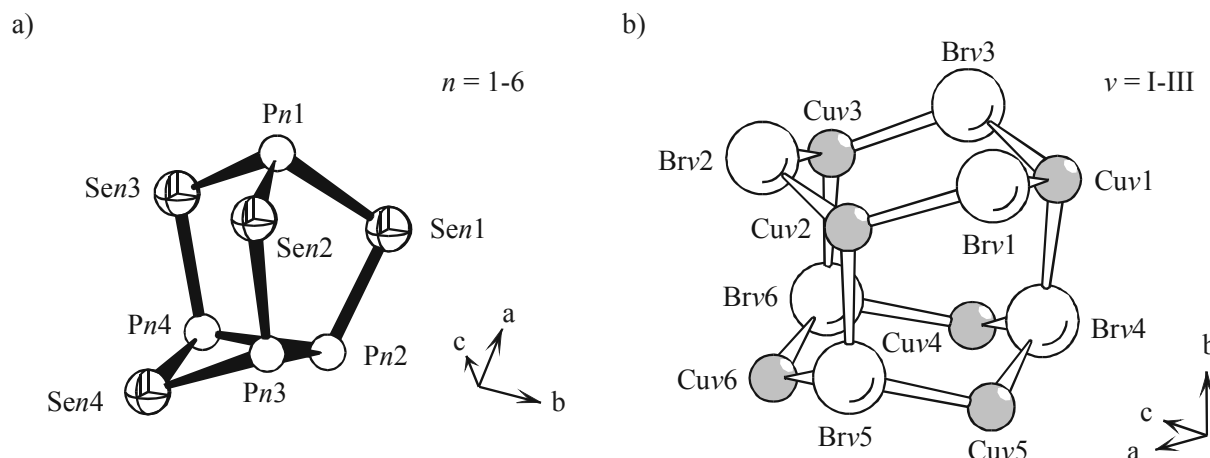


Abbildung 5.4.9:  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Käfigmolekül und Ausschnitt aus den Kupferbromid-Säulen von (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. a) In der Elementarzelle liegen sechs unterschiedliche Käfige vor, die fortlaufend von  $n = 1$  bis 6 durchnummeriert werden. Bei der Bezeichnung der Atome repräsentiert die erste Ziffer, bzw. der Buchstabe  $n$  den Käfig und die zweite Ziffer die fortlaufende Atomnummer im Käfig. b) Die Nummerierung der kristallographisch unterschiedlichen Atome in den Säulen wird in analoger Weise durchgeführt, wobei  $v$  die Säulentypnummer I, II bzw. III repräsentiert.

An jede Kupferbromid-Säule koordinieren in der  $ac$ -Ebene sechs Käfigmoleküle. Je drei unterschiedliche Koordinationsstellen werden von jedem  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Käfig bereitgestellt, zum einen das apicale und zum anderen die basalen Phosphoratome.

Zwei dieser Käfigmoleküle sind über den apicalen Phosphor, die restlichen vier Käfige über Phosphor des basalen P<sub>3</sub>-Rings koordiniert, und zwar je zur Hälfte durch Pn3 und Pn4. Bei der Projektion der Elementarzelle entlang der  $b$ -Achse wird deutlich, dass z. B. die Käfige 1 und 4 apical und 2, 3, 5 und 6 mit einem basalen P-Atom an z. B. Säule I koordinieren (vgl. Abbildung 5.4.10). Dem Uhrzeigersinn folgend hat der nächste Käfig innerhalb der Elementarzelle die Nummer 2, der an Säule I mit dem basalen Phosphor Pn4 koordiniert. An Säule II jedoch koordiniert er mit dem apicalen Phosphor. Entlang [001] wird Käfig 2 von Käfig 5 benachbart. Käfig 5 koordiniert an Säule I mit einem basalen P, Pn3. Entsprechend koordiniert er mit dem apicalen Phosphor an Säule II.

Zur Verdeutlichung dieses Koordinationsmusters sind in Abbildung 5.4.10 die  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Moleküle als offene große Kreise stilisiert dargestellt. Die Koordination über den apicalen Phosphor wird mit einem ausgefüllten kleinen Kreis und die basale Koordination mit einem nicht ausgefüllten kleinen Kreis berücksichtigt. Somit resultiert ein 4+2 Koordinationsmuster für jede Säule in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.



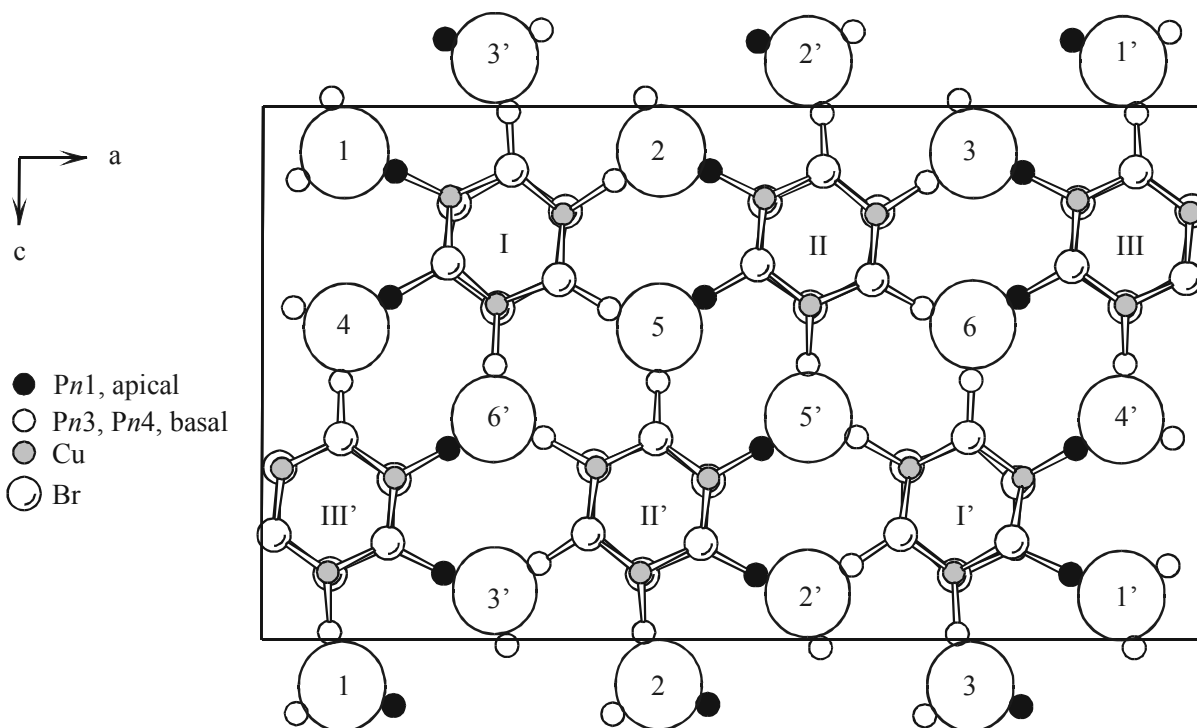


Abbildung 5.4.10: Reduzierung der  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Käfige in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> auf die drei koordinierenden Phosphoratome, symbolisiert durch kleine Kreise. Mittels der unterschiedlichen Färbung des Phosphors ist die resultierende 4+2 Koordination für jede Kupferbromid-Säule offensichtlich. In den Säulen I und I' lässt sich die Rotation der sesselförmigen Sechsringe gegeneinander sowie die Verdrehung der Säulen gegen die Zellachsen erkennen.

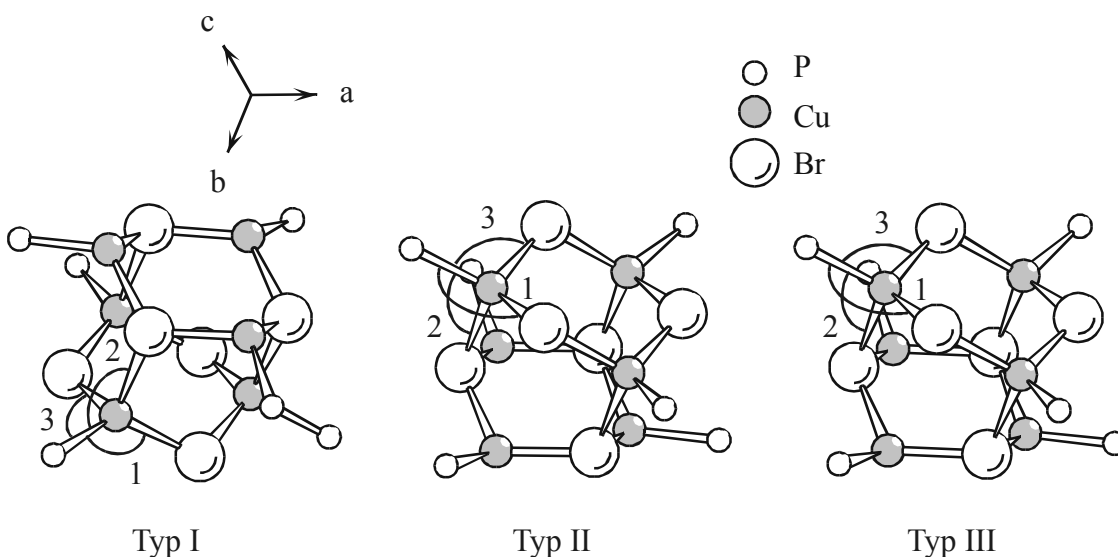


Abbildung 5.4.11: Ausschnitt aus der Kupferbromid-Teilstruktur von (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> einschließlich der Koordination des Kupfers zum nächsten Phosphor. In jeder Säule ist die Nummerierung der Winkel von Kupfer zu den Bindungspartnern der [CuPBr<sub>3</sub>]-Tetraeder angegeben.

Eine ideale tetraedrische Umgebung des Kupfers würde Winkel von 109,47 ° erwarten lassen. Die Auslenkung der Atome aus den idealen Positionen lässt sich somit durch die Abweichung vom idealen Tetraederwinkel klassifizieren. Die drei in Frage kommenden Winkel sind in Abbildung 5.4.11 für jede der drei Säulen gekennzeichnet.

Tabelle 5.4.6: Winkel innerhalb der [CuPBr<sub>3</sub>]-Tetraeder in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> der Typ I-Säule gemäß Abbildung 5.4.11. Die mit Stern markierten Käfige koordinieren mit dem apicalen Phosphor.

Käfige	Säule I		
	Winkel 1	Winkel 2	Winkel 3
Käfig 1 (oben)*	125,13(12)	109,42(13)	106,66(12)
Käfig 2 (oben)	121,01(12)	96,67(13)	103,22(11)
Käfig 3 (unten)	123,72(12)	99,37(12)	108,98(11)
Käfig 4 (unten)*	120,77(13)	109,58(13)	110,25(12)
Käfig 5 (unten)	117,04(12)	98,16(13)	107,91(12)
Käfig 6 (oben)	121,27(11)	96,70(13)	109,44(11)
Durchschnitt	121,45	101,65	107,74

Die Werte für die Säulen Typ II und Typ III sind im Anhang in den Tabellen 15.3.11 und 15.3.12 aufgelistet.

Tendenziell stellt sich heraus, dass Winkel 1 jeweils die größte Abweichung nach oben vom Tetraederwinkel zeigt. Für Winkel 1 werden die durchschnittlichen Werte von Säule I zu III kleiner (121,45° (I), 119,36° (II), 117,77° (III)). Winkel 3 ist etwas kleiner als der Tetraederwinkel, bleibt jedoch für alle drei Säulentypen mit 107,74° (I), 106,44° (II), 107,08 ° (III) annähernd gleich. Winkel 2 zeigt die größte Abweichung nach unten, wobei die Werte von Säule I zu Säule III ansteigen (101,65° (I), 103,52° (II), 104,38° (III)). Winkel 1 der Typ I-Säule zeigt mit durchschnittlich 121,45° die höchste Abweichung, entsprechend weist Winkel 2 der Typ I-Säule mit durchschnittlich 101,65° die niedrigste Abweichung auf. Die signifikanten Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel spiegelt die Variabilität der Kupferbromidmatrix wieder.

## 5.5. Vergleichende Diskussion

Kupfer(I)-halogenide lassen sich zur Stabilisierung von neutralen und geladenen Molekülen und Polymeren heranziehen.<sup>5</sup> Um zu klären, ob die Betrachtung des Kupfer(I)-halogenids als einer Art Matrix zutrifft, ist zu bestimmen, ob es in der Lage ist, sich den Bedürfnissen des Moleküls anzupassen ohne die stabilisierende Wirkung zu verlieren. Allerdings stellt sich die Frage, ob einzig Kupfer(I)-halogenid sich anpasst, oder ob auch die eingebetteten Moleküle Kompromisse eingehen und ihre Konfiguration zu Gunsten der Stabilisierung modifizieren müssen.

Die einzelnen Komponenten der Adduktverbindungen sind in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben worden. Im Folgenden werden die Gemeinsamkeiten und Unterschiede näher betrachtet.

Im ersten Teilabschnitt werden die beiden Kupferiodidverbindungen verglichen, um die Unterschiede in der Struktur beim Einbau von Schwefel bzw. Selen näher zu beleuchten. Danach wird die Kupferbromidverbindung diskutiert, um Unterschiede beim Halogenaustausch herauszuarbeiten.

### 5.5.1. Einflüsse des Chalkogenaustausches in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Q<sub>4</sub> (Q = S, Se) auf die β-P<sub>4</sub>Q<sub>4</sub> Käfige

Die β-P<sub>4</sub>Q<sub>4</sub> Käfige (Q = S, Se) weisen im gasförmigen Zustand C<sub>s</sub>-Symmetrie auf. Wie in Kapitel 5.2.4 herausgearbeitet, behält der β-P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> Käfig im Kristallverband diese Symmetrie bei. Wird jedoch der β-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Käfig mit Kupferhalogeniden umgesetzt, resultiert eine Symmetrierniedrigung bis hin zu C<sub>1</sub>. Abbildung 5.5.1 verdeutlicht die analoge Koordination der β-P<sub>4</sub>Q<sub>4</sub> Käfige (Q = S, Se) in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Q<sub>4</sub>.

Unter Anwendung einer erfolgreich zur Strukturvorhersage an Tetraederverbindungen angewendeten Methode<sup>121</sup> der Bestimmung von Tetraedervolumina schiefwinkliger Tetraeder werden die Volumina zweier Tetraeder in den Käfigen berechnet. Auf Basis dieser Tetraeder kann der Platzbedarf (P<sub>4</sub>-Tetraeder) des gesamten β-P<sub>4</sub>Q<sub>4</sub> Moleküls, sowie die Spannweite im Bereich des apicalen Phosphors abgeschätzt werden. Sie sind in Abbildung 5.5.1 dargestellt.

In a) wurde in das  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> Käfigmolekül mit grauen durchbrochenen Linien die Grundfläche des [PS<sub>3</sub>]-Tetraeders eingezeichnet.

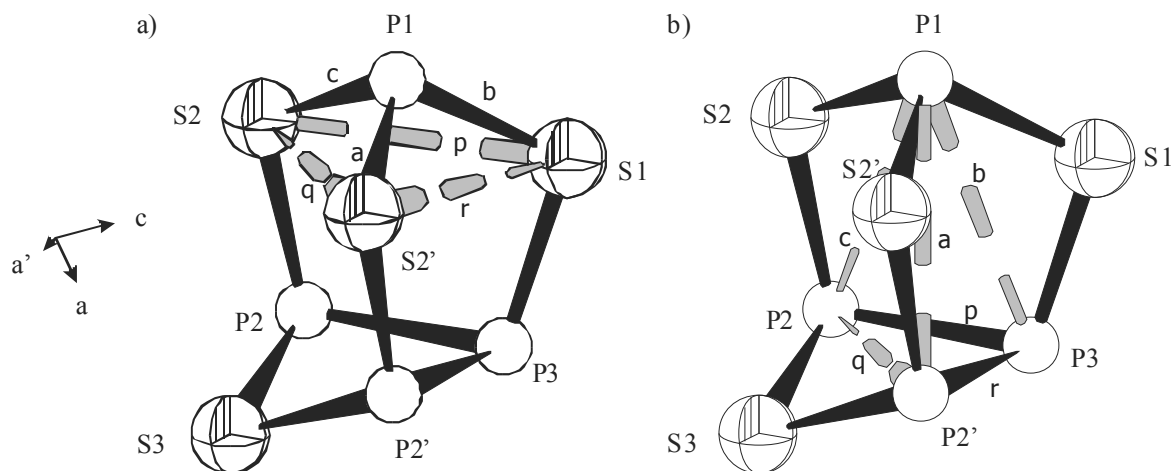


Abbildung 5.5.1: Zur Abschätzung des Umfanges ([PQ<sub>3</sub>]-Tetraeder) und des Platzbedarfs des gesamten Moleküls ([P<sub>4</sub>]-Tetraeder) herangezogene Polyeder graue durchbrochene Linien) des  $\beta$ -P<sub>4</sub>Q<sub>4</sub> Moleküls.

Die drei Tetraederkanten werden jeweils mit a, b und c bezeichnet und die drei Kanten der Grundfläche mit p, q und r.

Berechnet werden die Tetraeder mit der Matrix zur Volumenberechnung von schiefwinkligen Tetraedern, die unten angegeben ist, und dem Programm MAPLE<sup>122</sup>

$$V = \frac{1}{288} \begin{vmatrix} 0 & r^2 & q^2 & a^2 & 1 \\ r^2 & 0 & p^2 & b^2 & 1 \\ q^2 & p^2 & 0 & c^2 & 1 \\ a^2 & b^2 & c^2 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} \quad (5.5.1)$$

Tabelle 5.5.1: [PQ<sub>3</sub>]- und [P<sub>4</sub>]-Tetraeder in den Verbindungen (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> und (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

	(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	Differenz S/Se $\Delta$ / Å <sup>3</sup>
[PQ <sub>3</sub> ]-Tetraeder / Å <sup>3</sup>	1,322	1,723	0,41
[P <sub>4</sub> ]-Tetraeder / Å <sup>3</sup>	2,449	2,593	0,14

Die zur Berechnung der Volumina benötigten Kantenlängen sind in Tabellen 15.3.10 und 15.3.11 in Kapitel 15.2 im Anhang zusammengefasst.

Die relative große Differenz von  $\Delta = 0,41$  Å<sup>3</sup> zwischen den [PQ<sub>3</sub>]-Tetraedern der Verbindungen (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> und (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> erklärt sich mit dem Austausch des Chalkogens von Schwefel

zu Selen. Die Differenz zwischen den [P<sub>4</sub>]-Tetraedern ist mit  $\Delta = 0,1435 \text{ \AA}^3$  nicht derart groß, allerdings immer noch signifikant.

Blachnik et al.<sup>100</sup> berichteten über die Darstellung und Eigenschaften von  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4(\text{NbCl}_5)_2$  und  $\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NbCl}_5)$ . Die Schwefelverbindung enthält einen  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$  Käfig entsprechend dem in  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$ , während bei der Selenverbindung statt des  $\beta\text{-P}_4\text{Se}_4$  Käfigs ein  $\text{P}_4\text{Se}_3$  Käfig nachgewiesen wurde. Führt man bei diesen Verbindungen, in analoger Weise zu den Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Addukten, eine Analyse der Tetraedervolumina durch, lassen sich Vergleiche der Molekylvolumina ziehen und der Einfluss der koordinierenden Matrix abschätzen. Ein Vergleich mit den Tetraedern der Käfige in  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4(\text{NbCl}_5)_2$  und  $\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NbCl}_5)$  scheint deshalb recht interessant, auch im Hinblick auf mögliche Änderungen zwischen dem  $\beta\text{-P}_4\text{Se}_4$  Käfig in  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$  und dem  $\text{P}_4\text{Se}_3$  Käfig in  $\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NbCl}_5)$ , die in der unterschiedlichen Koordination zur Matrix begründet liegen.

Tabelle 5.5.2: [PQ<sub>3</sub>]- und [P<sub>4</sub>]-Tetraeder in  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$  und  $(\text{CuI})$ , sowie in den von Blachnik<sup>100</sup> dargestellten Käfigen in  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4(\text{NbCl}_5)_2$  und  $\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NbCl}_5)$ .

	[PQ <sub>3</sub> ]-Tetraeder / $\text{\AA}^3$	[P <sub>4</sub> ]-Tetraeder / $\text{\AA}^3$
$(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$	1,3221	2,4494
$\beta\text{-P}_4\text{S}_4(\text{NbCl}_5)_2$	1,4901	2,4428
$(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$	1,7225	2,5929
$\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NbCl}_5)$ , Käfig 1	1,8025	2,2418
$\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NbCl}_5)$ , Käfig 2	1,7957	2,2499
Mittelwert aus $\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NbCl}_5)$	1,7991	2,2459

Die Volumina der [PQ<sub>3</sub>]-Tetraeder von  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$ , maßgeblich für die Spannweite des Moleküls im Bereich des apicalen Phosphors, (aufgeführt in Tabelle 5.5.2) sind bei  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4(\text{NbCl}_5)_2$  etwas größer als im Falle von  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$ . Ein ähnlicher Trend ist bei den entsprechenden Volumina der Selenverbindungen zu erkennen. Der Platzbedarf sowohl des  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$  Käfigs als auch des  $\text{P}_4\text{Se}_3$  Käfigs ist somit bei  $\text{NbCl}_5$  koordinierten Molekülen größer als bei Kupferiodid. Dieser Trend geht einher mit der Lewisacidität der koordinierenden Spezies.

Die [P<sub>4</sub>]-Tetraeder der Schwefelverbindungen sind annähernd gleich groß. Die Unterschiede der [P<sub>4</sub>]-Tetraedervolumina von  $\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NbCl}_5)$  im Vergleich zu  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$  erklären sich durch den Einschub des Selenatoms in den basalen P<sub>3</sub>-Ring bei  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$ . Die homonuklearen Bindungen zwischen den basalen Phosphoratomen sind gleich lang.

Tabelle 5.5.3: Vergleich der Bindungsabstände in den basalen P<sub>3</sub>-Ringen der Phosphor-chalkogenmoleküle von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> und P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>(NbCl<sub>5</sub>). Der Einschub eines Se in den Ring bei (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> verlängert den P-P-Abstand um 1 Å.

<i>d</i> (P-P)	(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	P <sub>4</sub> Se <sub>3</sub> (NbCl <sub>5</sub> )	Differenz
P2-P4	2,239(4) Å	2,198(2) Å	0,041 Å
P3-P4	2,258(4) Å	2,208(4) Å	0,050 Å
P2-P3	3,170(4) Å	2,238(8) Å	0,932 Å

### 5.5.2. Einflüsse des Chalkogenaustausches in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Q<sub>4</sub> (Q = S, Se) auf die Kupfer(I)-halogenid-Teilstruktur

In der höchstsymmetrischen Verbindung (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> liegen zwei verschiedene Cu-I-Säulentypen vor. Die Typ I-Säulen liegen auf den Elementarzellenecken und die Typ II-Säulen innerhalb der Elementarzelle. In (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> sind, entsprechend der Symmetrie, drei verschiedene Säulentypen realisiert. Im Unterschied zur Schwefelverbindung sind zwei kristallographisch unterschiedliche Säulen innerhalb der Elementarzelle (Typ II und Typ II') lokalisiert. Zur Verdeutlichung der Variabilität in der Kupfer(I)-halogenid-Teilstruktur sind in Tabelle 5.5.4 die Cu-I-Abstände innerhalb der Säulen aufgelistet. Zur Unterscheidung der Cu-I-Bindungen in den wurtzitanaloge Säulen wird die konformative Anordnung in der Säule mit berücksichtigt und dementsprechend der Zusatz Sessel oder Wanne mitgeführt. Auch wenn es sich nur um kleine Abweichungen handelt, ist es dennoch bemerkenswert, dass diese Abstände in der Selenverbindung im Durchschnitt etwas größer sind.

Tabelle 5.5.4: Cu-I-Bindungsabstände /Å in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> und (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. Sessel 1 und 2 bezeichnen jeweils die Bindungsrichtungen vom Kupfer aus betrachtet zum entgegengesetzt lokalisierten Nachbarn.

Isomatisierte Nachbarn:					
	(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>		(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>		Differenz Δ /Å
Typ I	Cu-I, Sessel 1	2,575(2)	Cu-I, Sessel 1	2,589(1)	0,014
	Cu-I, Sessel 2	2,575(2)	Cu-I, Sessel 2	2,590(1)	0,015
	Cu-I, Wanne	2,621(2)	Cu-I, Wanne	2,642(1)	0,021
Typ II	Cu-I, Sessel 1	2,598(1)	Cu-I, Sessel 1	2,632(1)	0,034
	Cu-I, Sessel 2	2,595(1)	Cu-I, Sessel 2	2,616(1)	0,021
	Cu-I, Wanne	2,664(1)	Cu-I, Wanne	2,696(1)	0,032
Typ II'			Cu-I, Sessel 1	2,622(1)	
			Cu-I, Sessel 2	2,634(1)	
			Cu-I, Wanne	2,684(1)	

Die Variationsbreite der Cu-I-Bindungsabstände, bei jeweils gleicher Koordination am Kupfer, zwischen 2,575(2) Å und 2,696 Å verdeutlicht die Variabilität der Cu-I-Matrix.

Ebenfalls variabel gestaltet sich der „Durchmesser“ der Säulen. In Tabelle 5.5.5 zusammengefasst zeigt sich ein ähnlicher Trend wie bei den Bindungsabständen. Die „Durchmesser“ der Säulen steigen von der Schwefel- zur Selenverbindung signifikant an. Abgesehen davon ist zu bemerken, dass die „Durchmesser“ der Säulen im Inneren der Elementarzelle größer sind als die der Säulen auf den Elementarzellecken (siehe Tabelle 5.5.5).

Tabelle 5.5.5: „Durchmesser“ /Å der Säulen in den Verbindungen (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> und (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. Gemessen wurde der Abstand der sich gegenüberliegenden Kupfer- und Iodatome.

	Typ I	Typ II	Typ II'
(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	4,989(1)	5,049(2)	
(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	5,017(1)	5,113(1)	5,115(1)
Differenz	0,028	0,064	0,066*

\*Differenz zwischen Typ II-Säule aus (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> und Typ II Säule aus (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

Ein weiterer Unterschied zeigt sich in der Ausrichtung der Säulen in den Elementarzellen. Es resultieren bezüglich der [CuPX<sub>3</sub>]-Tetraeder für Kupfer zwei entgegengesetzt ausgerichtete Koordinationspolyeder. Abbildung 5.5.2 zeigt Ausschnitte aus den Verbindungen (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> und (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

Herausgezeichnet wurden die Säulen in [120] und je sechs der verknüpfenden Käfige. Die Tetraeder der Typ I- und Typ II-Säulen sind in beiden Verbindungen gleich ausgerichtet. Die Typ II'-Säule ist im Vergleich zur Typ II-Säule entgegengesetzt orientiert. Es resultiert bezüglich der Tetraederorientierung ein (↑, ↓, ↓, ↑)-Muster in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, gegenüber einem (↑, ↓, ↑, ↑)-Muster in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

In Teilbild b), dem Ausschnitt aus (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>, lässt sich eine Verdrehung besonders am Käfig oben links erkennen. Im Vergleich zu (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> liegen die Bindungen zu den überbrückenden Selenatomen Se1 und Se2 der beiden basalen Phosphoratome, die das eingeschobene Selen flankieren, nicht auf einer Höhe. Bezüglich der Orientierung der Moleküle in Relation zu den Säulen sind leichte Verkippungen zu beobachten. Deutlich wird diese Verkippung durch die Unterschiede in der Lage der Phosphoratome in [001] (Tabelle 5.5.6).

Tabelle 5.5.6: Höhenunterschiede zwischen dem apicalen und dem basalen Phosphor entlang [001] in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> und (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

P <sub>apical</sub> -P <sub>basal</sub>	(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	P <sub>apical</sub> -P <sub>basal</sub>	(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	← Differenz
P1-P2	0,975 Å	P1-P2	0,737 Å	0,238 Å
P1-P2'	0,975 Å	P1-P3	0,914 Å	0,061 Å
Differenz ↑	0 Å		0,177 Å	

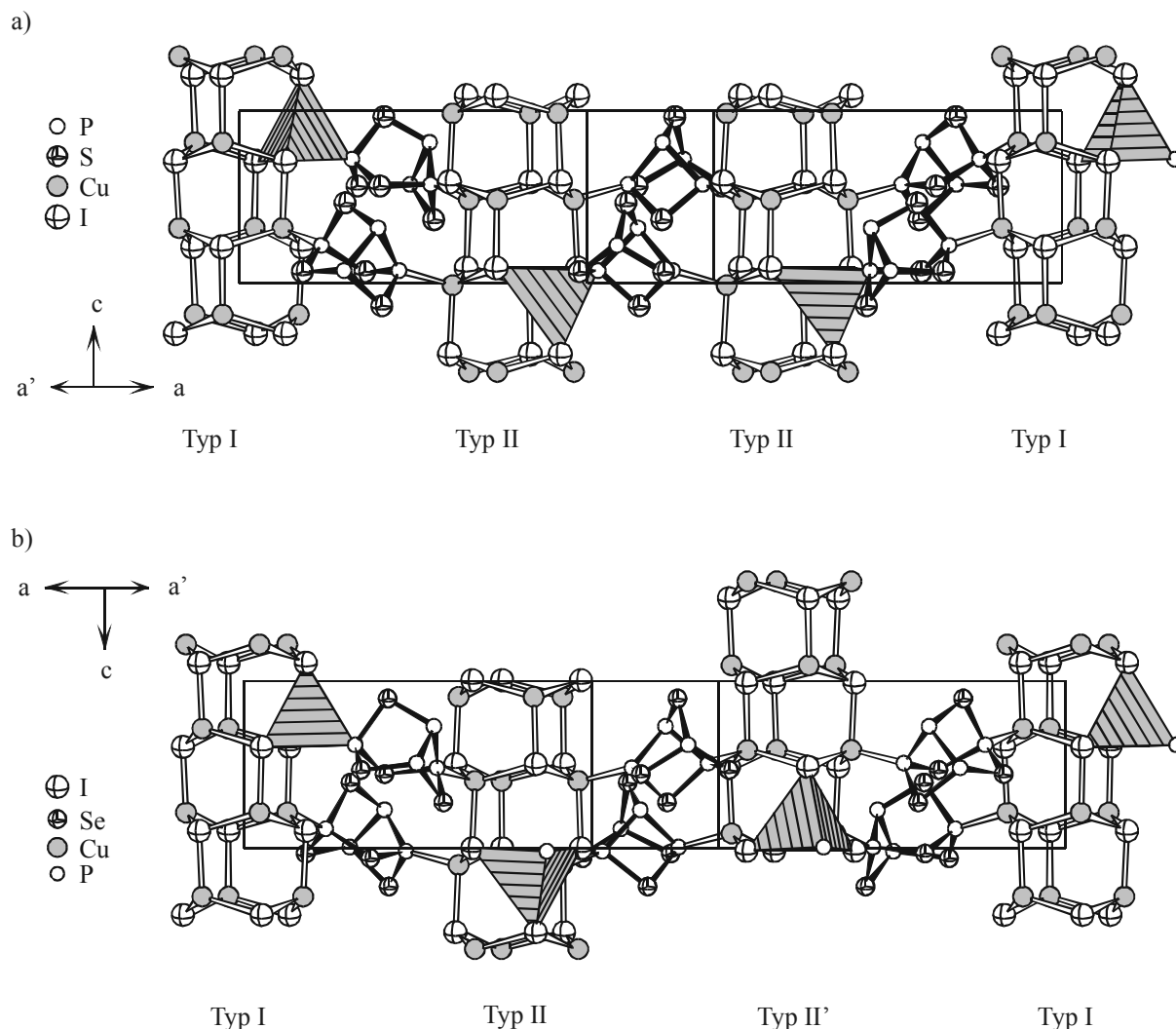


Abbildung 5.5.2: Strukturausschnitte aus a)  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$  und b)  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$ . Blick in  $[120]$ . Durch die eingezeichneten Tetraeder der Kupferumgebung lassen sich die Unterschiede in den Säulen und deren Anordnung gut erkennen. Die Strukturausschnitte sind so gewählt, dass die Tetraeder der Säulen auf den Elementarzellecken in dieselbe Richtung zeigen.

Daraus folgt, dass die Phosphorselenid-Käfige in  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$  im Vergleich zu  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$  unterschiedlich in die Kupfer(I)-iodid-Matrix eingebaut sind.

Eine Betrachtung der Volumina der  $[\text{PCuQ}_3]$ -Tetraeder soll Aufschluss über den Raumbedarf bzw. die Platzverhältnisse des Phosphors geben.

Die Volumina der entsprechend Abbildung 5.5.2 definierten  $[\text{PCuQ}_3]$ -Tetraeder werden nach Gleichung 5.5.1 berechnet.

Für  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$  erhält man insgesamt zwei Tetraeder, eines das mit dem apicalen Phosphor P1 an die Typ I-Säule koordiniert, und eines für die mit dem basalen Phosphor P2, bzw. P2' an



die Säulen des Typs II koordinierenden Käfige. Entsprechend erhält man für (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> drei Tetraeder, eines das mit dem apicalen Phosphor an die Typ I-Säule koordiniert und zwei für die an die Typ II und Typ II' koordinierenden basalen Phosphor P2 und P3 (siehe Abbildung 5.5.2 siehe ).

Tabelle 5.5.7: Vergleich der Tetraedervolumina der [CuPI<sub>3</sub>]-Tetraeder in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> und (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

[CuPI <sub>3</sub> ]	Typ I	Typ II	Typ II'
(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	7,9099 Å	8,1140 Å	8,1140 Å
(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	8,0799 Å	8,3763 Å	8,3484 Å
Differenz	0,17 Å	0,2623 Å	0,2344 Å

Tabelle 5.5.8: Vergleich der Tetraedervolumina der [PCuQ<sub>3</sub>]-Tetraeder in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> und (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> mit Q = S / Se

[PCuQ <sub>3</sub> ]	Typ I	Typ II	Typ II'
(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	5,0545 Å	4,8534 Å	
(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	5,8075 Å	5,4856 Å	5,5906 Å
Differenz	0,7530 Å	0,6322 Å	0,7372 Å

Während die [CuPI<sub>3</sub>]-Tetraedervolumina der Typ I-Säulen in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> und (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> annähernd gleich groß sind, ist das Volumen der Tetraeder der Typ II- und Typ II'-Säulen in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> merklich vergrößert. Dieser Trend ließ sich schon in den Säulendurchmessern feststellen und hängt mit den leicht elongierten Cu-I-Bindungen in den sesselförmigen Sechseringen der Typ II-Säulen (Tabelle 5.5.4) beziehungsweise den Änderungen der Cu-P-Bindungen (Tabelle 5.5.9) zusammen. Die [PCuQ<sub>3</sub>]-Tetraeder dagegen zeigen für alle Phosphortetraeder einheitliche Differenzen von ca. 0,7 Å<sup>3</sup>.

Tabelle 5.5.9: Cu-P-Bindungslängen in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> und (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. Die unterschiedliche Bezeichnung erklärt sich durch die unterschiedliche Anzahl an Säulentypen und die niedrigere Symmetrie in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>		(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>		Differenz
Atome	Abstand / Å	Atome	Abstände / Å	Δ / Å
Cu1 - P1	2,224(1)	Cu1 - P1	2,246(1)	0,022
Cu2 - P2	2,238(1)	Cu2 - P2	2,255(1)	0,017
Cu2' - P2'	2,238(1)	Cu3 - P3	2,263(1)	0,025

### 5.5.3. Einflüsse des Halogenaustausches in (CuX)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> (X = Br, I) auf die β-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Käfige

Die Käfigmoleküle in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> sind durch den Einbau in Kupferbromid deutlich verzerrt. Herausgearbeitet wurde das in Kapitel 5.4.3 durch die Diskussion der unterschiedlichen Winkel in den Käfigen. Ein Vergleich der Bindungswinkel der Käfige in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> und (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> zeigt keine besonders großen Unterschiede. Entsprechendes wird für die Bindungsabstände gefunden. Unterschiede zwischen den Bindungsabständen der sechs kristallographisch unterschiedlichen Käfige in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> und den Abständen des Iod-Homologen sind nicht signifikant.

Analog zu den Ausführungen über die Volumenänderungen der Phosphorchalkogenmoleküle beim Austausch des Chalkogens (vergleiche Kapitel 5.5.1) wurde eine Analyse der [PSe<sub>3</sub>]- und [P<sub>4</sub>]-Tetraeder der β-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Moleküle durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5.10 zusammengestellt.

Tabelle 5.5.10: Zusammenstellung der Käfig aufspannenden [PSe<sub>3</sub>]- und [P<sub>4</sub>]-Tetraeder in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. Vergleich des Mittelwertes der Tetraedervolumina mit den entsprechenden Größen der Tetraeder in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

(CuBr) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	[PSe <sub>3</sub> ]-Tetraeder	[P <sub>4</sub> ]-Tetraeder
Käfig 1	1,742 Å <sup>3</sup>	2,570 Å <sup>3</sup>
Käfig 2	1,720 Å <sup>3</sup>	2,601 Å <sup>3</sup>
Käfig 3	1,727 Å <sup>3</sup>	2,569 Å <sup>3</sup>
Käfig 4	1,740 Å <sup>3</sup>	2,582 Å <sup>3</sup>
Käfig 5	1,729 Å <sup>3</sup>	2,553 Å <sup>3</sup>
Käfig 6	1,726 Å <sup>3</sup>	2,551 Å <sup>3</sup>
Mittelwert	1,731 Å <sup>3</sup>	2,571 Å <sup>3</sup>
(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	1,723 Å <sup>3</sup>	2,593 Å <sup>3</sup>

Im Rahmen der Mess- und Rechenungenauigkeiten unterscheiden sich die Tetraeder nicht signifikant. Der Austausch des Halogens hat somit keinen messbaren Einfluss auf die Geometrie der β-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Moleküle. Interessant ist allerdings, dass in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> das [PSe<sub>3</sub>]-Tetraeder etwas kleiner ist, während das [P<sub>4</sub>]-Tetraeder etwas größer ist als die entsprechenden Tetraeder in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. Offensichtlich ist die Spreizung der P-Se-Bindungen an den apicalen Phosphorpositionen in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> etwas größer als die in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. Dass dagegen das [P<sub>4</sub>]-Tetraeder in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> etwas kleiner ist, spricht für eine entsprechende Stauchung des β-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Käfigs in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

### 5.5.4. Einflüsse des Halogenaustausches in (CuX)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> (X = Br, I) auf die Kupfer(I)-halogenid-Teilstruktur

In (CuX)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> (X = I, Br) liegen wurtzitanaloge Kupferhalogenidsäulen entlang einer kristallographischen Achse vor, wobei neben zwei sesselförmigen Cu<sub>3</sub>X<sub>3</sub>-Konformeren ein wannenförmiges Konformer vorliegt.

Aus den Bindungsabständen in Tabelle 5.5.11 ist erkennbar, dass sich die Kupferiodidabstände in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> zwischen den Säulen des Typs I und den Typen II, II' geringfügig ändern, während bei (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> keine signifikanten Varianzen beobachtet wurden. Die in Tabelle 5.5.11 angegebenen Werte geben jeweils das Bindungslängennittel in den sesselförmigen Sechsringen wieder.

Tabelle 5.5.11:  $d(\text{Cu-X})$  Bindungsabstände /Å in den Kupfer(I)-halogenid-Säulen von (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> und (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

	(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	Mittelwert	(CuBr) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	Mittelwert
Typ I	Cu-I, Sessel 1	2,589(1)	Cu-Br, Sessel 1	2,429(1)
	Cu-I, Sessel 2	2,590(1)	Cu-Br, Sessel 2	2,480(1)
	Cu-I, Wanne	2,642(1)	Cu-Br, Wanne	2,545(1)
Typ II	Cu-I, Sessel 1	2,632(1)	Cu-Br, Sessel 1	2,432(1)
	Cu-I, Sessel 2	2,616(1)	Cu-Br, Sessel 2	2,485(1)
	Cu-I, Wanne	2,696(1)	Cu-Br, Wanne	2,531(1)
Typ II'	Cu-I, Sessel 1	2,622(1)	Cu-Br, Sessel 1	2,436(1)
	Cu-I, Sessel 2	2,634(1)	Cu-Br, Sessel 2	2,481(1)
	Cu-I, Wanne	2,684(1)	Cu-Br, Wanne	2,530(1)

Zum selben Ergebnis führt die Betrachtung der Säulendurchmesser, wobei für (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> wieder gemittelte Werte über alle Distanzen verglichen werden (siehe Tabelle 5.5.12).

Tabelle 5.5.12: Durchmesser der wurtzitanalogen CuX-Säulen in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> und (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. Gemessen wurde der Abstand sich gegenüberliegender Kupfer- und Halogenatome. Die Werte für (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> sind gemittelte Werte über alle Distanzen.

	Typ I	Typ II	Typ II'/Typ III
(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	5,017(1)	5,113(1)	5,115(1)
(CuBr) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	4,766	4,774	4,776

Die Säulendurchmesser in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> sind für alle Säulen gleich, während sie sich in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> leicht unterscheiden.

Die geringen Variationen in den Bindungsabständen wie in den Säulendurchmessern bei (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> im Vergleich zu (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> lassen auf eine geringere Variabilität in der

Kupfer(I)-halogenid-Teilstruktur beim Bromid schließen. Dieses Ergebnis unterstreicht die Qualität der Kupfer(I)-iodid- gegenüber der Kupfer(I)-bromid-Matrix. Ein weiteres Indiz für die Richtigkeit dieser These ist die Vielzahl an Iodid- gegenüber Bromidverbindungen, die sich auf Basis des Matrixkonzeptes bisher darstellen ließen. Nicht außer Acht lassen sollte man bei dieser Betrachtung die Stabilitäten der P-X-Bindungen, die sich in Konkurrenz-Reaktionen bei den Umsetzungen bilden können.

Führt man eine Analyse der Orientierung der [CuPX<sub>3</sub>]-Tetraeder in analoger Weise wie bei den (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Q<sub>4</sub>-Phasen (Q = S, Se) durch (siehe Kapitel 5.5.3), erhält man für (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> ein (↑, ↓, ↓, ↑)-Muster, vergleichbar zu (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> und konträr zum (↑, ↓, ↑, ↑)-Muster von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> (siehe

Abbildung 5.5.3).

Weiter unterscheidet sich die Lage bezüglich z der Säulen in der Elementarzelle in den Verbindungen. Ist die Höhe des Iods der Typ II- und Typ II'-Säulen in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> gegenüber der in den Typ I-Säulen versetzt, so liegt Brom in allen Säulen auf derselben Höhe.

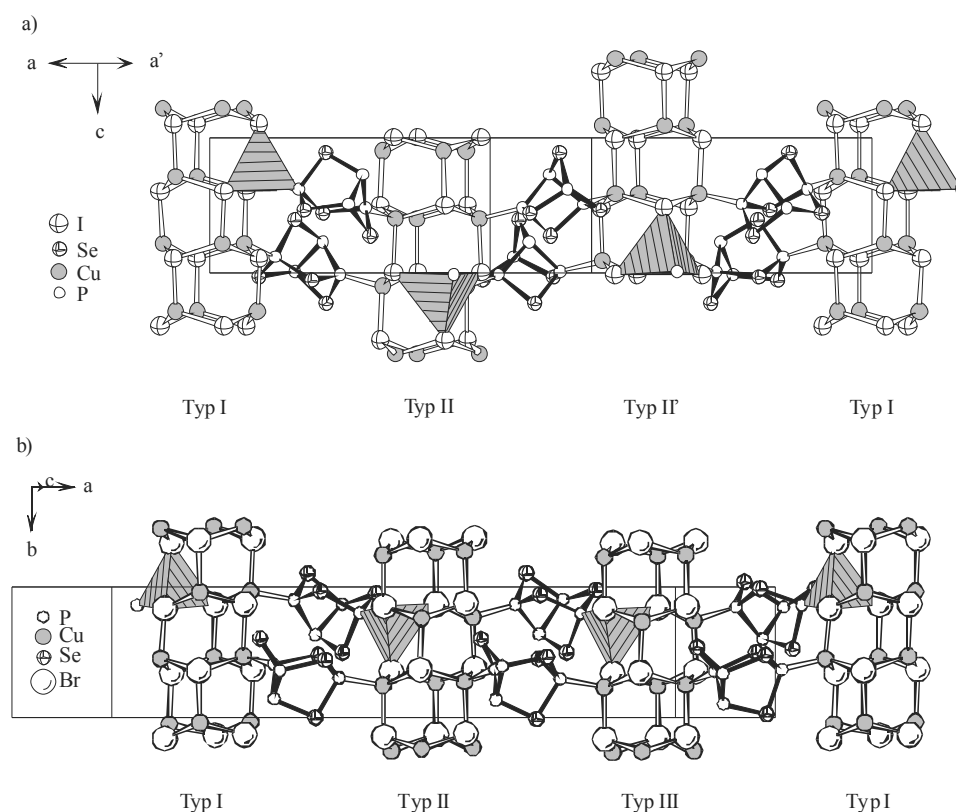


Abbildung 5.5.3: Strukturausschnitte von a) (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> und b) (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. Der Ausschnitt aus (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> entspricht dem in Abbildung 5.5.2, der Ausschnitt aus (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> zeigt eine Säulenreihe der Elementarzelle und eine Typ I-Säule der benachbarten Elementarzelle. Die eingezeichneten [CuPX<sub>3</sub>]-Tetraeder (X = I, Br) verdeutlichen die Ausrichtung der Säulen, wobei die Ausschnitte derart gewählt sind, dass die Typ I-Säulen gleiche Orientierung besitzen.

### 5.5.5. Strukturelle Änderungen in der Koordination der Phosphorchalkogenide an die Kupfer(I)-halogenidmatrix

Eine halogenidabhängige Änderung in den Strukturen lässt sich in der Verknüpfung der Säulen erkennen. Definiert man als Rückgrat eines  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Moleküls die Verknüpfung zwischen den Atomen P1, S1 und P3 in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, die Verknüpfung P1-Se1-P4 in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> und Pn1-Sen1-Pn2 in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>, so wird aus der Torsion des Rückgrats zum apical gebundenen Kupfer eine Abhängigkeit vom eingebauten Halogenid deutlich: Während die Iodide Torsionen von 180° aufweisen sind diese im Bromid verkleinert. Tabelle 5.5.13 gibt diesen Sachverhalt wieder. Die kleinste Abweichung von 180° zeigt Käfig 1 mit 177,0°, die Abweichungen der anderen Käfige liegen zwischen 174,2° und 175,8°.

Tabelle 5.5.13: Vergleich der Torsionswinkel zwischen den Säulen und dem Rückgrat der mit den Säulen apical verknüpften Käfige (Beispiele siehe Abbildung 5.5.4). Definition des Rückgrades im Text.

Verbindung	Säulentyp	Atome	Torsionswinkel /°
(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	alle Säulen / Typ I	Cu1-P1-S1-P3	180,00(1)
(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	alle Säulen / Typ I	Cu1-P1-Se1-P4	179,94(1)
(CuBr) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	Säule I	Cu11-P11-Se11-P12	177,0(2)
		Cu14-P41-Se41-P42	175,6(2)
	Säule II	Cu21-P21-Se21-P22	174,2(2)
		Cu24-P51-Se51-P52	175,8(2)
	Säule III	Cu31-P31-Se31-P32	175,3(2)
		Cu34-P61-Se61-P62	174,7(2)

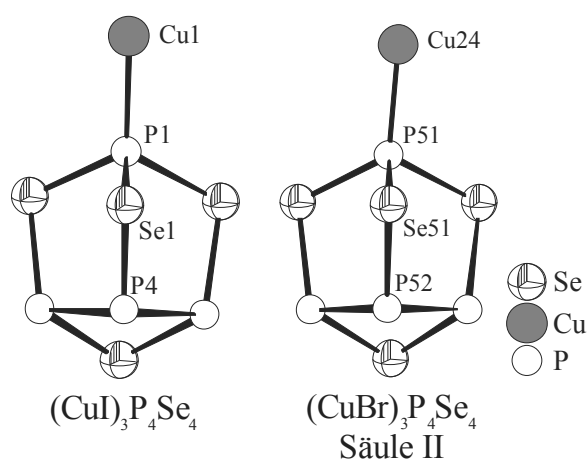


Abbildung 5.5.4: Verknüpfung des Käfigrückgrats aus P1, Se1, P4 ((CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) bzw. Pn1, Sen1 und Pn2 ((CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) zum apical gebundenen Kupferatom der Cu-X Säulen gemäß Tabelle 5.5.13.

Überträgt man diese Beobachtung auf ein hypothetisches „(CuCl)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>“, so muss eine weitere Verkleinerung dieses Winkels angenommen werden.

Die Winkel zwischen den basalen Phosphoratomen ( $\angle$ P-P-P) sind vom Chalkogen abhängig. Während in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> der Winkel ca. 100° beträgt, liegt dieser in den Selenverbindungen bei ca. 96° (vergleiche Tabelle 5.5.14).

Tabelle 5.5.14: Winkel zwischen den Atomen des Käfigrückgrates in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>, und (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

Verbindungen	Atome	Winkel / °
(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	P1-S1-P3	99,73(13)
(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	P1-Se1-P4	95,92(9)
(CuBr) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	P11-Se11-P12	96,11(14)
	P21-Se21-P22	96,13(13)
	P31-Se31-P32	96,11(14)
	P41-Se41-P42	96,40(14)
	P51-Se51-P52	96,04(14)
	P61-Se61-P62	96,13(13)

### 5.5.6. Koordinationschemische Aspekte

Basierend auf Untersuchungen an metallorganischen Komplexverbindungen mit P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> wurden unterschiedliche Reaktivitäten für das apicale P-Atom gegenüber den basalen P-Atomen postuliert.<sup>123</sup> Für das apicale P-Atom werden Donoreigenschaften erwartet, während die basalen P-Atome sich analog wie P<sub>4</sub> verhalten sollen. Lewissaure Komplexliganden wie [M(CO)<sub>5</sub>] (M = Mo, W) führen zu Kantenöffnungsreaktionen, die bei P<sub>4</sub><sup>124, 125, 126</sup> ebenfalls zu beobachten sind. Im Zuge der Komplexierung von β-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> mit Kupfer(I)-halogeniden konnten keine Öffnungsreaktionen beobachtet werden. Sowohl das apicale P-Atom als auch die dem eingeschobenen Selenatom benachbarten P-Atome des basalen P<sub>3</sub>-Ringes zeigen Donoreigenschaften und koordinieren an Kupfer der Kupfer(I)-halogenidmatrix. Das schwächer lewissaure Kupfer(I)-halogenid bevorzugt somit die Koordination der Moleküle gegenüber einer Ringöffnung und stellt somit ein schonendes Agens zur Umsetzung der Phosphorchalkogenidmoleküle dar.

## 6. Polymeres $P_4Se_4$ in Kupfer(I)-iodid

### 6.1. Einleitung

Neben der molekularen weißen Form des Phosphors sind auch polymere Modifikationen bekannt. Das sicher bekannteste Beispiel ist der violette oder Hittorfsche Phosphor. In amorphem, rotem Phosphor wurden Fragmente des Hittorfschen Phosphors durch raman-spektroskopische Untersuchungen und quantenchemische Berechnungen nachgewiesen.<sup>127</sup>

Tabelle 6.1.1: Polyphosphide mit endlichen, unendlichen und tubularen Polymerketten

Endliche Polyphosphidketten		
Verbindung	Polymer	Literatur
CeP <sub>2</sub> (HT)	$[P_3]^{5-}, [P_5]^{7-}$	128, 129
Sr <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	$[P_4]^{6-}$	130
Na <sub>4</sub> P <sub>14</sub> (en) <sub>6</sub>	$[(P_7)_2]^{4-}$	131
Unendliche Polyphosphidketten		
Verbindung	Polymer	Literatur
CeSiP <sub>3</sub>	$^1[P]^-$	132
SiP <sub>2</sub>	$^1[P]^-$	133
BaP <sub>2</sub>	$^1[P_2]^{2-}$	12
Au <sub>2</sub> P <sub>3</sub>	$^1[P_3]^{2-}$	134
MoFe <sub>2</sub> P <sub>12</sub>	$^1[P_6]^{4-}$	135
CsP <sub>7</sub>	$^1[P_7]^-$ -Käfige	12
Th <sub>2</sub> P <sub>11</sub>	$^1[P_{16}]^{10-}$	136
Tubulare Phosphorpolymerketten*		
Verbindung	Polymer	Literatur
PbP <sub>14</sub>	$^1[P_{14}]^{4-}$	137, 138
MSnP <sub>14</sub>	$^1[P_{14}]^{4-}$	139, 140
M = (Hg, Cd, Zn)		
M'P <sub>15</sub>	$^1[P_{15}]^-$	12, 141
M' = (Li, Na, K, Rb, Cs)		

\* ergänzend zu Tabelle 2.1

Im Zuge systematischer Untersuchungen wurde eine Vielzahl von polymeren Phosphiden beschrieben (siehe Tabelle 6.1.1).

Die Polyphosphide lassen sich in Stoffklassen sowohl mit endlichen als auch mit unendlichen Polyphosphid- und tubularen, dem Hittorfschen Phosphor verwandten Ketten unterteilen.

Ergänzend zu Tabelle 2.1 zeigt Tabelle 6.1.1 einige charakteristische Beispiele für die unterschiedlichen Stoffklassen und deren charakteristisches Polymer auf.

Substituiert man  $P^*$  in den Polyphosphiden vollständig durch ein Element der 16. Gruppe des Periodensystems, kann man zu neutralen Phosphorchalkogeniden gelangen. Betrachtet man die große Anzahl der unterschiedlichen Polyphosphide (Tabelle 2.1 und Tabelle 6.1.1), sollten zahlreiche heteronukleare Polymere und Käfige zugänglich sein. Aufgrund der ausgeprägten Tendenz zur Glasbildung konnten bisher jedoch nur wenige dieser Polymere dargestellt und strukturell eindeutig charakterisiert werden. Die ersten beschriebenen binären, polymeren Phosphor-Chalkogenid-Verbindungen sind  $P_{14}Q$  ( $Q = S, Se$ ).<sup>12</sup> Ein polymeres Phosphorselenid mit äquimolarem Verhältnis von P und Se konnte durch Ruck erhalten werden.<sup>142</sup> Catena- $P_4Se_4$  wird aus parallel ausgerichteten Ketten hetero-norbonananaloger Baueinheiten aufgebaut und stellt damit eine polymerisierte Form von  $\alpha$ - $P_4Se_4$  dar. Das Strukturmotiv eines hetero-norbonananalogen Moleküls konnte schon als Bicyclus in Form von  $\alpha$ - $[P_4Q_7]M$  ( $Q = S, Se$ ;  $M = [Me_3Si-NC_5H_5]^+$ ) stabilisiert werden.<sup>143</sup>  $Cp^*CoAs_6Se$ , bestehend aus einem norbornadienartigen  $As_6Se$  Käfig, der über vier As - Positionen durch einen  $Cp^*Co$ -Liganden stabilisiert wird, stellt ein Beispiel eines schwereren Pnicogenchalkogenids dar, welches eine den Phosphorchalkogenid Polymerfragmenten verwandte Struktur aufweist.<sup>144</sup> Weitere Beispiele für polymere, durch Metall-Kationen verbrückte Verbindungen sind durch Umsetzungen von Alkalimetallphosphiden in flüssigem Ammoniak zugänglich. Exemplarisch für diese Phasen sei  $(NEt_3Me)_2CsP_{11} \cdot 5 NH_3$  genannt.<sup>145</sup>

Kurz darauf gelang die Darstellung phosphorreicher Polymere in einer Kupfer(I)-iodid Matrix in Form von  $(CuI)_5P_{16}Se$ .<sup>16, 13</sup>



## 6.2. (CuI)P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>, polymeres P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> in Kupfer(I)-iodid

### 6.2.1. Präparation

(CuI)P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> konnte erstmals durch eine Transportreaktion aus (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> dargestellt werden. Dazu wurde (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> in einer evakuierten Quarzampulle mit etwas Iod als Transportmittel im Temperaturgradienten von 400 °C nach 270 °C transportiert. Im Bereich von ca. 295 °C wuchsen hell zitronengelbe, wabenförmige großteils stark verwachsene Kristalle (Abbildung 6.2.1) an der Ampullenwand auf.

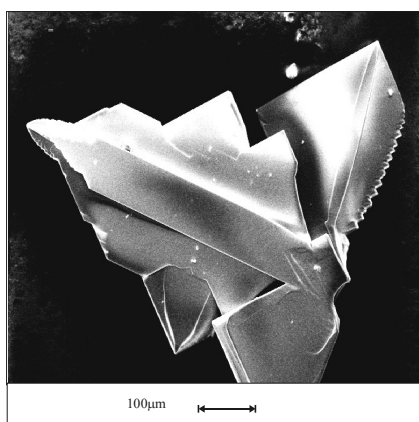


Abbildung 6.2.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von dendritisch verwachsenen (CuI)P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>-Kristallen

Die Umsetzung stöchiometrischer Mengen von CuI, P und Se führt ebenfalls zu (CuI)P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> (siehe Tabelle 3.1.2).

Die Charakterisierung von (CuI)P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> erfolgte röntgenographisch, durch ramanspektroskopische Methoden und durch DTA-Messungen. In allen Fällen wurden unabhängig vom Syntheseweg phasenreine Proben nachgewiesen.

## 6.2.2. Gang der Strukturbestimmung

$(\text{CuI})\text{P}_4\text{Se}_4$  kristallisiert in wabenförmigen hellgelben Plättchen, die zu dendritischen Verwachsungen neigen. Es kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Cmca$  (Nr. 57) mit den Gitterkonstanten:  $a = 14,770(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,029(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,449(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 2211,9(6) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 8$ .

Reflexintensitäten von  $(\text{CuI})\text{P}_4\text{Se}_4$ -Einkristallen wurden am STOE IPDS Diffraktometer gesammelt. Die Kristallstruktur wurde durch direkte Methoden gelöst und mit dem Programmpaket JANA98<sup>114</sup> gegen  $F^2$  verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte für alle Reflexe bei 51 verfeinerten Parameter bei  $R = 0,0190$  und  $wR = 0,0272$ .

Tabelle 6.2.1: Kristallographische Daten von (CuI)P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> (Standardabweichungen in Klammern)

Verbindung	(CuI)P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>
Temperatur (K)	298
Molgewicht (g mol <sup>-1</sup> )	630,19
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0,34 x 0,12 x 0,02
Farbe	gelb
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmca</i> (Nr. 64)
Gitterkonstanten (Å)	<i>a</i> = 14,770(1) <i>b</i> = 12,029(1) <i>c</i> = 12,449(1)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	2211,9(6)
<i>Z</i>	8
$\rho_{\text{X-ray}}$ (g cm <sup>-1</sup> )	3,784
$\mu_{\text{X-ray}}$ (mm <sup>-1</sup> )	
Diffraktometer	STOE IPDS I
$\lambda$ Mo K $\alpha$ (Å)	0,71073
Orientierter Graphit Monochromator	
$\varphi$ -Bereich (°)	$1,0 \leq \varphi \leq 360,0$
$\Delta\varphi$ (°)	1,0
Bildplattenabstand	70
Absorptionskorrektur	numerisch
Kristallbeschreibung optimiert mit X-SHAPE <sup>41</sup>	10 Flächen
Gemessene Bildplatten	361
Zeit/Bildplatte (min)	3
$2\theta$ -Bereich (°)	$3,76 < 2\theta < 50,0$
<i>hkl</i> -Bereich	$-17 \leq h \leq 17$ $-14 \leq k \leq 14$ $-14 \leq l \leq 14$
Anzahl gemessener Reflexe	28275
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0451
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	1020
AnzahlParameter	51
Programm	JANA98 <sup>114</sup>
<i>R</i> <sup>1)</sup> ( <i>I</i> > 3 $\sigma$ <sub><i>I</i></sub> ); <i>R</i> (alle Refl.)	0,0149; 0,0190
<i>wR</i> <sup>2)</sup> ( <i>I</i> > 3 $\sigma$ <sub><i>I</i></sub> ); <i>wR</i> (alle Refl.)	0,0270; 0,0272
GooF <sup>3)</sup>	2,11
Restelektronendichte	
Max. (e Å <sup>-3</sup> )	+ 0,45
Min. (e Å <sup>-3</sup> )	- 0,68

### 6.2.3. Strukturbeschreibung

$(CuI)P_4Se_4$  ist alternierend aus neutralen polymeren  $P_4Se_4$  Ketten und rautenförmigen  $[Cu_2I_2]$  Einheiten entlang  $[001]$  aufgebaut.

Die Phosphorchalkogenid-Polymere werden aus norbornananalogen  $P_4Se_3$ -Einheiten aufgespannt, die untereinander über Selenatome zu eindimensionalen Strängen verknüpft sind (siehe Abbildung 6.2.2).

Der Sechsring des Norbornans wird durch zwei Phosphorhanteln und zwei der drei Selenatome, Se1 und Se1', aufgespannt, indem die Enden der Hanteln über die Selenatome verknüpft werden. Durch eine Drehung um  $180^\circ$  um die  $C_2$ -Achse senkrecht durch den Molekülschwerpunkt, siehe Abbildung 6.2.2, werden die Hanteln ineinander überführt. Das dritte Selenatom, Se2, überbrückt zwei P2-Hanteln.

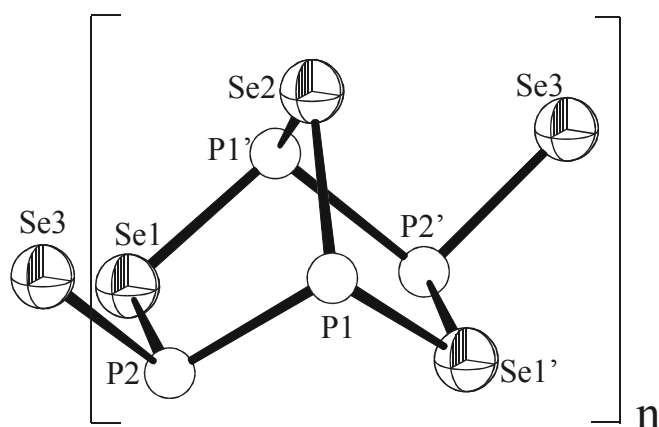


Abbildung 6.2.2: Die norbornananalogen Einheiten aus  $P_4Se_3$  stellen die Grundbausteine der polymeren P/Q-Teilstruktur von  $(CuI)P_4Se_4$  dar. Formal werden zwei  $P_2$  Hanteln durch Selen zu  $P_4Se_3$  verbrückt. Ein weiteres Selen verknüpft die  $P_4Se_3$ -Einheiten zu polymeren Strängen. Eine  $C_2$ -Achse verläuft durch Se2.

Se3 verknüpft zwei Phosphorhanteln von benachbarten norbornananalogen Einheiten. Eine derartige Verbrückung führt zu eindimensionalen Strängen in  $a$ -Richtung (Abbildung 6.2.3). Diese Stränge werden entlang  $b$  übereinander gestapelt und durch Kupferiodid Einheiten miteinander verknüpft. Der P–P-Abstand in den Phosphorhanteln entspricht mit  $d$  ( $P1-P2 / P1'-P2'$ ) = 2,218 Å dem üblichen Bindungsabstand für P–P-Einfachbindungen. Auch die Phosphor-Selen Abstände, liegen mit 2,25 Å bis 2,30 Å im normalen Bereich. Die Bindungswinkel der Phosphoratome variieren von ca.  $97^\circ$  bis  $106^\circ$ . Genauso überspannen die Bindungswinkel der Selenatome einen großen Bereich von  $89^\circ$  bis  $103^\circ$ , wobei der kleinste Bindungswinkel am Brücken-Selenatom lokalisiert ist.

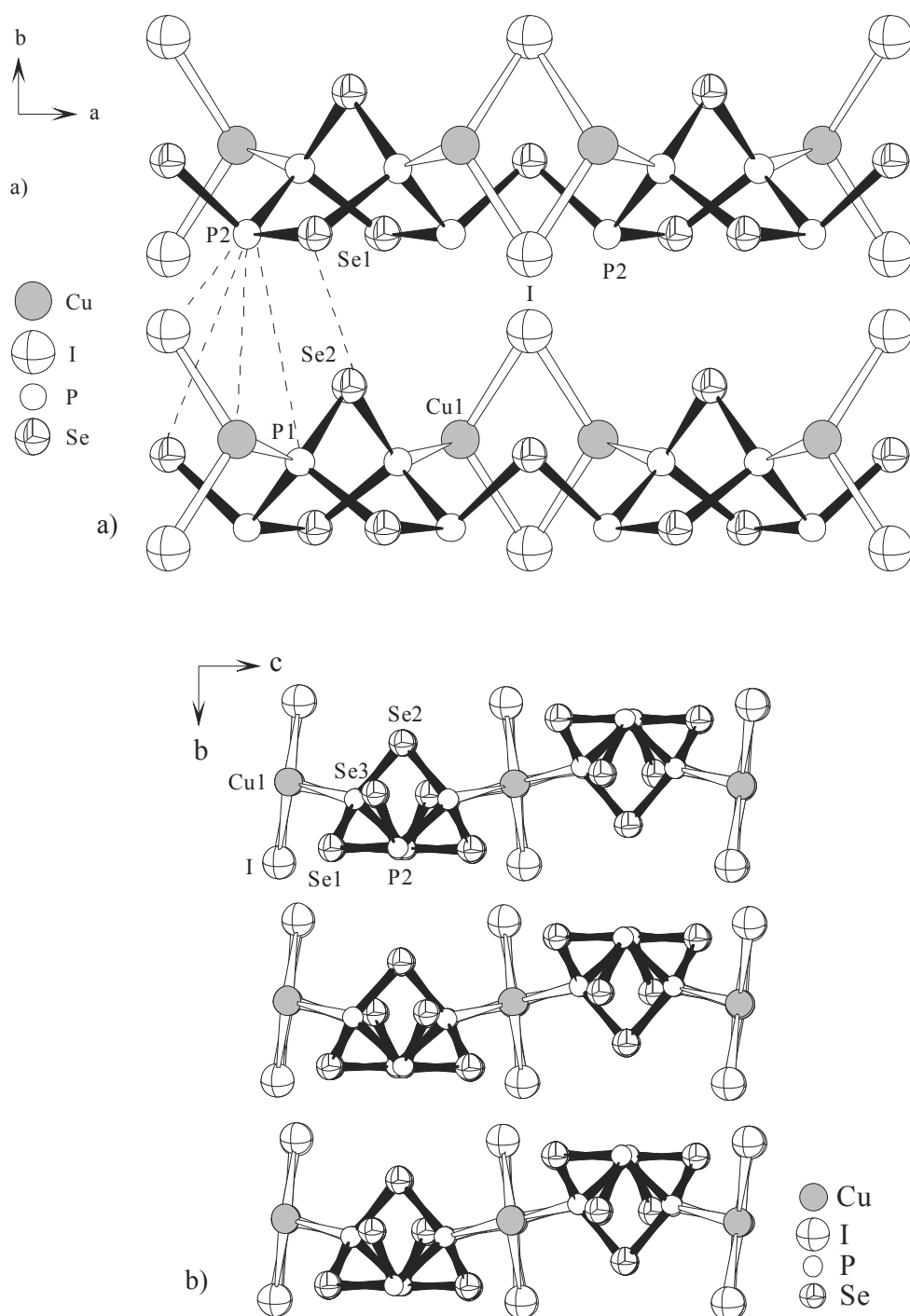


Abbildung 6.2.3: Strukturausschnitte von CuIP<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. a) Über Se verbrückte, norbornananaloge Einheiten aus Phosphorselenid in [001]. Koordination der Polymerstränge entlang *c* durch rautenförmige [Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]-Einheiten unter Ausbildung von neutralen Schichten aus Kupfer(I)-iodid und Polymer. b) Stapelung der Schichten entlang [010], Stabilisierung durch van-der-Waals-Wechselwirkungen. Kürzeste Abstände benachbarter Schichten markiert (- - -).

Kupfer(I)-iodid bildet rautenförmige [Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]-Einheiten aus. Der Abstand  $d(\text{I-I}) = 4,462(1) \text{ \AA}$  und der Abstand  $d(\text{Cu-Cu}) = 2,810(1) \text{ \AA}$  liegen im zu erwartenden Bereich. Durch die [Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]-Einheiten werden die Phosphorselenid-Polymere zu zweidimensional unendlichen Schichten

verbunden, die entlang  $[010]$  gestapelt sind. Die Polymerachse ist entlang  $[100]$  orientiert und die einzelnen Ketten sind durch die  $[Cu_2I_2]$ -Einheiten entlang  $[001]$  fixiert (Abbildung 6.2.4).

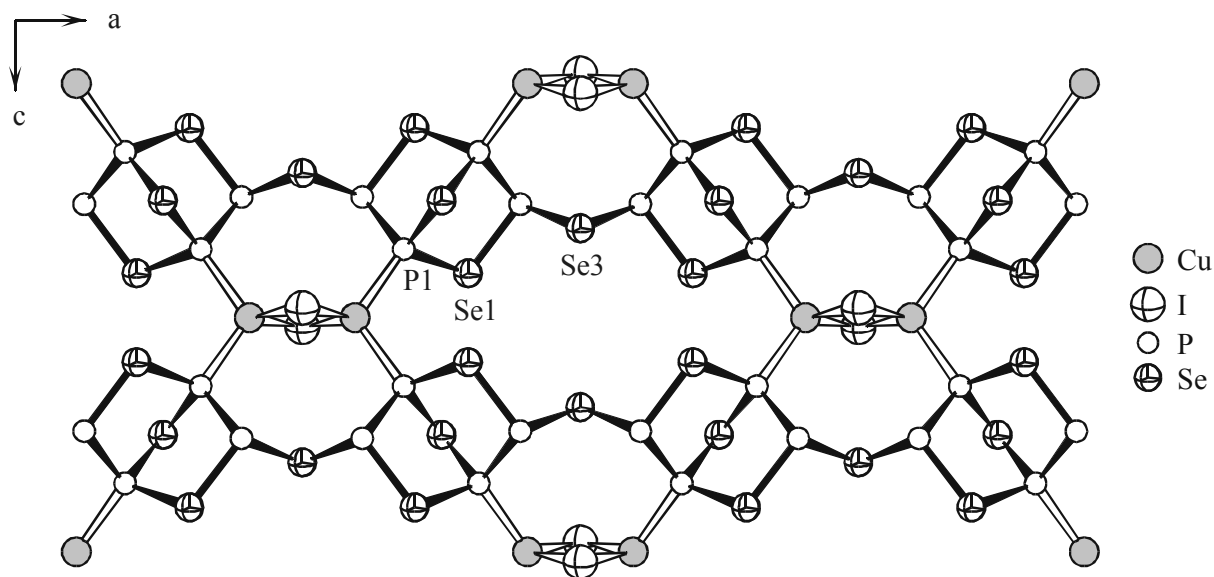


Abbildung 6.2.4: Zweidimensional unendliche Verknüpfung der Phosphorselenid-Polymere durch rautenförmige  $[Cu_2I_2]$ -Einheiten. Die Kupferatome der  $[Cu_2I_2]$ -Einheiten koordinieren nur an die Brückenkopf Phosphoratome P1, P1'. Die Polymerachse der Phosphorselenidketten liegt in  $[100]$ , die Ketten selbst werden in  $[001]$  nebeneinander gereiht und durch Kupferiodid fixiert.

Die dreidimensionale Verknüpfung dieser Schichten erfolgt durch van-der-Waals-Wechselwirkungen (Abbildung 6.2.3). Die kürzesten Abstände zweier benachbarter Schichten entlang  $[001]$  liegen mit  $3,750(1) \text{ \AA}$  zwischen P2 und Se3 (siehe Tabelle 6.2.2). Ebenfalls noch recht kurz ist der Abstand zwischen Iod und P2 mit  $d = 3,753(1) \text{ \AA}$ , während der Abstand zwischen Iod und P2 innerhalb einer Schicht mit  $d = 3,852(1) \text{ \AA}$  etwas länger ist.

Tabelle 6.2.2: Kürzeste Abstände zwischen den  $P_4Se_4$ -Polymerschichten entlang  $[010]$  in (100), gemäß Abbildung 6.2.3, sowie zwischen den durch  $[Cu_2I_2]$ -Einheiten koordinierte  $P_4Se_4$ -Polymerstränge entlang  $[001]$  in (010), gemäß Abbildung 6.2.4. Attraktive Wechselwirkungen kursiv hervorgehoben.

Atomabstand in (100)		Atomabstand in (010)	
Atome	Abstände in $\text{\AA}$	Atome	Abstände in $\text{\AA}$
P2-P1	4,943(1)	P1-P1	3,762(1)
P2-Se2	3,750(1)	Se1-Se1	4,324(1)
Se1-Se2	3,727(1)	Se2-Se2	4,803(1)
P2-Cu1	5,179(1)		
P2-I	3,753(1)		

Kupfer ist in dieser Verbindung von je zwei Phosphor und Iod verzerrt tetraedrisch umgeben und bildet kantenverknüpfte Doppeltetraeder aus.

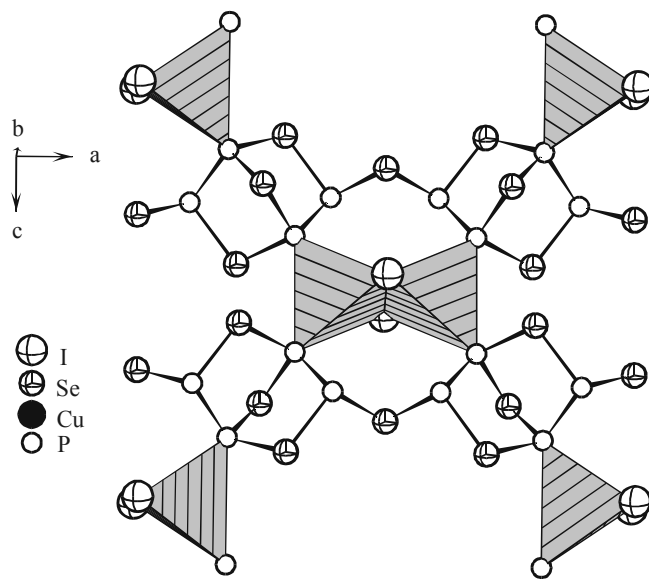


Abbildung 6.2.5: Verzerrt tetraedrische Umgebung der Kupferatome in  $\text{CuIP}_4\text{Se}_4$ . Zwei Phosphor und zwei Iod bilden mit Kupfer über eine Iodkante kantenverknüpfte Doppeltetraeder aus.

Die Bindungswinkel am Kupfer liegen zwischen  $102,16(2)^\circ$  und  $115,67(2)^\circ$  und weichen damit vom idealen Tetraederwinkel nicht sehr viel ab.

In Abbildung 6.2.3 b ist die Kristallstruktur von  $\text{CuIP}_4\text{Se}_4$  perspektivisch dargestellt. Deutlich ist der schichtartige Charakter zu erkennen.

### 6.3. Diskussion

Das an Kupfer(I)-iodid koordinierte polymere Phosphorselenid ähnelt im Aufbau den Polymersträngen von catena- $(P_4Se_4)_x$ . Beide Polymere haben norbornananaloge  $P_4Se_3$  Käfige, die durch zusätzliches Se verknüpft werden. Unterschiede ergeben sich aus der Art der Verknüpfung.

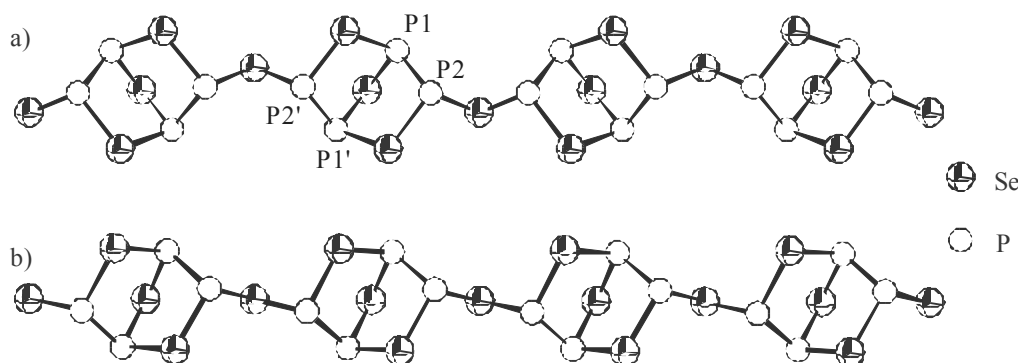


Abbildung 6.3.1 Unterschiedliche Verknüpfung in den polymeren Phosphorchalkogenid Einheiten in a)  $(CuI)P_4Se_4$  und b) catena- $(P_4Se_4)_x$  (Daten aus <sup>144</sup>). Die beiden Polymerketten bestehen aus norbornananaloge  $P_4Se_3$ -Einheiten, die durch Selen verknüpft werden. Es liegen in  $(CuI)P_4Se_4$  achirale polymere  $P_4Se_4$ -Ketten (Spiegelebene durch das Brücken-Selenatom) im Gegensatz zu chiralen Einheiten in catena- $(P_4Se_4)_x$  vor.

Aus Abbildung 6.3.1 wird der Unterschied zwischen  $(CuI)P_4Se_4$  und catena- $(P_4Se_4)_x$  deutlich. Während in catena- $(P_4Se_4)_x$  eine racemische Mischung von chiralen Strängen vorliegt, sind die Stränge in  $(CuI)P_4Se_4$  achiral. In  $(CuI)P_4Se_4$  liegt eine kristallographische Spiegelebene senkrecht zur Polymerachse vor.

Vergleichbar zu den molekularen Addukten koordiniert Kupfer ausschließlich an Phosphor und nicht an Selen. Zudem bilden nur die Brückenkopf Phosphoratome P1 und P1' eine Bindung zum Kupfer aus. P2 bzw. P2' beschränkt sich auf Phosphor und Selen als Bindungspartner. Kupfer koordiniert an das freie Elektronenpaar des P1. Das freie Elektronenpaar ist Bestandteil eines durch die weiteren Bindungspartner von P1 gebildeten  $\psi$ -Tetraeders. Die Bindungslänge zwischen Phosphor und Kupfer entspricht mit  $d(Cu-P) = 2,283(1) \text{ \AA}$  den üblichen Bindungsabständen zwischen Kupfer und Phosphor. Die Bindungswinkel am P1 liegen zwischen  $100,77(3)^\circ$  und  $124,49(3)^\circ$ . Damit weicht der Winkel  $Se_2-P_1-Cu$  mit ca.  $124^\circ$  am stärksten vom idealen Tetraederwinkel ab.



## 7. Ein heteronukleares Ufosananalogon in Kupfer(I)-halogeniden

### 7.1. Einleitung

Seit langem ist bekannt, dass sich Phosphor mit nahezu jedem anderen Element zu stabilen Verbindungen umsetzen lässt. Bisher sind eine Vielzahl von binären und ternären Verbindungen des Phosphors strukturell und bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften charakterisiert worden.<sup>12</sup> Schon Phosphor selbst zeigt eine besondere Strukturvielfalt, die sich in frühen Arbeiten der 50<sup>er</sup> Jahre des letzten Jahrhunderts niederschlägt.<sup>146, 137, 147, 148, 149, 142, 9</sup>

Polyphosphide mit einem hohen Phosphorgehalt weckten das Interesse der Wissenschaft, da sie eine Brücke zwischen den klassischen Festkörpern und der Molekülchemie schlagen, aufgrund ihrer Stöchiometrie interessante physikalische Eigenschaften zeigen und als Vorstufen für die Darstellung neuartigen Moleküle dienen. Von einfachen helicalen Phosphorsträngen in  $\text{LiP}$ <sup>150</sup>,  $\text{NaP}$ <sup>151</sup> oder  $\text{ZnP}_2$ <sup>152</sup>, über komplexe Baueinheiten wie zum Beispiel  $[\text{P}_{10}]^{6-}$  in  $\text{Au}_7\text{P}_{10}\text{I}$ <sup>134</sup> oder  $[\text{P}_{11}]^{3-}$  in  $\text{Ag}_3\text{P}_{11}$  konnten auch „molekulare“ Baueinheiten, die sog. Adamantane und Ufosane synthetisiert werden.

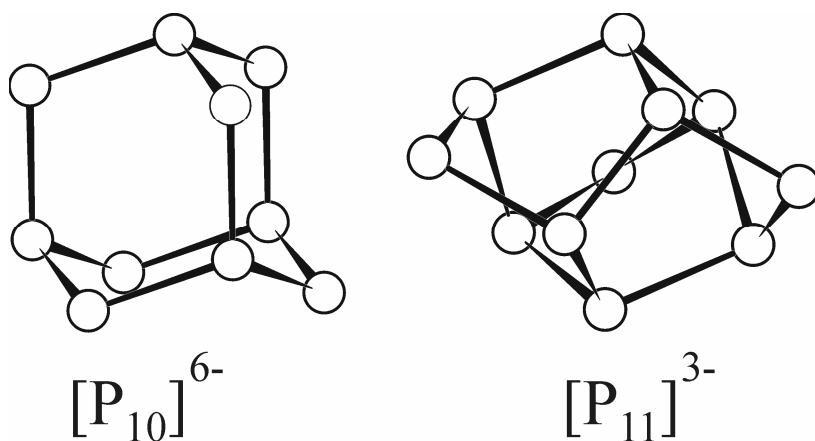


Abbildung 7.1.1: Adamantananalogenes  $[\text{P}_{10}]^{6-}$  und „Ufosan“  $[\text{P}_{11}]^{3-}$ . Die dreizählige Achse des  $D_3$ -symmetrischen Ufosans steht in der Papierebene. Daten aus <sup>157</sup> für  $[\text{P}_{10}]^{6-}$  und <sup>164</sup> für  $[\text{P}_{11}]^{3-}$ . Ein Beispiel einer vom  $\text{P}_4$ -Molekül abzuleitenden Verbindung mit einem adamantananalogon, molekularen  $[\text{P}_{10}]^{6-}$  ist  $\text{Cu}_4\text{SnP}_{10}$ .<sup>153</sup> Ein von einem bisher unbekannten Phosphorkuban abzuleitendes Polyanion stellt  $[\text{P}_{11}]^{3-}$ , das sogenannte Ufosan, dar (siehe Abbildung 7.1.1). Erstmals beobachtet wurde dieses  $D_3$ -symmetrische Anion in Alkalimetall-Phosphiden der Zusammensetzung  $\text{M}_3\text{P}_{11}$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ )<sup>154, 155, 156, 157, 158, 159</sup> und  $\text{Cs}_3\text{P}_{11} \cdot 3\text{NH}_3$ .<sup>160</sup>

## 7.2. Ufosananaologes $\text{P}_8\text{Se}_3$ in Kupfer(I)-iodid: $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$

### 7.2.1. Gang der Strukturbestimmung

$(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ , das in Form roter verwachsener Plättchen anfällt, kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbcm* (Nr. 57) mit den Gitterkonstanten  $a = 9,135(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,351(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,873(1) \text{ \AA}$  und  $V = 1565,2(2) \text{ \AA}^3$ . Kristallographische Daten sind in Tabelle 7.2.1 zusammengestellt, Lage- und Auslenkungsparameter sind im Anhang in den Tabellen 15.5.1 und 15.5.2 zusammengefasst.

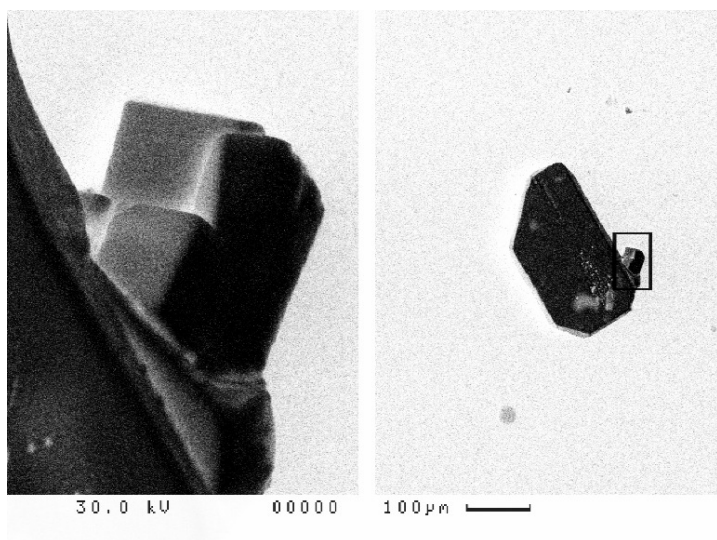


Abbildung 7.2.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ .

Tabelle 7.2.1: Kristallographische Daten von  $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  (Standardabweichungen in Klammern)

Verbindung	$(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$
Temperatur (K)	298
Molgewicht ( $\text{g mol}^{-1}$ )	865,52
Kristallgröße ( $\text{mm}^3$ )	0,36 x 0,30 x 0,04
Farbe	rot
Kristallsystem	orthorhombisch
Kristallform	Platte
Raumgruppe	<i>Pbcm</i> (Nr. 57)
Gitterkonstanten ( $\text{\AA}$ )	$a = 9,135(1)$ $b = 12,3511(1)$ $c = 13,873(1)$
Zellvolumen ( $\text{\AA}^3$ )	$V = 1565,2(2)$
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{X-ray}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	3,673
$\mu_{\text{Mo K}\alpha}$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	14,421
Diffraktometer	STOE IPDS I
Wellenlänge	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
Orientierter Graphit Monochromator	
$\varphi$ -range ( $^\circ$ )	$-2 \leq \varphi \leq 359,6$
$\Delta\varphi$ ( $^\circ$ )	1,6
Bildplattenabstand (mm)	60
Absorptionskorrektur	numerisch
Kristallbeschreibung mit <i>x</i> Flächen, Form optimiert mit X-SHAPE <sup>41</sup>	6
Gemessene Bildplatten	226
$\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	$2,77 < \theta < 25,05$
<i>hkl</i> -Bereich	$-10 \leq h \leq 9$ $-14 \leq k \leq 14$ $-16 \leq l \leq 16$
Anzahl gemessener Reflexe	8639
$R_{\text{int}}$	0,0931
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	1446
Anzahl Parameter	75
Programm	Shelx 97 <sup>42</sup>
$R1$ <sup>1)</sup> ( $I > 3\sigma_I$ ); $R1$ (alle Refl.)	0,0369; 0,0545
$wR2$ <sup>2)</sup> ( $I > 3\sigma_I$ ); $wR2$ (alle Refl.)	0,0771; 0,0816
GooF <sup>3)</sup>	0,913
Restelektronendichte	
Max. ( $\text{e \AA}^{-3}$ )	+ 1,772
Min. ( $\text{e \AA}^{-3}$ )	- 0,995

1) 2) 3) siehe Kapitel 15.8

## 7.2.2. Strukturbeschreibung

In dieser Adduktverbindung werden die Phosphorselenidkäfige durch Rauten aus Kupferiodid koordiniert. Jede  $[\text{Cu}_2\text{I}_2]$  Raute koordiniert vier Käfigmoleküle.

Das Käfigmolekül besitzt idealisiert  $D_3$ -Symmetrie. Durch die Einbettung in die Kristallstruktur erfolgt eine Symmetrierniedrigung zu  $C_2$ . Der  $\text{P}_8\text{Se}_3$  Käfig lässt sich ausgehend von einem verzerrten Würfel aus acht Phosphoratomen wie in Abbildung 7.2.2 gezeigt ableiten.

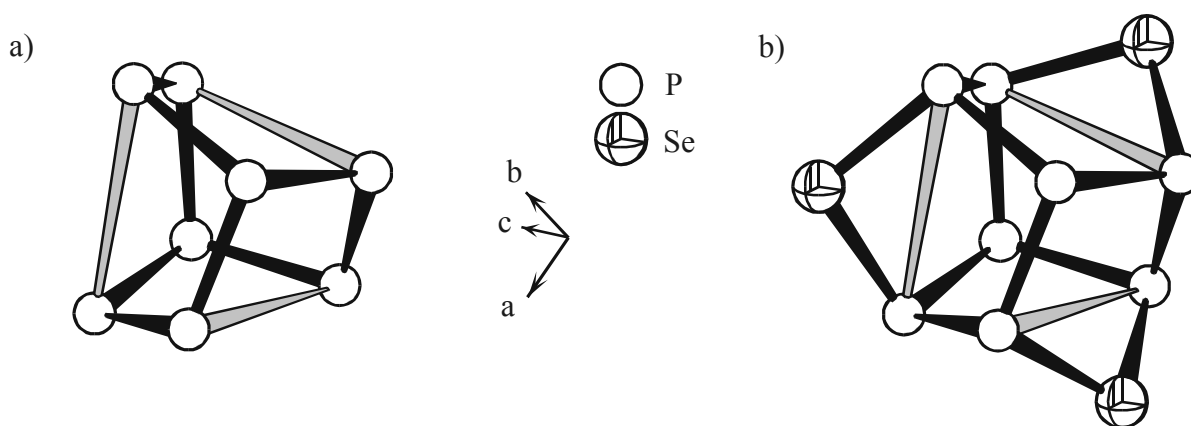


Abbildung 7.2.2: Grundgerüst des  $\text{P}_8\text{Se}_3$  Käfigs. Die acht Phosphoratomen bilden einen verzerrten Würfel a). Die drei grau gezeichneten Kanten stellen keine Bindungen dar, sondern vervollständigen das Grundgerüst des Würfels. b) Diese nicht bindenden Kanten werden von den drei Selenatomen überkappt. Die idealisierte  $D_3$ -Symmetrie des Käfigs wird im Kristallverband zu  $C_2$  reduziert.

Die drei grau gezeichneten Hilfslinien vervollständigen die Kanten des Würfels. Diese fiktiven Kanten werden von den drei Selenatomen des Käfigs überbrückt, die über eine dreizählige Drehachse verknüpft sind. Wird der Würfel auf eine Ecke gestellt und von oben betrachtet, ist die dreizählige Symmetrie einfach zu erkennen. Die Achse verläuft durch die symmetrieäquivalenten Atome P1 und P1'. Durch die Symmetrierniedrigung des Käfigs von  $D_3$ - auf  $C_2$ -Symmetrie beim Einbau in die Kristallstruktur verläuft die entstehende zweizählige Achse durch Se1 und die Bindung zwischen P3 und P3'. Das Atom P1 weist jeweils drei kovalente Bindungen zu den Phosphoratomen P2, P3 und P4 auf. Diese drei Atome bilden jeweils zwei Bindungen zu Phosphor und eine zu einem Selenatome aus (vergleiche Abbildung 7.2.3).

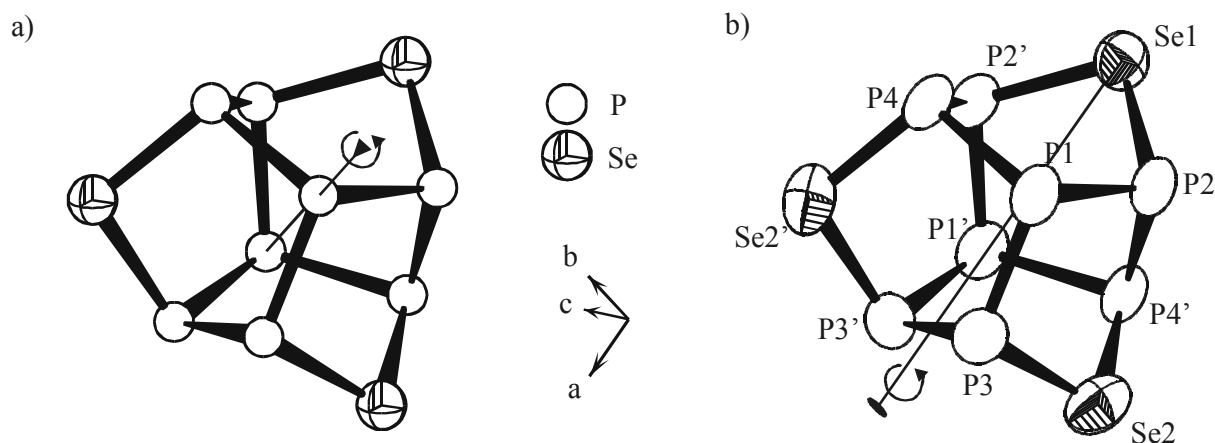


Abbildung 7.2.3:  $\text{P}_8\text{Se}_3$  Moleküle in  $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ . a) Die höchstzählige Achse des  $D_3$ -symmetrischen  $\text{P}_8\text{Se}_3$  Moleküls verläuft durch die Atome P1 und P1'. Sichtbar wird sie, wenn man den verzerrten und dreifach kantenüberbrückte Würfel auf das P1 stellt. b) Die Symmetriereduktion beim Einbau in das Kristallgitter von  $D_3$  zur  $C_2$  in  $b$  erhält nur die zweizählige Achse durch die P3-P3' Bindung und Se1. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %.

Tabelle 7.2.2: Bindungslängen in  $\text{P}_8\text{Se}_3$  in  $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ .

Bindung zwischen den Atomen	Bindungslänge in Å
P1-P2	2,246(3)
P1-P3	2,226(3)
P1-P4	2,237(3)
P2-P4	2,213(3)
P3-P3'	2,227(3)
P2-Se1	2,253(2)
P3-Se2	2,268(2)
P4-Se2	2,275(2)

Tabelle 7.2.3: Bindungswinkel zwischen den Käfigatomen in  $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ .

Phosphoratome	Winkel in °	Phosphor- und Selenatome	Winkel in °
P2-P1-P3	104,4(1)	P1-P2-Se1	103,6(1)
P2-P1-P4	105,1(1)	P4-P1-Se1	99,4(1)
P3-P1-P4	104,9(1)	P1-P3-Se2	100,7(1)
P1-P2-P4'	104,6(1)	P3'-P3-Se2	95,7(1)
P1-P3-P3'	102,7(1)	P1-P4-Se2'	102,9(1)
P1-P4-P2'	98,9(1)	P2'-P4-Se2'	93,2(1)
		P2-Se1-P2'	93,1(1)
		P3-Se2-P4'	99,0(1)

Der mittlere Phosphor-Phosphor-Bindungsabstand liegt bei  $\bar{d}(\text{P-P}) = 2,23 \text{ Å}$ , die Extremwerte sind  $d_{\min}(\text{P2-P4}) = 2,213(3) \text{ Å}$  und  $d_{\max}(\text{P1-P2}) = 2,246(3) \text{ Å}$ . Die Bindungswinkel P-P-P am P1 variieren zwischen  $104,36^\circ$  und  $105,05^\circ$ . Der von den Phosphoratomen (P1-P4-P2')

eingeschlossene Winkel ist mit  $98,87^\circ$  der kleinste. Die Winkel P-Se-P entsprechen mit  $93,13^\circ$  (Se1) und  $98,96^\circ$  (Se2) den für Phosphorselenide erwarteten Beträgen.

Die Phosphor- und Selenatome haben einen mittleren Abstand von  $\bar{d}(\text{P-Se}) = 2,265 \text{ \AA}$ , der entsprechend den Erwartungen nur geringfügig größer ist als  $\bar{d}(\text{P-P})$ .

Die Bindungsabstände für Kupfer und Iod liegen im Bereich von  $d_{\min}(\text{Cu-I}) = 2,579(2) \text{ \AA}$  und  $d_{\max}(\text{Cu-I}) = 2,684(2) \text{ \AA}$ . Es fällt auf, dass die beiden genannten Abstände zum Kupferatom Cu1 gehören. Die Abstände von Kupferatom Cu2 zu den Iodatomen I1 und I2 liegen näher am Mittelwert von  $\bar{d}(\text{Cu-I}) = 2,631(2) \text{ \AA}$ . Der Kupfer-Kupfer Abstand beträgt  $d(\text{Cu-Cu}) = 3,039(2) \text{ \AA}$ , der Iod-Iod Abstand misst  $d(\text{I-I}) = 4,295(1) \text{ \AA}$ . Die Bindungslängen an den Kupferatomen und die entsprechenden -winkel sind in den Tabelle 7.2.4 und Tabelle 7.2.5 zusammengefasst.

Tabelle 7.2.4: Abstände der  $[\text{CuP}_2\text{I}_2]$ -Tetraeder in  $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ . Nichtbindende Abstände kursiv.

Bindungspartner	Abstände / $\text{\AA}$	Bindungspartner	Abstände / $\text{\AA}$
Cu1-I1	2,684(2)	Cu1-Cu2	3,039(2)
Cu1-I2	2,579(2)	I1-I2	4,295(1)
Cu2-I1	2,657(2)		
Cu2-I2	2,604(2)		
Cu1-P1	2,255(2)		
Cu2-P2	2,277(2)		

Tabelle 7.2.5: Winkel der  $[\text{CuP}_2\text{I}_2]$ -Tetraeder in  $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ .

Bindungspartner	Winkel in $^\circ$
I1-Cu1-I2	109,39(6)
I1-Cu2-I2	109,46(6)
Cu1-I1-Cu2	69,36(5)
Cu1-I2-Cu2	71,79(6)
P1-Cu1-P1'	116,91(7)
P2-Cu2-P2'	121,31(6)
P1-Cu1-I1	99,93(5)
P1-Cu1-I2	114,12(5)
P2-Cu2-I1	104,84(5)
P2-Cu2-I2	107,97(7)

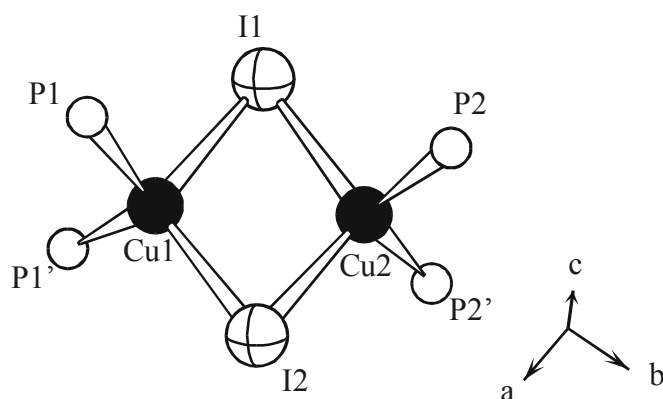


Abbildung 7.2.4: Rautenförmige  $[\text{Cu}_2\text{I}_2]$  Einheit in  $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ . Die erste Koordinationssphäre zu Phosphor ist eingezeichnet.

Kupfer ist tetraedrisch durch zwei Phosphor und zwei Iod koordiniert und bildet  $[\text{CuP}_2\text{I}_2]$ -Doppeltetraeder aus. Die Verknüpfung erfolgt über eine gemeinsame Iodkante. In  $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  sind die Doppeltetraeder entlang  $a$  übereinander gestapelt angeordnet. Entlang  $b$  besitzen sie gegenüber der Achse eine leichte Verkipfung, die durch die Koordination an die  $\text{P}_8\text{Se}_3$  Moleküle bedingt ist (siehe Abbildung 7.2.5). Kupferiodid fungiert als Abstandhalter für die  $\text{P}_8\text{Se}_3$  Moleküle und verhindert vermutlich so die Polymerisation der Käfige.

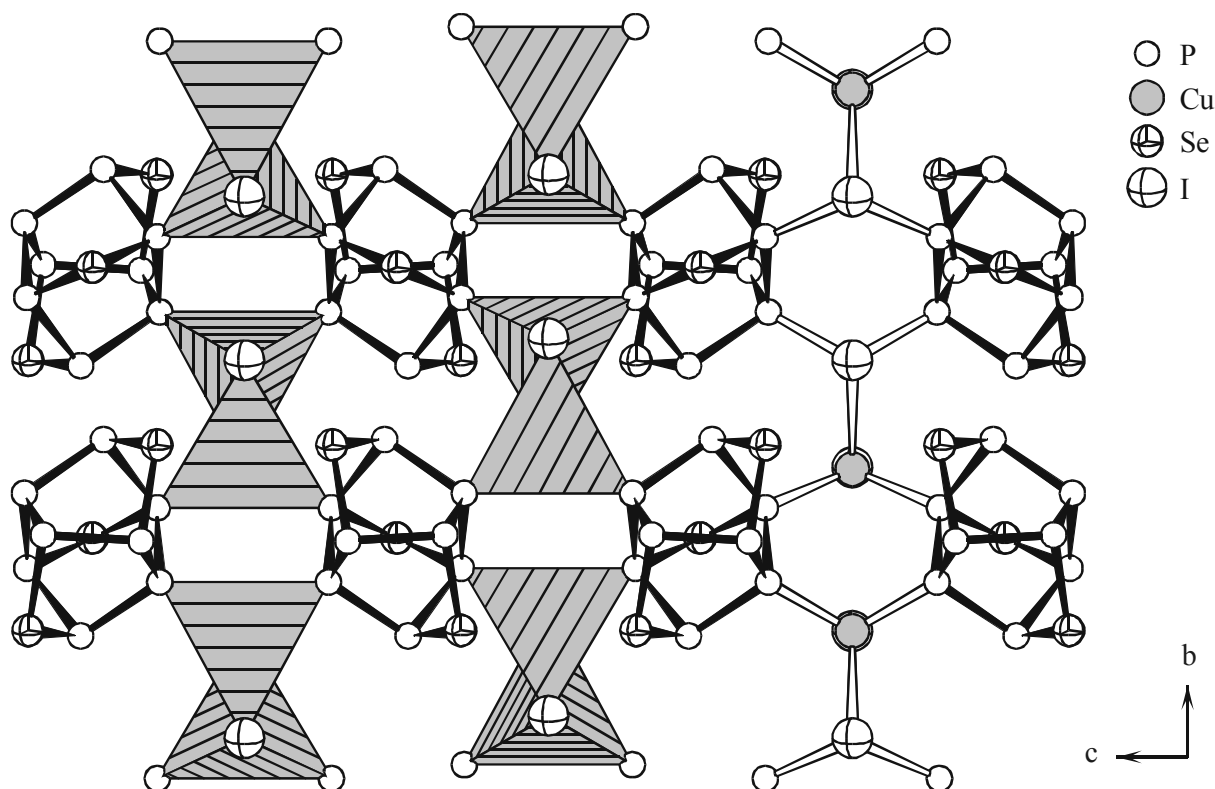


Abbildung 7.2.5: Verknüpfung der ufosananalogen, ungeladenen, heteronuklearen Phosphorselenidkäfige durch  $[\text{Cu}_2\text{I}_2]$  Doppeltetraeder (linker Abschnitt). Rechts im Bild sind die Kupfer(I)-iodid-Einheiten ohne tetraedrische Umgebung dargestellt.

Jedes  $\text{P}_8\text{Se}_3$ -Molekül koordiniert über vier Phosphorpositionen an verschiedene Kupferiodid-Rauten. Die Käfige sind in  $c$ -Richtung durch Kupferiodideinheiten voneinander getrennt, haben aber in  $a$ - und in  $b$ -Richtung nur Phosphorselenidkäfige als Nachbarn. Es ergibt sich eine Stapelfolge, in der Schichten aus Käfigen und  $[\text{Cu}_2\text{I}_2]$ -Rauten abwechselnd parallel (001) gestapelt werden. Die kürzesten Abstände zwischen den Käfigen innerhalb der Schichten liegen bei 3,9 Å:  $d_{\min}(\text{P4-P4}) = 3,816(3)$  Å und bei  $d_{\min}(\text{Se2-Se2}) = 3,998(1)$  Å zwischen den Schichten.

### 7.3. Ufosananaologes $\text{P}_8\text{Se}_3$ in Kupfer(I)-bromid: $(\text{CuBr})_2\text{P}_8\text{Se}_3$

#### 7.3.1. Gang der Strukturbestimmung

Oranges  $(\text{CuBr})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  kristallisiert isotyp zum, im vorhergehenden Kapitel beschriebenen, höheren Homologen  $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  in der Raumgruppe  $Pbcm$  (Nr. 57). Die Gitterkonstanten sind  $a = 8,761(1)$  Å,  $b = 11,957(1)$  Å,  $c = 13,858(1)$  Å,  $V = 1451,8(3)$  Å<sup>3</sup> und  $Z = 4$ . Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 7.3.1 zusammengestellt, Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 15.6.1 und Tabelle 15.6.2 hinterlegt.



Tabelle 7.3.1: Kristallographische Daten von  $(\text{CuBr})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  (Standardabweichungen in Klammern).

Verbindung	$(\text{CuBr})_2\text{P}_8\text{Se}_3$
Temperatur (K)	298
Molgewicht ( $\text{g mol}^{-1}$ )	554,4
Kristallgröße ( $\text{mm}^3$ )	0,08 x 0,07 x 0,06
Farbe	orange
Kristallsystem	orthorhombisch
Kristallform	Quader
Raumgruppe	<i>Pbcm</i> (Nr. 57)
Gitterkonstanten (Å)	$a = 8,761(1)$ $b = 11,957(1)$ $c = 13,858(1)$
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	$V = 1451,8(3)$
Z	4
$\rho_{\text{X-ray}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	3,5290(6)
$\mu_{\text{Mo K}\alpha}$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	16,799
Diffraktometer	STOE IPDS I
Wellenlänge	$\lambda = 0,71073 \text{ Å}$
Orientierter Graphit Monochromator	
$\varphi$ -Bereich (°)	$0 \leq \varphi \leq 360$
$\Delta\varphi$ (°)	1
Bildplattenabstand (mm)	65
Absorptionskorrektur	numerisch
Kristallbeschreibung mit x Flächen, Form optimiert mit X-SHAPE <sup>41</sup>	6
Gemessene Bildplatten	360
Zeit/Bildplatte (min)	40
$\theta$ -Bereich (°)	$2,77 < \theta < 25,05$
$hkl$ -Bereich	$-10 \leq h \leq 5$ $-14 \leq k \leq 15$ $-17 \leq l \leq 17$
Anzahl gemessener Reflexe	5192
$R_{\text{int}}$	0,0609
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	1477
Anzahl Parameter	75
Programm	Jana2000 <sup>120</sup>
$R1^{1)}$ ( $I > 3\sigma_I$ ), $R1$ (alle Refl.)	0,0404, 0,0902
$wR2^{2)}$ ( $I > 3\sigma_I$ ), $wR2$ (alle Refl.)	0,0902, 0,0961
GooF <sup>3)</sup>	1,03
Restelektronendichte	
Max. ( $\text{e Å}^{-3}$ )	+ 2,13
Min. ( $\text{e Å}^{-3}$ )	- -1,91

1) 2) 3) siehe Kapitel 15.8

### 7.3.2. Strukturbeschreibung

Aufgrund der Isotypie von  $(\text{CuBr})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  zu  $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  wird an dieser Stelle auf eine Beschreibung der Struktur verzichtet und auf Kapitel 7.2.2 verwiesen.

## 7.4. Diskussion

Das  $\text{P}_8\text{Se}_3$ -Molekül entspricht in der Geometrie dem  $[\text{P}_{11}]^{3-}$ -Polyanion, das wegen seines außergewöhnlichen Aussehens Ufosan genannt wurde. Das Polyanion konnte in den Verbindungen  $\text{Na}_3\text{P}_{11}$ ,  $\text{K}_3\text{P}_{11}$  und  $\text{Cs}_3\text{P}_{11}\cdot 3\text{NH}_3$  stabilisiert werden. Die drei negativ geladenen, zweibindigen, kantenüberbrückenden Phosphoratome werden entsprechend dem Zintl-Klemm-Konzept durch Selen ersetzt. Dadurch wird das dreifach negativ geladene Polyanion  $[\text{P}_{11}]^{3-}$  in das neutrale heteroatomare  $\text{P}_8\text{Se}_3$  Molekül überführt. Von der in der Gasphase zu erwartenden  $D_3$  Symmetrie weicht das im Kristallverband befindliche  $\text{P}_8\text{Se}_3$ -Molekül unter Symmetrierniedrigung nach  $C_2$  aus. Mit der Einlagerung des  $\text{P}_8\text{Se}_3$  in  $(\text{CuX})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) konnte dieses Heteroufosan zum ersten Mal nachgewiesen werden. Die mittleren P-P- und P-Se-Bindungsabstände liegen mit ca. 2,23 Å im Bereich von typischen P-P-Bindungsabständen. Daraus resultiert für die Höhe des  $\text{P}_8\text{Se}_3$  Moleküls (z. B. in  $(\text{CuBr})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ ) definiert durch den P1-P1' Abstand, mit 3,70 Å nahezu ein identischer Wert wie die 3,78 Å im  $[\text{P}_{11}]^{3-}$  Anion von  $\text{Cs}_3\text{P}_{11}\cdot 3\text{NH}_3$ . Ebenso differiert der Abstand der Selenatome in  $\text{P}_8\text{Se}_3$  nur geringfügig von den Abständen im  $[\text{P}_{11}]^{3-}$ . Bei diesem Vergleich muss jedoch berücksichtigt werden, dass die sich Temperaturen der Strukturbestimmungen von  $(\text{CuX})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  (25 °C) und  $\text{Cs}_3\text{P}_{11}\cdot 3\text{NH}_3$  (-150 °C) deutlich unterscheiden. Den signifikantesten Unterschied in der Geometrie der hetero- und homonuklearen Baugruppen ist beim Bindungswinkel der zweibindigen Atome zu beobachten. Im Falle des heteroatomaren  $\text{P}_8\text{Se}_3$  liegen die Winkel zwischen 92,9 und 99,5° während beim  $[\text{P}_{11}]^{3-}$  Winkel von 95,6 bis 96,7° realisiert sind. Vergleicht man die Bindungsabstände der  $\text{P}_8\text{Se}_3$ -Moleküle beider Homologe, zeigt sich keine signifikante Änderung mit Austausch des Halogens. Alle vergleichbaren P-P- und P-Se-Bindungsabstände der  $\text{P}_8\text{Se}_3$ -Baueinheiten variieren innerhalb der dreifachen Standardabweichung oder deutlich darunter.

Das  $\text{P}_8\text{Se}_3$  Molekül wird durch die auch in  $\text{CuIP}_4\text{Se}_4$  beobachtete rautenförmige  $[\text{Cu}_2\text{X}_2]$ -Bau-einheit koordiniert. Die in  $(\text{CuX})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  vorliegende  $[\text{Cu}_2\text{X}_2]$ -Raute ist im Gegensatz zu  $(\text{CuI})\text{P}_4\text{Se}_4$  nicht symmetrisch, das heißt es liegen vier kristallographisch unterschiedliche Atome gegenüber zwei in  $\text{CuIP}_4\text{Se}_4$  vor.

Im Gegensatz zu  $(\text{CuX})_3\text{P}_4\text{Se}_4$  lässt sich bei  $(\text{CuX})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  keine signifikante strukturelle Änderung beim Austausch des Halogenids nachweisen. Offensichtlich stellt  $\text{P}_8\text{Se}_3$  geringere Anforderungen an die Größe und das Koordinationsvermögen der umgebenden Matrix, als die oben beschriebenen  $\beta\text{-P}_4\text{Q}_4$  Käfige ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ). Ebenso ist die unterschiedliche Ausprägung der Kupfer(I)-halogenidmatrix zu beachten. Dieser Aspekt bestätigt sich auch bei einer Analyse der Gitterkonstanten von  $(\text{CuX})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ . Während die  $a$ - und  $b$ -Parameter der Gitterkonstanten variieren, zeigt sich nahezu kein Effekt beim Austausch des Halogens auf die  $c$ -Gitterkonstante. Der unterschiedliche Ionenradius des Halogenids wirkt sich somit nur in die Richtungen mit Cu-X-Bindungsanteilen aus. Dieser Effekt wurde schon bei  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Q}_4$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) beobachtet.

## 8. Kupfer(I)-iodidreiche Phosphorchalkogenid-Adduktverbindungen

### 8.1. Einleitung und strukturemisches Umfeld

Im Rahmen früherer Untersuchungen wurden erste Hinweise auf die Existenz kupferiodidreicher Adduktphasen der ungefähren Zusammensetzung „ $(\text{CuI})_{13}\text{P}_m\text{Se}_n$ “ und „ $(\text{CuI})_{13}\text{P}_m\text{S}_n$ “ ( $m, n = 4-5$ ) erhalten.<sup>13</sup> Die Phasen kristallisieren vermutlich kubisch mit Gitterkonstanten um 19,6 Å. Auf Basis von Auslöschungsbedingungen wurden als mögliche Raumgruppen  $Fm\bar{3}c$  oder  $F\bar{4}3c$  bestimmt. Resultierend aus einer Analyse der statistischen Parameter wurde durch Freudenthaler die zentrosymmetrische Raumgruppe  $Fm\bar{3}c$  favorisiert. Bei diesen Phasen konnte aufgrund einer starken Fehlordnung in der Kupferteilstruktur sowie einer Rotationsfehlordnung einer PSe-Baugruppe keine exakte Zusammensetzung angegeben werden. Zwei Modellvorstellungen wurden zur Eingrenzung der Zusammensetzungsproblematik diskutiert. Neben der Existenz von verschiedenen Verbindungen mit definierter Zusammensetzung und einem diskreten Phosphor-Selenmolekül wurde die Möglichkeit der Koexistenz verschiedener P-Se Moleküle in einer Phase angeführt. An Phasen einer mittleren Zusammensetzung von  $(\text{CuI})_8\text{P}_6\text{Se}_6$  wurden Leitfähigkeitsuntersuchungen durchgeführt, die auf eine erhöhte Ionenleitfähigkeit schließen ließen.

Im Zuge einer Transformation des Matrix-Synthesekonzeptes<sup>5</sup> auf Zinkhalogenid-Phasen konnte die Struktur der Verbindung  $(\text{ZnI}_2)_6\text{ZnSeP}_4\text{Se}_4$  aufgeklärt werden.<sup>38</sup> Bei  $(\text{ZnI}_2)_6\text{ZnSeP}_4\text{Se}_4$  handelt es sich um eine Adduktverbindung aus Zinkiodid, Zinkselenid und  $\text{P}_4\text{Se}_n$  Molekülen. Aus strukturellen Vergleichen konnte eine Analogie zu „ $(\text{CuI})_{13}\text{P}_m\text{Se}_n$ “ hergestellt werden. So kristallisiert  $(\text{ZnI}_2)_6\text{ZnSeP}_4\text{Se}_n$  ebenfalls kubisch mit Gitterkonstanten um 19,5 Å in einem der oben aufgeführten Raumgruppentypen. Im Gegensatz zu der stark fehlgeordneten Kupfer-Teilstruktur in „ $(\text{CuI})_{13}\text{P}_m\text{Se}_n$ “ ist die Zink-Teilstruktur in  $(\text{ZnI}_2)_6\text{ZnSeP}_4\text{Se}_n$  geordnet und ließ damit eine exakte Bestimmung der Zusammensetzung der formal aus Zinkiodid und Zinkselenid aufgespannten „Matrix“ zu. Die Fehlordnung der PSe-Baueinheit ist jedoch noch präsent. Aus Festkörper-NMR-Experimenten konnte der Einbau sowohl von  $\text{P}_4\text{Se}_3$  als auch von  $\text{P}_4\text{Se}_4$  nachgewiesen werden.

Strukturelle Verwandtschaften beider Verbindungen bestehen zur Verbindungsklasse der Boracite  $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )<sup>161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176</sup>, zu  $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>177</sup> und  $\text{KInI}_4$ <sup>178</sup>, die alle im Raum-

gruppentyp  $F\bar{4}3c$  kristallisieren. Im Raumgruppentyp  $Fm\bar{3}c$  gibt es strukturelle Gemeinsamkeiten zu  $Rb_{11}O_3$ <sup>179</sup>,  $KTiBr_4 \cdot 2H_2O$ <sup>180</sup> und  $SbBe_{13}$ .<sup>181</sup> Allen diskutierten Verbindungen gemeinsam ist ein komplexes, aus topologischer Sicht gleich aufgebautes Tetraedernetzwerk variabler Zusammensetzung, das acht Hohlräume um die Zentren der acht Oktanden der kubischen Einheitszelle aufspannt. Grundlegende Unterschiede bestehen in der Besetzung dieser Hohlräume, die bei den Boraciten formal durch  $M_6X$ -Oktaeder, bei  $RbTiBr_4 \cdot H_2O$  durch fehlgeordnetes Kristallwasser und Rb und bei  $KInI_4$  durch  $K_4$ -Tetraeder aufgefüllt werden.

Abbildung 8.1.1 verdeutlicht die Gemeinsamkeiten des komplexen Netzwerkes um die Oktandzentren und die Auffüllvarianten von „ $(CuI)_{13}P_mSe_n$ “ und  $(ZnI_2)_6ZnSeP_4Se_n$  im Vergleich zu den im Raumgruppentyp  $F\bar{4}3c$  kristallisierenden Verbindungen wie den Boraciten,  $RbTiBr_4 \cdot H_2O$  oder  $KInI_4$ . Ebenso sind Beispiele für den Raumgruppentyp  $Fm\bar{3}c$  in der Literatur beschrieben, wo ein ähnlich aufgebautes Netzwerk Hohlräume um die acht Oktandzentren aufspannt, die wiederum in unterschiedlicher Weise zentriert werden. Beispiele sind  $M_6Cl_{16}$  ( $M = Si, Ge$ )<sup>182, 183</sup>,  $[Fe(NH_3)_6]Cu_8Sb_3S_{13}$ <sup>184</sup> oder  $Tl_2Zn(CN)_4$ .<sup>185</sup>

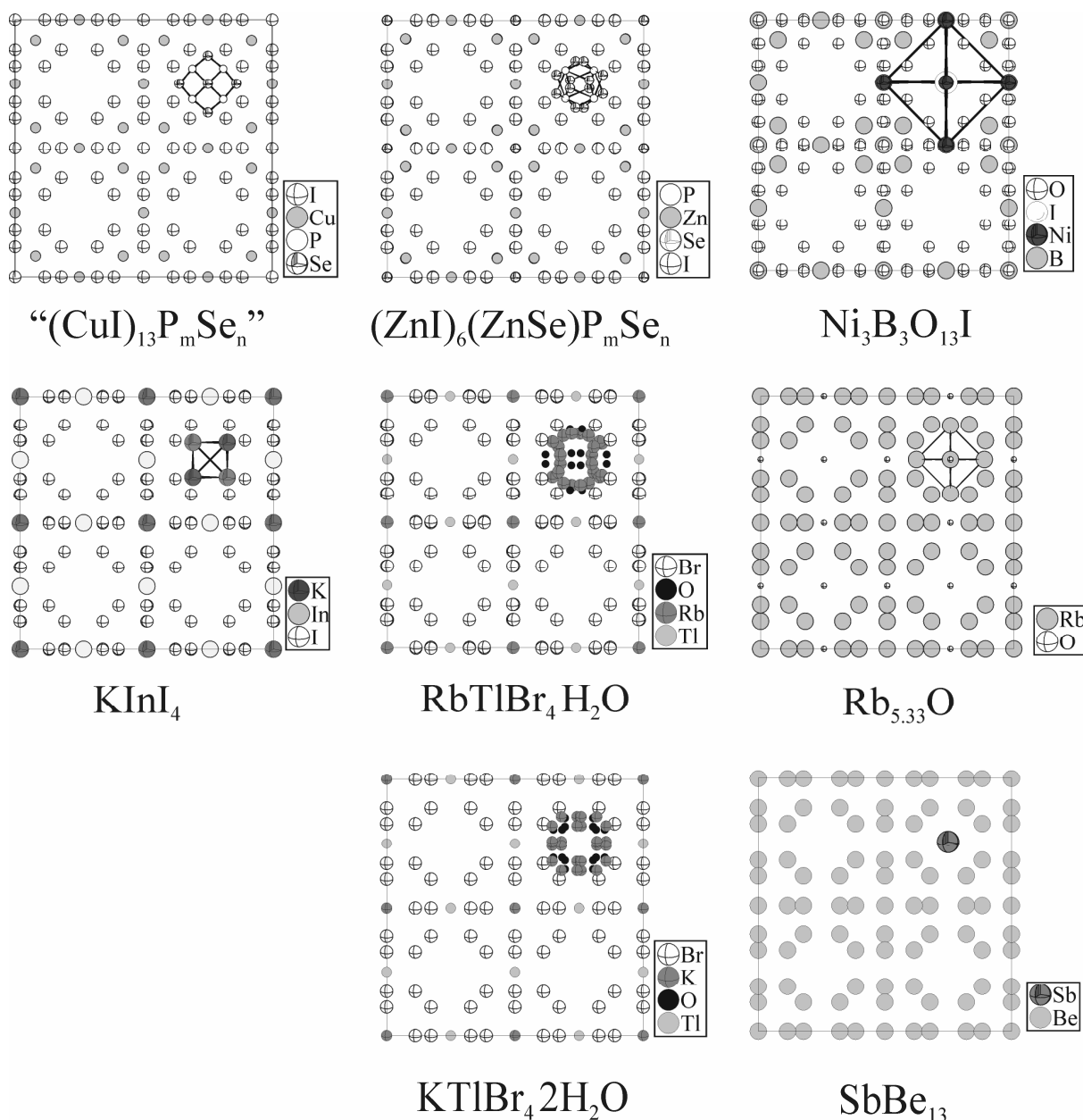


Abbildung 8.1.1: Projektionen der Kristallstrukturen von zu „(CuI)<sub>13</sub>P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub>“ isostrukturellen Verbindungen. Ein komplexes Netzwerk unterschiedlicher Zusammensetzung jedoch vergleichbaren Aufbaus spannt Hohlräume um die acht Oktanzentren der kubischen Einheitszelle auf. Beispielhaft ist jeweils eine diesen Hohlraum zentrierende Einheit eingezeichnet.

Eine einfache Art der Klassifizierung aller bisher diskutierten Verbindungen erlaubt die Betrachtung des Polyeders, gebildet durch die direkten Nachbarn um die Oktanzentren. Mit der Variabilität der Polyeder und der Zusammensetzung der Netzwerkstruktur lassen sich die unterschiedlichsten Baueinheiten entsprechend Größe und Ladung einbauen. Stellvertretend für die in Abbildung 8.1.2 diskutierten Verbindungen wird das Koordinationspolyeder von (ZnI<sub>2</sub>)<sub>6</sub>ZnSeP<sub>m</sub>Se<sub>n</sub> den entsprechenden Polyedern von Ge<sub>6</sub>Cl<sub>16</sub>, [Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cu<sub>8</sub>Sb<sub>3</sub>S<sub>13</sub> und Tl<sub>2</sub>Zn(CN)<sub>4</sub> gegenübergestellt.

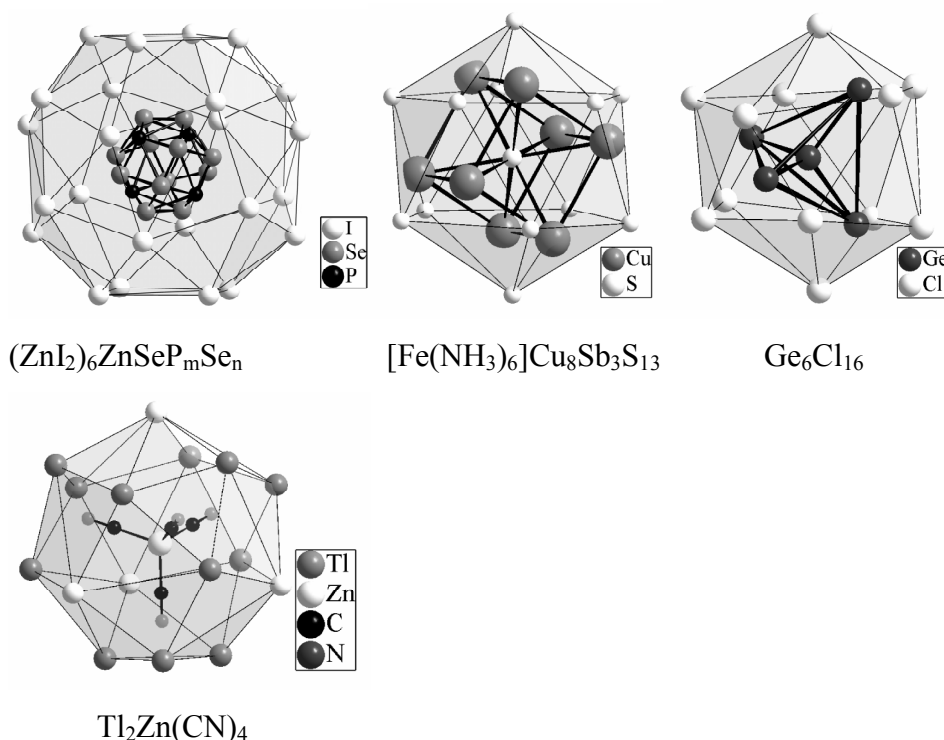


Abbildung 8.1.2: Koordinationspolyeder um die Oktanzentren der kubischen Einheitszelle von  $(\text{ZnI}_2)_6\text{ZnSeP}_m\text{Se}_n$ ,  $\text{Ge}_6\text{Cl}_{16}$ ,  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cu}_8\text{Sb}_3\text{S}_{13}$  und  $\text{Tl}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ . Die zentrierende Baueinheit ist eingezeichnet und durch schwarze Verbindungslinien hervorgehoben.

Klassifiziert man Polyeder anhand der Anzahl von Atomen auf Scharen paralleler Ebenen, wobei diese Atome direkt auf oder um diese Ebenen herum lokalisiert sein können, so lassen sich ein 4:8:8:4-Polyeder (Schläfli Symbol  $3^4.4$ , engl. snub cube), ein regulärer 1:5:5:1-Polyeder (Ikosaeder), ein verzerrter 1:5:5:1-Polyeder und ein 1:6:6:3-Polyeder (Friauf-Polyeder) unterscheiden. Diese Polyeder sind weit verbreitet. So findet man das 4:8:8:4-Polyeder in  $\text{SbBe}_{13}$  und  $\text{NaZn}_{13}$ <sup>186</sup> und das Ikosaeder und das Friauf-Polyeder in der Strukturfamilie der Argyrodite<sup>187</sup> wieder.

Die sicher bekannteste Strukturfamilie von Hohlraum-Netzstrukturen mit nicht aufgefüllten Hohlräumen sind die Zeolithe. Stellvertretend soll an dieser Stelle Zeolith A<sup>188</sup> genannt werden.

## 8.2. Die Phase $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})\text{P}_m\text{Se}_n$ ( $m, n \approx 4$ )

Im Rahmen früherer Untersuchungen an Kupfer(I)-halogenid reichen Phosphorchalkogenid-Addukten wurden Hinweise auf die Existenz einer Phase der Zusammensetzung „ $(\text{CuI})_{13}\text{P}_m\text{Se}_n$ “ ( $m, n = 4-5$ ) erhalten.<sup>13</sup> Durch Freudenthaler wurden ein Strukturmodell für diese Phase postuliert und impedanzspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Aufgrund von stark fehlgeordnetem Kupfer und einer zusätzlichen Fehlordnung in der molekularen Phosphorchalkogenid-Teilstruktur konnte keine exakte Zusammensetzung angegeben werden. Motiviert durch die Ergebnisse von Freudenthaler wurden weiterführende Untersuchungen durchgeführt.

### 8.2.1. Gang der Strukturbestimmung

Reflexintensitäten von ausgesuchten Kristallen wurden mittels des IPDS gesammelt. Anhand der Auslöschungsbedingungen konnten die möglichen Raumgruppen auf  $Fm\bar{3}c$  und  $F\bar{4}3c$  eingegrenzt werden. Die Strukturen wurden unter Verwendung des Programmes Shelx97<sup>42</sup> mittels direkter Methoden gelöst und mit dem Programmpaket Jana2000<sup>120</sup> verfeinert. Die kristallographischen Daten, Lageparameter und Besetzungsfaktoren der Strukturmodelle in beiden möglichen Raumgruppen sind in den Tabellen 8.2.1 und 8.2.2 zusammengestellt. In beiden Raumgruppen konnte ein chemisch sinnvolles Strukturmodell, basierend auf 10 Atompositionen, ermittelt werden. Im Zuge der Strukturverfeinerung wurden die Besetzungsfaktoren von 6 Kupferpositionen und einer Phosphor- und Selenposition frei verfeinert, da hohe Werte für die Auslenkungsparameter auf eine Unterbesetzung schließen ließen und eine Besetzung der Positionen durch andere Elemente chemisch nicht sinnvoll erschien. Mit Besetzungsfaktoren für die Kupferpositionen kleiner 0,5 (siehe Tabellen 8.2.2 und 8.2.3) resultiert eine stark fehlgeordnete Kupfer-Teilstruktur, die interessante elektrische Eigenschaften erwarten lässt. Aufgrund der Tatsache, dass sich die Raumgruppen durch die Existenz eines Inversionszentrums unterscheiden, wurde bei dem Strukturmodell in  $F\bar{4}3c$  das Auftreten eines möglichen Inversionszwillinges untersucht. Das Zwillingsverhältnis konnte nicht exakt bestimmt werden, liegt jedoch im Bereich von 1:1.



Tabelle 8.2.1 Kristallographische Daten von (CuI)<sub>12</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub>.

Raumgruppe	$Fm\bar{3}c$ (Nr. 226)	$F\bar{4}3c$ (Nr. 219)
Empirische Summenformel	(CuI) <sub>12</sub> (Cu <sub>2</sub> Se)P <sub>m</sub> Se <sub>n</sub>	
idealisiert		
Molmasse [g/mol] basierend auf m=n=4	2931,2	
Messtemperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0,71069 Å	
Kristallsystem	kubisch	
Gitterkonstante [Å]	$a = 19,660(1)$	
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	7598,9(7)	
Z	8	
Röntgenographische Dichte ρ [g/cm <sup>3</sup> ]	5,1226(5)	
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	22,369	
Kristallgröße	0,04 x 0,03 x 0,03 mm <sup>3</sup>	
θ-Bereich [°]	2,93 bis 29,01	
hkl-Bereich	$-26 \leq h \leq 26$ $-7 \leq k \leq 25$ $-26 \leq l \leq 26$	
Gemessene Reflexe	7433	
Symmetriunabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	399 (0,0491)	739 (0,0480)
Verfeinerungsprogramm	Jana2000	
Anzahl der Parameter	51	63
GooF nach $F^2$	3,46	2,91
R-Werte ( $I > 3\sigma_I$ )	$R1 = 0,0443, wR2 = 0,0635$	$R = 0,0431, wR = 0,0683$
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0,0573, wR2 = 0,0665$	$R = 0,0634, wR = 0,0733$
Inversionszwillingungsverhältnis	-	0,5(2):0,5(2)
Extinktionsparameter	-	-
Restelektronendichte	0,52/-0,77	0,41/-0,40
Max./Min. [e/Å <sup>3</sup> ]		

Tabelle 8.2.2: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter / $\text{\AA}^2$  von  $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})\text{P}_m\text{Se}_n$  in

Atom	Lage	$x$	$y$	$z$	Besetzung	$U_{\text{iso}}$
Se1	8g	0	0	0	1	0,0378(3)
I1	96h	0,0005(2)	0,1792(1)	0,1144(1)	1	0,0779(3)
Cu1	96h	0,0041(9)	0,0472(3)	0,1242(3)	0,282(8)	0,086(2)
Cu2	32e	0,1212(2)	0,1212(2)	0,1212(2)	0,48(2)	0,105(2)
Cu3	96h	0,0062(12)	0,0677(5)	0,1931(4)	0,21(1)	0,094(4)
Cu4	24d	0,25	0	0	0,52(2)	0,116(3)
Cu5	32e	0,0761(3)	0,0761(3)	0,0761(3)	0,39(2)	0,074(2)
Cu6	96h	0,0732(4)	0,1326(5)	0,2128(7)	0,29(1)	0,112(4)
P1	48g	0,1486(8)	0,25	0,25	0,16(4)	0,11(2)
Se2	32e	0,1873(2)	0,1873(2)	0,1873(2)	0,73(5)	0,192(4)

Tabelle 8.2.3: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter / $\text{\AA}^2$  von  $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})\text{P}_m\text{Se}_n$  in  $Fm\bar{3}c$ .

Atom	Lage	$x$	$y$	$z$	Besetzung	$U_{\text{iso}}$
Se1	8b	0	0	0	1	0,0372(3)
I1	96i	0	0,1791(1)	0,1144(1)	1	0,0793(3)
Cu1	96i	0	0,0472(4)	0,1253(3)	0,263(8)	0,083(3)
Cu2	64g	0,1210(3)	0,1210(3)	0,1210(3)	0,290(13)	0,116(3)
Cu3	96i	0	0,0675(5)	0,1922(5)	0,198(12)	0,095(4)
Cu4	24c	0,25	0	0	0,26(2)	0,088(5)
Cu5	64g	0,0778(3)	0,0778(3)	0,0778(3)	0,260(16)	0,093(3)
Cu6	192j	0,0743(6)	0,1305(5)	0,2125(8)	0,140(9)	0,112(6)
P1	48f	0,1458(12)	0,25	0,25	0,14(3)	0,060(8)
Se2	64g	0,1867(3)	0,1867(3)	0,1867(3)	0,53(4)	0,196(4)

Nach freier Verfeinerung der Besetzungsfaktoren der Kupfer- und der P/Se-Positionen der fehlgeordneten P-Se Baueinheit lassen sich röntgenographische Zusammensetzungen ohne Berücksichtigung der Matrixschreibweise von  $\text{Cu}_{14,5}\text{I}_{12}\text{P}_{0,6}\text{Se}_{4,9}$  ( $F\bar{4}3c$ ) und  $\text{Cu}_{14,1}\text{I}_{12}\text{P}_{0,8}\text{Se}_{5,2}$  ( $Fm\bar{3}c$ ) aus den Werten für die Besetzungsfaktoren der Atompositionen errechnen. Zwischen Besetzungsparametern und Lagekoordinaten wurden für beide Strukturmodelle keine Korrelationen  $> 0,9$  beobachtet. Es ist an dieser Stelle anzumerken, dass eine Mischbesetzung der Lagen der P/Se-Baueinheit aufgrund von Fehlordnung nicht ausgeschlossen und somit keine Aussage über die Zusammensetzung oder Geometrie dieser Baueinheit gemacht werden kann. Aus diesem Grund wurde auch auf eine Restriktion der Besetzungsparameter der PSe-Baueinheit verzichtet.

Die Gegenüberstellung der kristallographischen Daten macht deutlich, dass sich auf Basis von Röntgenexperimenten allein die Raumgruppe von  $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})\text{P}_m\text{Se}_n$  nicht zweifelsfrei bestimmen lässt. Zusätzliche Experimente, wie die Bestimmung nichtlinearer optischer Effekte sind daher notwendig, um die Frage nach dem Inversionszentrum zu klären.

Auf Basis der Gütefaktoren und der Notwendigkeit der Verfeinerung eines Inversionszwillings in  $F\bar{4}3c$  wäre das Strukturmodell in  $Fm\bar{3}c$  zu favorisieren, jedoch sprechen der GooF und das Reflex/Parameterverhältnis in  $F\bar{4}3c$  eher zugunsten des nicht zentrosymmetrischen Modells.

## 8.2.2. Strukturbeschreibung

Analog zu dem in der Einleitung diskutierten (Abbildung 8.1.1) „ $(\text{CuI})_{13}\text{P}_m\text{Se}_n$ “ und  $(\text{ZnI}_2)_6\text{ZnSeP}_m\text{Se}_n$  wurden Strukturmodelle für die Raumgruppen  $Fm\bar{3}c$  und  $F\bar{4}3c$  mit einem komplexen, in Bezug auf die Kupferlagen fehlgeordneten Netzwerk und die Oktandzentren besetzende fehlgeordnete P/Se-Baueinheiten erhalten.

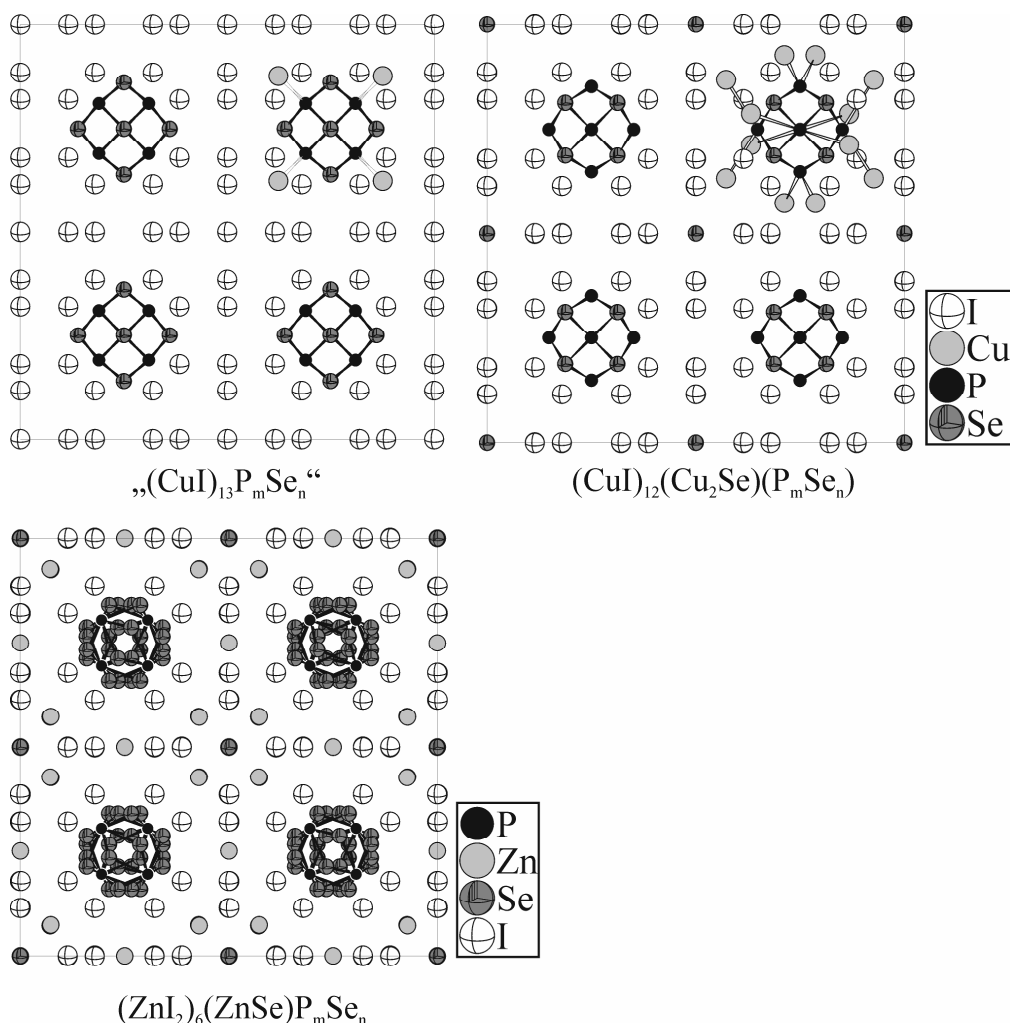


Abbildung 8.2.1: Strukturausschnitte von „ $(\text{CuI})_{13}\text{P}_m\text{Se}_n$ “ (Daten aus <sup>13</sup>),  $(\text{ZnI}_2)_6\text{ZnSeP}_m\text{Se}_n$  (Daten aus <sup>38</sup>) und  $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})(\text{P}_m\text{Se}_n)$ . Das Strukturmodell für  $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})(\text{P}_m\text{Se}_n)$  unterscheidet sich von dem für „ $(\text{CuI})_{13}\text{P}_m\text{Se}_n$ “ in der Se- gegenüber der I-Position im Ursprung und der Kupferverteilung innerhalb des Anion-Netzwerks. Die Beschreibung der PSe-Baueinheiten stellen in beiden Strukturmodellen nur Approximationen dar. Die erste Kupfer-Koordinationssphäre der PSe-Baueinheiten ist exemplarisch in rechten oberen Oktanten der Zellen eingezeichnet und die kürzesten Cu-P Abstände sind durch nicht ausgefüllte Stäbe markiert. Bei  $(\text{ZnI}_2)_6\text{ZnSeP}_m\text{Se}_n$  beobachtet man eine stärker ausgeprägte Fehlordnung der PSe-Baueinheit gegenüber den Cu-Verbindungen.

Im Wesentlichen entsprechen die hier vorgestellten Strukturmodelle des Modells von Freudenthaler, so dass auf eine detaillierte Strukturbeschreibung an dieser Stelle verzichtet und auf die Literatur verwiesen wird.<sup>13</sup> Abbildung 8.2.1 stellt in einer Strukturprojektion das ermittelte Strukturmodell dem von „ $(\text{CuI})_{13}\text{P}_m\text{Se}_n$ “ und  $(\text{ZnI}_2)_6\text{ZnSeP}_m\text{Se}_n$  gegenüber.

### 8.3. Zusammenfassende Diskussion

Basierend auf den Ergebnissen von Hong<sup>38</sup> und ergänzend zur Strukturbestimmung durch Freudenthaler<sup>13</sup> konnte die Zusammensetzung des Wirtgitters bestimmt und damit die Zusammensetzung von  $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})(\text{P}_m\text{Se}_n)$  näher eingegrenzt werden. In Analogie zu  $(\text{ZnI}_2)_6\text{ZnSeP}_m\text{Se}_n$  ist der Einbau von Selen in die CuI-Matrix wahrscheinlich, was im Strukturvorschlag von Freudenthaler nicht beschrieben wurde. Formuliert man die röntgenographisch ermittelten Daten für die Zusammensetzung unter Berücksichtigung der strukturellen Verwandtschaft zu  $(\text{ZnI}_2)_6\text{ZnSeP}_m\text{Se}_n$  um, so erhält man  $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_{2,5}\text{Se})\text{P}_{0,6}\text{Se}_{3,9}$  für das Modell in  $F\bar{4}3c$  und  $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_{2,1}\text{Se})\text{P}_{0,8}\text{Se}_{4,2}$  für  $Fm\bar{3}c$ , welche innerhalb der Fehlergrenzen der idealisierten Summenformel von  $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})\text{P}_m\text{Se}_n$  in beiden Fällen entsprechen. Somit ist die Zusammensetzung der von Freudenthaler postulierten „ $(\text{CuI})_{13}\text{P}_m\text{Se}_n$ “-Phase entsprechend  $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})(\text{P}_m\text{Se}_n)$  zu korrigieren. Basierend auf den bisherigen Ergebnissen ist der Einbau von  $\text{P}_4\text{Se}_4$  oder  $\text{P}_4\text{Se}_3$  analog zu  $(\text{ZnI}_2)_6\text{ZnSeP}_m\text{Se}_n$  zu erwarten. Die Diskrepanz zwischen dem berechneten Phosphorgehalt und der röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung ist auf die Problematik der Fehlordnung, besonders des PSe-Käfigs, zurückzuführen. Entsprechend der Tendenz des Kupfers, sich bei, in einer Kupfer(I)-halogenid Matrix eingebautem, formal neutralen Phosphorselenid-Molekül an Phosphor zu koordinieren<sup>5</sup>, ist gegenüber  $(\text{ZnI}_2)_6\text{ZnSeP}_m\text{Se}_n$  eine Umorientierung des Phosphorselenid-Moleküls bezüglich des umgebenden Netzwerkes wahrscheinlich, kann jedoch aus den Röntgendaten nicht mit absoluter Sicherheit abgeleitet werden. In Abbildung 8.2.1 ist eine ausgeprägtere Fehlordnung bei  $(\text{ZnI}_2)_6\text{ZnSeP}_m\text{Se}_n$  im Vergleich zu  $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})(\text{P}_m\text{Se}_n)$  zu erkennen, die sich in der Notwendigkeit eines Splits der Selen-Position äußert. Diese Tatsache geht einher mit dem Fehlen von kationischen Bindungspartnern für das Phosphorselenid-Molekül in erster Koordinationssphäre gegenüber der Kupfer-Verbindung. Während sich bei  $(\text{ZnI}_2)_6\text{ZnSeP}_m\text{Se}_n$  ausschließlich Iod in erster Koordinationssphäre zu den Phosphorselenid-Molekülen befindet, werden bei  $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})\text{P}_m\text{Se}_n$  Kupferionen zur Verfügung gestellt. Abbildung 8.2.1 verdeutlicht die ersten Koordinationssphären um die Phosphorselenid-Bau-

einheiten. Die unterschiedlichen Modelle für die Lage der Phosphorselenid-Moleküle bei  $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})\text{P}_m\text{Se}_n$  und „ $(\text{CuI})_{13}\text{P}_m\text{Se}_n$ “ relativ zum umgebenden Netzwerk können hier als zwei plausible Grenzfälle erachtet werden und schließen sich damit gegenseitig nicht aus. Es hat den Anschein, als haben die Unterschiede in der Kupferverteilung und Anzahl der unterschiedlichen Kupfer-Positionen zwischen dem „ $(\text{CuI})_{13}\text{P}_m\text{Se}_n$ “- und  $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})\text{P}_m\text{Se}_n$ -Strukturmodell (Tabelle 15.7.1) auch in der Umorientierung der Moleküle ihren Ursprung. Zur exakten Bestimmung der Art und Orientierung der eingelagerten Moleküle sind festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchzuführen.

Betrachtet man  $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})\text{P}_m\text{Se}_n$  unter strukturchemischen Gesichtspunkten, lässt sich sowohl  $(\text{ZnI}_2)_6\text{ZnSeP}_m\text{Se}_n$  als auch  $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})\text{P}_m\text{Se}_n$  als Auffüllungsvariante der Boracite verstehen. Tabelle 15.7.1 und Tabelle 15.7.2 verdeutlichen die Zusammenhänge zwischen den gemeinsam besetzten Positionen und den zusätzlich aufgefüllten Lücken. Die Mehrzahl der Kupferatome besetzt Leerstellen in der durch Bor und Sauerstoff aufgespannten Netzwerkstruktur der Boracite. Von den sechs Kupferpositionen sind einzig Cu4 und Cu5 bei den Boraciten durch B1 und B2 besetzt.

Eine Entscheidungshilfe zur Eingrenzung der Raumgruppe von  $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})\text{P}_m\text{Se}_n$  lässt sich aus einem Strukturvergleich mit isostrukturellen Phasen ziehen. Stellt man die verschiedenen Zellinhalte eines Oktanden der Einheitszelle der jeweiligen Verbindung gegenüber (Abbildung 8.3.1) so erkennt man in einer Projektion mehrerer hintereinander liegender Zellen eine signifikante Auslenkung von Atompositionen im Bereich der Oktandbegrenzungsflächen bei im Raumgruppentyp  $F\bar{4}3c$  gegenüber im Raumgruppentyp  $Fm\bar{3}c$  kristallisierenden Verbindungen. Es resultiert eine Abweichung von der speziellen Lage 96i (0 y z) in  $Fm\bar{3}c$ , die durch eine anionische Spezies besetzt wird, hin zu einer allgemeinen Lage 96h (x y z) in  $F\bar{4}3c$  (Tabelle 8.3.1).

Tabelle 8.3.1: Zusammenstellung äquivalenter Atompositionen von Verbindungen im Raumgruppentyp  $F\bar{4}3c$  und deren Gegenüberstellung zur gleichen Lage in  $Fm\bar{3}c$ .

Atom	Lage	x	y	z	Verbindung	Raumgruppe	Literatur
<b>I1</b>	<b>96i</b>	<b>0</b>	<b>0,1791(1)</b>	<b>0,1144(1)</b>	$(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})\text{P}_m\text{Se}_n$	$Fm\bar{3}c$	<b>diese Arbeit</b>
I2	96i	0	0,1801	0,1157	„ $(\text{CuI})_{13}\text{P}_m\text{Se}_n$ “	$Fm\bar{3}c$	<sup>13</sup>
<b>I1</b>	<b>96h</b>	<b>0,0005(2)</b>	<b>0,1792(1)</b>	<b>0,1144(1)</b>	$(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})\text{P}_m\text{Se}_n$	$F\bar{4}3c$	<b>diese Arbeit</b>
I1	96h	0,0009	0,1783	0,1132	$(\text{ZnI}_2)_6\text{ZnSeP}_m\text{Se}_n$	$F\bar{4}3c$	<sup>38</sup>
Br1	96h	-0,0020	0,1737	0,1143	$\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$F\bar{4}3c$	<sup>177</sup>
I1	96h	-0,0021	0,1746	0,1126	$\text{KInI}_4$	$F\bar{4}3c$	<sup>178</sup>
O2	96h	0,0047	0,1813	0,0943	$\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$	$F\bar{4}3c$	<sup>168</sup>

Vergleicht man die Strukturmodelle für  $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})\text{P}_m\text{Se}_n$  mit bisher beschriebenen Verbindungen, so stellt man keine signifikante Abweichung der angesprochenen 96i/96h-Lage beim Übergang von  $Fm\bar{3}c$  nach  $F\bar{4}3c$  fest. Die x-Koordinate der 96h-Lage in  $F\bar{4}3c$  liegt innerhalb der dreifachen Standardabweichung bei Null und zeigt außerdem von allen betrachteten Verbindungen die geringste Abweichung von diesem Wert. Die durch die Symmetriereduktion von  $Fm\bar{3}c$  nach  $F\bar{4}3c$  in gleicher Weise betroffenen Cu1- und Cu3-Positionen zeigen ein analoges Verhalten (Tabelle 15.7.1). Eine Beschreibung in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe bringt somit keine Verbesserung des Strukturmodells in Bezug auf die Geometrie des Netzwerkes. In welcher Weise die Geometrie des eingebauten Moleküls Einfluss auf die Chiralität hat, können nur weiterführende Untersuchungen zeigen. Als einfachste Untersuchung liegt die Bestimmung des SHG-Effektes (Frequenzverdopplung) nahe. Auf Basis der bisherigen Erkenntnisse ist die Raumgruppe  $Fm\bar{3}c$  als die Wahrscheinlichere anzusehen.

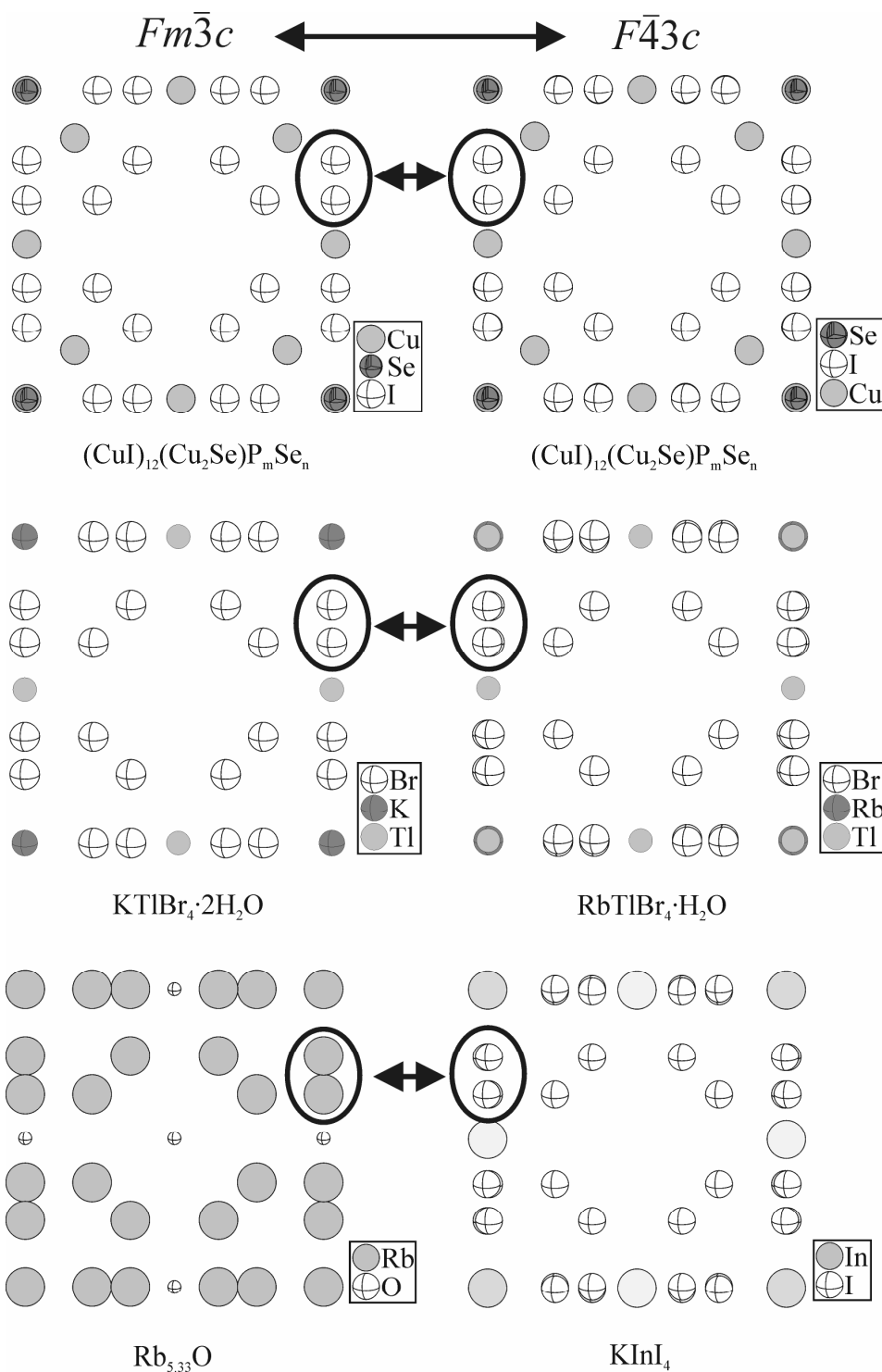


Abbildung 8.3.1: Strukturvergleich der Strukturmodelle in  $Fm\bar{3}c$  und  $F\bar{4}3c$  von  $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})\text{P}_m\text{Se}_n$  mit Strukturen bekannter Verbindungen der gleichen Raumgruppentypen. Projektion mehrerer Einheitszellen mit Blick in eine Achsrichtung. Unterschiede in der Anordnung der Atompositionen sind markiert.



## 9. NMR-Untersuchungen an Kupfer(I)-iodid-Phosphorchalkogenid-Adduktverbindungen

### 9.1. Einleitung

NMR-Untersuchungen dienen zum besseren Verständnis und zur Ergänzung der Ergebnisse aus Einkristallstrukturuntersuchungen. In den Grenzbereichen der Röntgenographie, so zum Beispiel bei der Unterscheidung von in ihrer Streuintensität ähnlichen Atomen hat die NMR-Spektroskopie ihre Stärken und kann wichtige Beiträge zur Strukturbestimmung liefern. Dynamische Vorgänge lassen sich anhand der longitudinalen  $T_1$ -Relaxationszeiten ebenso verfolgen, wie Aktivierungsenergien aus den resultierenden Daten bestimmen. In Kooperation mit Herrn Prof. Eckert, Universität Münster, wurden die Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenide NMR spektroskopisch untersucht.

### 9.2. $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$

Das  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$  wurde bei 11,7 T (202,45 MHz) und einer Rotationsfrequenz von 30 kHz aufgenommen. Es zeigt drei verschiedene Signale. Ein schmales Singulett bei  $\delta \approx 83$  ppm und zwei Quartetts bei  $\delta \approx 118$  ppm bzw.  $\delta \approx 145$  ppm, die im Verhältnis von 1:2:1 zueinander stehen. Das Singulett wird P3 zugeordnet, das keine Koordination an Kupfer aufweist. Die beiden Quartetts gehören zu Phosphor P1 bzw. P2, die an Kupfer binden. Das bewirkt die Aufspaltung der Signale. Die beiden getrennten Signale im  $^{63}\text{Cu}$ -MAS-NMR-Spektrum weisen bezüglich der integrierten Flächen ein Verhältnis von 2:1 auf, entsprechend der Lagemultiplizität.

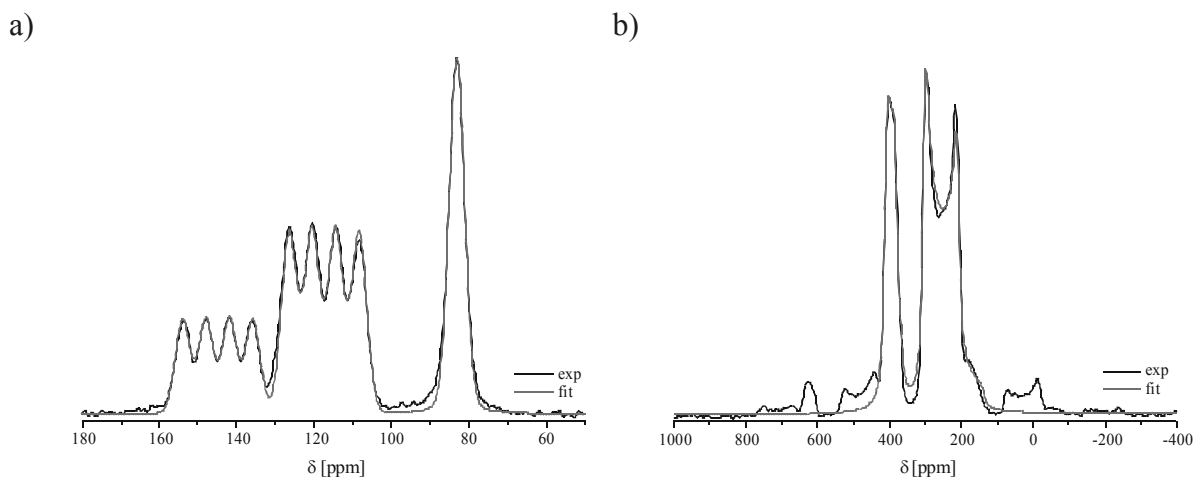


Abbildung 9.2.1: Festkörper-NMR-Spektren von  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$ . a)  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektrum, aufgenommen bei 11,7 T (202,45 MHz) und einer Rotationsfrequenz von 30 kHz. b)  $^{63}\text{Cu}$ -MAS-Spektrum, aufgenommen bei 11,7 T (132,50 MHz) und ebenfalls 30 kHz Rotationsfrequenz. Die kleinen Signale, die teilweise von den Hauptsignalen überlagert werden, sind Rotationsseitenbanden.

### 9.3. $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$

Das bei 17,6 T (303,659 MHz) mit einer Rotationsfrequenz von 32,8 kHz aufgenommene  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$  zeigt wie im Fall von  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$  drei verschiedene Signale. Das Singulett hier liegt bei  $\delta \approx 78$  ppm. Die durch die charakteristische  $^{31}\text{P}$ - $^{63,65}\text{Cu}$  skalare Kopplung aufgespaltenen Multipletts liegen bei ca.  $\delta \approx 120$  ppm und  $\delta \approx 135$  ppm. Sie überlappen allerdings stark. Die beiden Multipletts werden den an Kupfer koordinierenden P1, P2 und P3 zugeordnet. Die Intensitätsverteilung von 1:2:1 der Multipletts und des Singuletts entspricht der Phosphorverteilung in der Kristallstruktur.

Das  $^{65}\text{Cu}$ -MAS-Spektrum zeigt drei unterschiedlich stark aufgelöste Signale. Das Signal bei  $\delta \approx 375$  ppm wird Cu1 auf den Ecken der Elementarzelle zugeordnet. Die beiden überlappenden Signale bei  $\delta \approx 275$  ppm sowie bei  $\delta \approx 230$  ppm werden den beiden Kupferlagen Cu2 und Cu3 der beiden Säulen im Inneren der Elementarzelle zugeordnet.

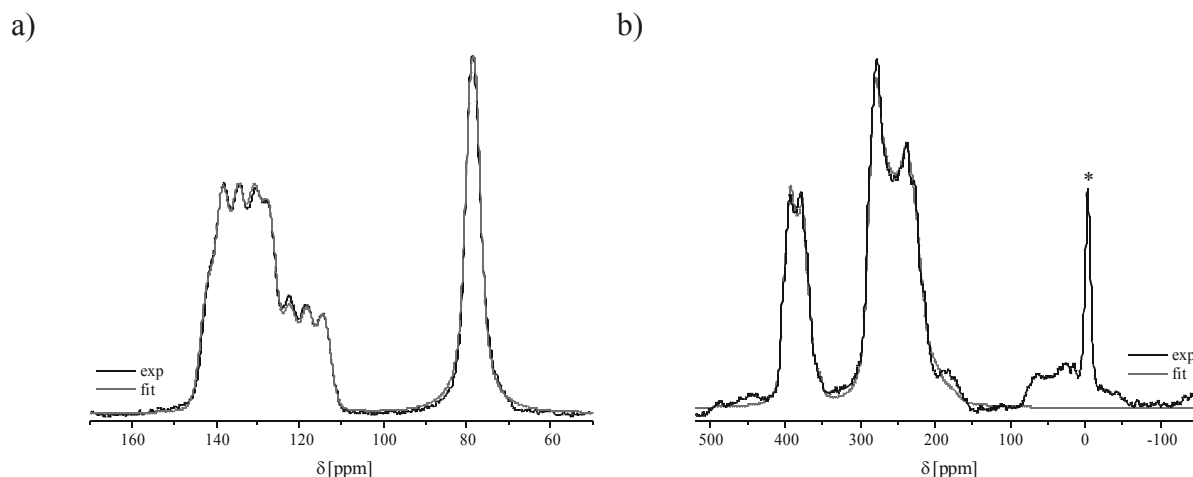


Abbildung 9.3.1: Festkörper-NMR-Spektren von  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$ . a)  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektrum, aufgenommen bei 17,6 T (303,59 MHz) und einer Rotationsfrequenz von 32,8 kHz. b)  $^{63}\text{Cu}$ -MAS-Spektrum, aufgenommen bei 9,4 T (113,62 MHz) und 30 kHz Rotationsfrequenz. Das scharfe Signal bei  $\delta = 0$  ppm, markiert mit einem Stern, zeigt CuI als Verunreinigung an.

Somit decken sich die Kopplungsmuster der NMR-Experimente exakt mit den Strukturdaten aus der Einkristallstrukturanalyse (siehe Kapitel 5.3.2).

## 9.4. $(\text{CuI})\text{P}_4\text{Se}_4$

Das bei 7,1 T (121,49 MHz), mit einer Rotationsfrequenz von 30 kHz aufgenommene  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von  $(\text{CuI})\text{P}_4\text{Se}_4$  zeigt zwei gut aufgelöste Signale, ein Singulett bei  $\delta \approx 137$  ppm, und ein Multiplett bei  $\delta \approx 78$  ppm. Das Verhältnis der Signale entspricht 1:1. Das Multiplett wird dem Brückenkopfphosphor P1 zugeordnet, der an Kupfer koordiniert, während das Singulett P2 zugeordnet wird, das nur an Selen koordiniert.

Ein bei 9,4 T (106,08 MHz, 15 kHz Rotationsfrequenz) aufgenommenes  $^{63}\text{Cu}$  MAS NMR-Spektrum zeigt zwei überlappende Signale, die den Kupferlagen Cu1 und Cu2 zugeordnet werden können.

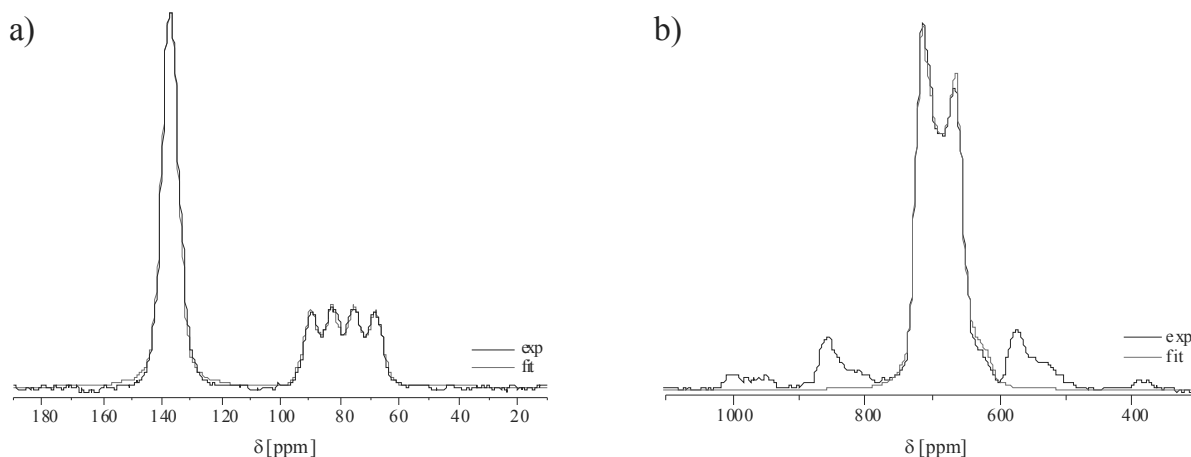


Abbildung 9.4.1: Festkörper-NMR-Spektren von  $(\text{CuI})\text{P}_4\text{S}_4$ . a)  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektrum, aufgenommen bei 7,1 T (121,49 MHz) und einer Rotationsfrequenz von 30 kHz. b)  $^{63}\text{Cu}$ -MAS-Spektrum, aufgenommen bei 9,4 T (106,08 MHz) und 15 kHz Rotationsfrequenz. Die schwachen Signale links und rechts von den Hauptsignalen sind Rotationsseitenbanden.

## 9.5. $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$

Ein bei 11,7 T (202,49 MHz) mit einer Rotationsfrequenz von 25 kHz aufgenommenes  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von  $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  zeigt nicht vollständig aufgelöste Phosphorsignale. Das Signal bei  $\delta \approx -44$  ppm wurde P1 zugeordnet. Das Multiplett um  $\delta \approx 100$  ppm wird den an Kupfer koordinierenden Phosphoratomen zugeschrieben. Dabei gehört das Signal bei  $\delta \approx 83$  ppm zu P3, das kleine, überlagerte bei  $\delta \approx 94$  ppm zu P2 und das Signal bei  $\delta \approx 105$  ppm zu P4.

Auch das  $^{63}\text{Cu}$ -MAS-NMR-Spektrum (9,4 T; 106,08 MHz; 30 kHz) zeigt überlagerte Signale, die im Verhältnis von 1:1 stehen. Dem tieffeldverschobenen Signal bei  $\delta \approx 657$  ppm wird die stärker verzerrt koordinierte Kupferlage Cu1 und Cu2 dem Signal bei  $\delta \approx 628$  ppm zugeordnet.

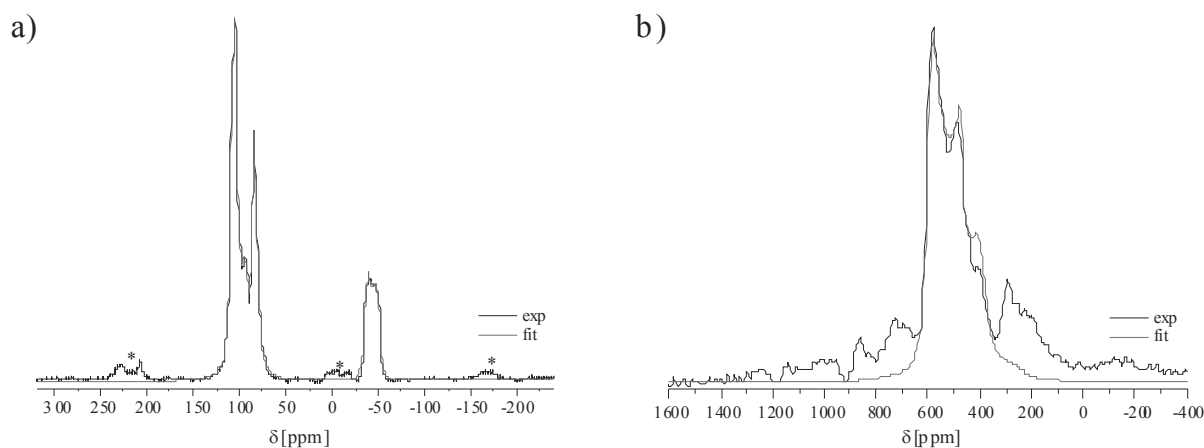


Abbildung 9.5.1: Festkörper-NMR-Spektren von  $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ . a)  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektrum, aufgenommen bei 11,7 T (202,49 MHz) und einer Rotationsfrequenz von 25 kHz. Die Rotationsseitenbanden sind mit Sternchen markiert. b)  $^{63}\text{Cu}$ -MAS-Spektrum, aufgenommen bei 9,4 T (106,08 MHz) und 30 kHz Rotationsfrequenz. Bei den schwachen Signalen handelt es sich um Rotationsseitenbanden.

## 9.6. Zusammenfassung

Die Ergebnisse aus Struktur- und NMR-Untersuchungen zeigen eine gute Übereinstimmung. Aus den Multiplizitäten der Signale und den Quadrupolkopplungen konnten die Signale eindeutig den entsprechenden Cu- und P-Positionen der jeweiligen Verbindungen zugeordnet werden. Die theoretisch berechneten Spektren kommen gut mit den experimentell bestimmten Daten zur Deckung. Durch die Analyse der  $^{31}\text{P}$ - $^{63,65}\text{Cu}$ -Kopplungskonstanten (siehe dazu die zur Wahrung der Priorität angefertigte Publikation (6) und Publikation (9)) konnten strukturelle Parameter wie Cu-P-Abstände und lokale Verzerrungen von vierfach koordiniertem Kupfer in  $[\text{CuI}_2\text{P}_2]$ - und  $[\text{CuI}_3\text{P}]$ -Baueinheiten mit der Änderung der Kopplungskonstanten korreliert werden. Dieses Ergebnis unterstreicht die Bedeutung der NMR-Spektroskopie zur ergänzenden Strukturaufklärung bei den hier diskutierten Verbindungen.

## 10. Dichtefunktionalrechnungen an Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Addukten

### 10.1. Einleitung

Im Rahmen einer Kooperation mit Prof. Dr. Ingo Krossing, Universität Lausanne, wurden an ausgesuchten Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogeniden Dichtefunktionalrechnungen (DFT) auf BS/SVP-Niveau angefertigt, um einen Einblick in die Wechselwirkung zwischen Kupfer(I)-halogenid und den eingebetteten Molekülen und Polymeren zu erhalten. Gemäß dem postulierten Konzept dient Kupfer(I)-halogenid als festes Lösungsmittel und damit als Matrix zur Stabilisierung der Phosphorchalkogenide und sollte damit die Wechselwirkungen innerhalb der Phosphorchalkogenide nicht signifikant beeinflussen. Neben den Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogeniden werden als Vergleichssubstanzen die isolierten Moleküle oder geeignete Polymereinheiten untersucht. Aus diesen Daten sollten sich Rückschlüsse auf die Unterschiede zwischen den „freien“ und matrixstabilisierten Phosphorchalkogeniden ziehen lassen.

Zu Rechnungen an  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$  wurde das freie  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$  Molekül im Vergleich zu dem in Kupfer(I)-iodid eingebetteten  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$  betrachtet. Als Modell zur Geometrieoptimierung und zur Berechnung der Moden dienten drei Kupferiodid-Einheiten und ein  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$ -Molekül.

Zur Berechnung des Polymers  $(\text{P}_4\text{Se}_4)_n$  in  $(\text{CuI})\text{P}_4\text{Se}_4$  wurde ein  $[(\text{P}_4\text{Se}_4\text{CuF})_2\text{Cu}_2\text{I}_2]^{2+}$  und im Falle des polymeren catena- $\text{P}_4\text{Se}_4$  ein  $[\text{P}_8\text{Se}_7\text{F}_2]$ -Fragment (siehe Abbildung 10.2.1 und Abbildung 10.2.2) als Modell verwendet, um endliche und möglichst realitätsnahe Abbruchbedingungen für die Polymere zu erhalten. Rechnungen auf MP2 Niveau zeigten im Vergleich zu den DFT-Rechnungen eindeutig, dass die DFT-Rechnungen zur Beschreibung der Systeme ausreichend sind und diese gut wiedergeben. Diese Rechnungen werden in Relation zu den jeweiligen Raman- und IR-Spektren der Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Addukte gesetzt. Nach einer Strukturoptimierung der jeweiligen Baugruppen wurden die Bandenlagen der zugehörigen Moden berechnet.

## 10.2. Ergebnisse aus BS/SVP-Dichtefunktionalrechnungen



Auf Basis der durchgeführten DFT Rechnungen auf BS/SVP Niveau stellten sich die als Modell verwendete  $(P_4Se_4CuF)_2Cu_2I_2^{2+}$  Baueinheit für  $(CuI)P_4Se_4$  und die  $P_8Se_7F_2$  Baueinheit im Falle des polymeren catena- $P_4Se_4$  als gute Approximation zur Optimierung der Struktur und zur Berechnung der Bandenlagen heraus. Abbildung 6.2.3, Abbildung 10.2.1 und Abbildung 10.2.2 geben einen Überblick über die strukturoptimierten Baueinheiten im Vergleich zu den experimentell ermittelten Daten.

Vergleicht man die P-P und P-Se Bindungslängen der Polymerketten in  $(CuI)P_4Se_4$  und in catena- $P_4Se_4$  lassen sich keine signifikanten Unterschiede feststellen (Abbildung 10.2.1). Der Einbau des Polymers in Kupfer(I)-iodid hat somit keinen signifikanten Einfluss auf die Bindungswechselwirkungen innerhalb des Polymerstranges. Betrachtet man sowohl die Absolutwerte als auch die Varianzen zwischen den einzelnen intermolekularen Bindungsabständen der berechneten Baueinheiten im Vergleich zu den experimentellen Befunden, lässt sich auch hier eine gute Übereinstimmung beobachten. Außer einer in der Rechenmethode begründeten systematischen Abweichung von ca. 1% hin zu größeren Werten der gesamten Bindungsabstände (DFT-Rechnungen im Vergleich zu den röntgenographisch bestimmten Abständen) werden die Bindungsverhältnisse in  $CuIP_4Se_4$  und catena- $P_4Se_4$  richtig beschrieben. Die in den Rechnungen verwendeten Modelle stellen offensichtlich gute Approximationen dar und sollten somit zur Berechnung der Lage der Schwingungsmoden geeignet sein.

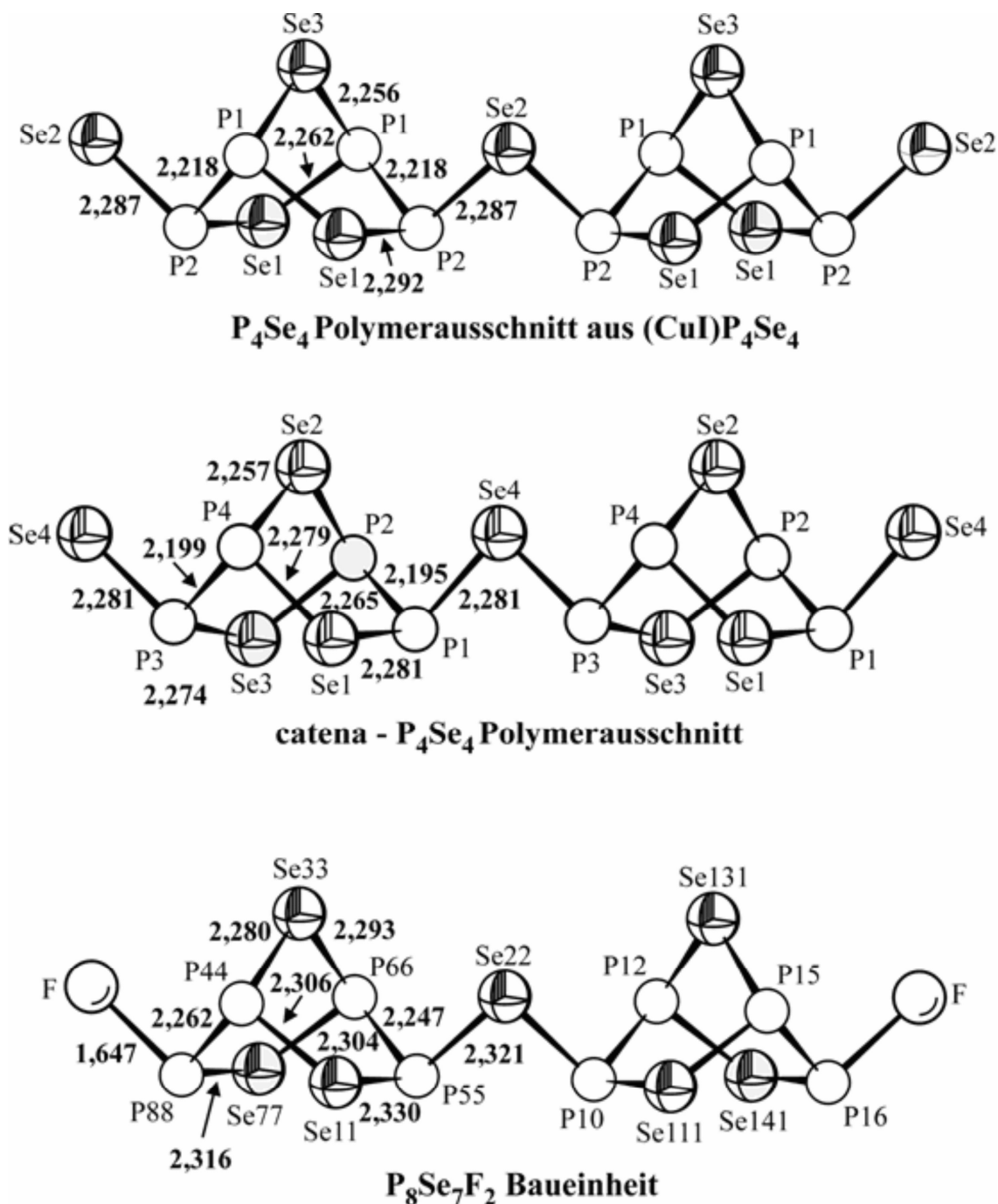


Abbildung 10.2.1: Strukturausschnitt von (CuI)P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>, catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub><sup>144</sup> und der als Modell verwendeten P<sub>8</sub>Se<sub>7</sub>F<sub>2</sub>-Baueinheit (DFT Rechnung, BS/SVP Niveau). Aus Röntgendaten ermittelte ((CuI)P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>, catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) und berechnete Bindungsabstände (P<sub>8</sub>Se<sub>7</sub>F<sub>2</sub>) /Å sind aufgeführt.



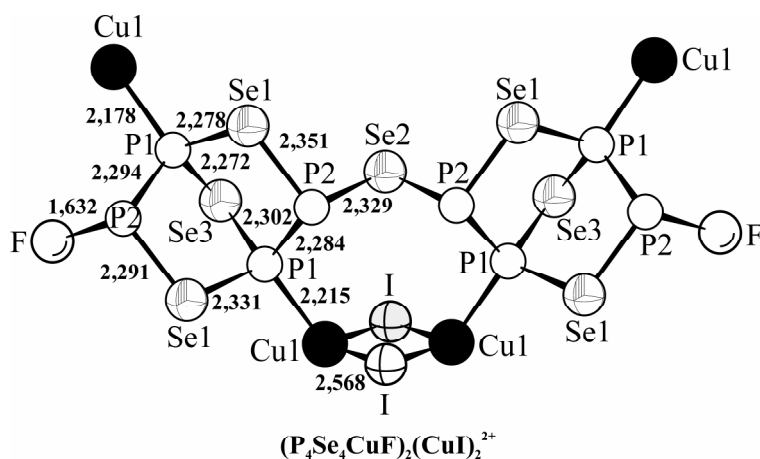


Abbildung 10.2.2: Als Rechengrundlage zur Bestimmung der Bandenlage und zur Struktur-optimierung verwendete  $(\text{P}_4\text{Se}_4\text{CuF})_2\text{Cu}_2\text{I}_2^{2+}$  Baueinheit. Symmetrie  $C_s$ .

### $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$

Auf Basis der durchgeführten DFT Rechnungen auf BS/SVP Niveau stellte sich ein Modell von  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$  mit drei über Cu an P1 und P2 koordinierte CuI-Einheiten als gute Approximation zur Optimierung der Struktur und zur Berechnung der Bandenlagen heraus.

Abbildung 10.2.3 illustriert die strukturoptimierten Baugruppen und stellt sie den beobachteten röntgenographischen Ergebnissen gegenüber. Vereinfachend wurden im verwendeten Modell die Kupferiodid-Baugruppen entgegen den experimentellen Ergebnissen linear an die  $\text{P}_4\text{S}_4$  Moleküle koordiniert berücksichtigt angenommen. Die Rechnungen auf BP/SVP Niveau zeigen keine Unterschiede zwischen den berechneten  $\text{P}_4\text{S}_4$  Molekülen in isolierter Form und eingebettet in Kupferiodid. Alle experimentell bestimmten und berechneten Bindungsabstände sind im Rahmen der Rechengenauigkeit vergleichbar.

Ein Vergleich der experimentell bestimmten Bindungsabstände für  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$  mit den Bindungsabständen des berechneten  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$ , als auch den Bindungsabständen der Berechnung für  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$ , zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Die Unterschiede zwischen den Bindungsabständen innerhalb des Moleküls werden in allen Fällen richtig wiedergegeben. Die berechneten Bindungsabstände für das  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$  liegen, wie für DFT-Rechnungen zu erwarten, etwas über den Werten aus Röntgendaten. Die lineare Koordination der CuI-Einheiten an  $\text{P}_4\text{S}_4$  und die fehlenden weiteren Koordinationssphären im  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$  Modell führt zu einer deutlichen Verkürzung des berechneten Cu-I-Abstandes gegenüber des experimentell bestimmten Wertes.

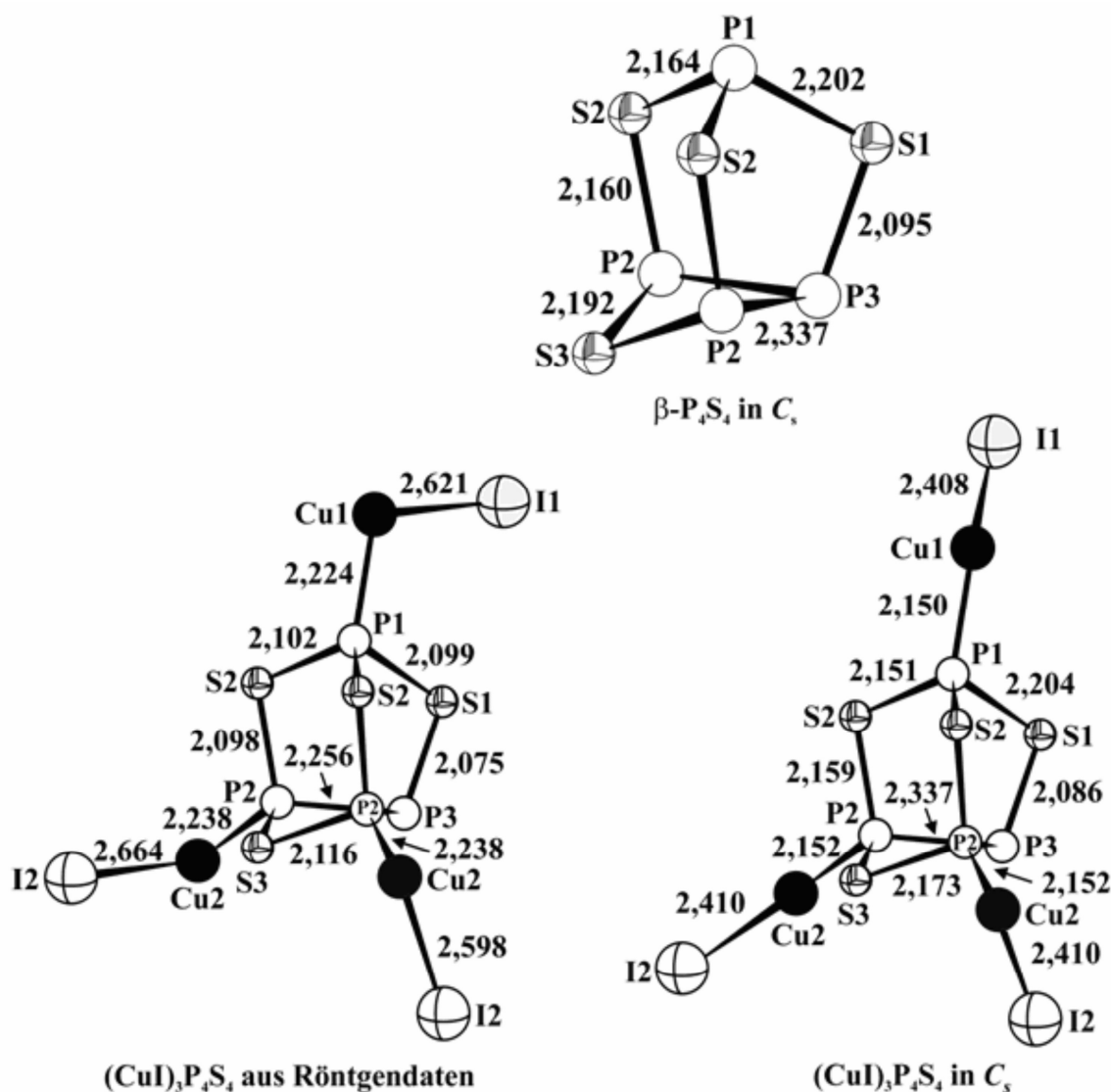


Abbildung 10.2.3: Ergebnisse der BP/SVP Rechnungen an  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (Symmetrie C<sub>s</sub>) und (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (Symmetrie C<sub>s</sub>) im Vergleich zur den Ergebnissen aus der Röntgenstrukturanalyse. Bindungslängen aus den Rechnungen und dem Experiment /Å sind aufgeführt.

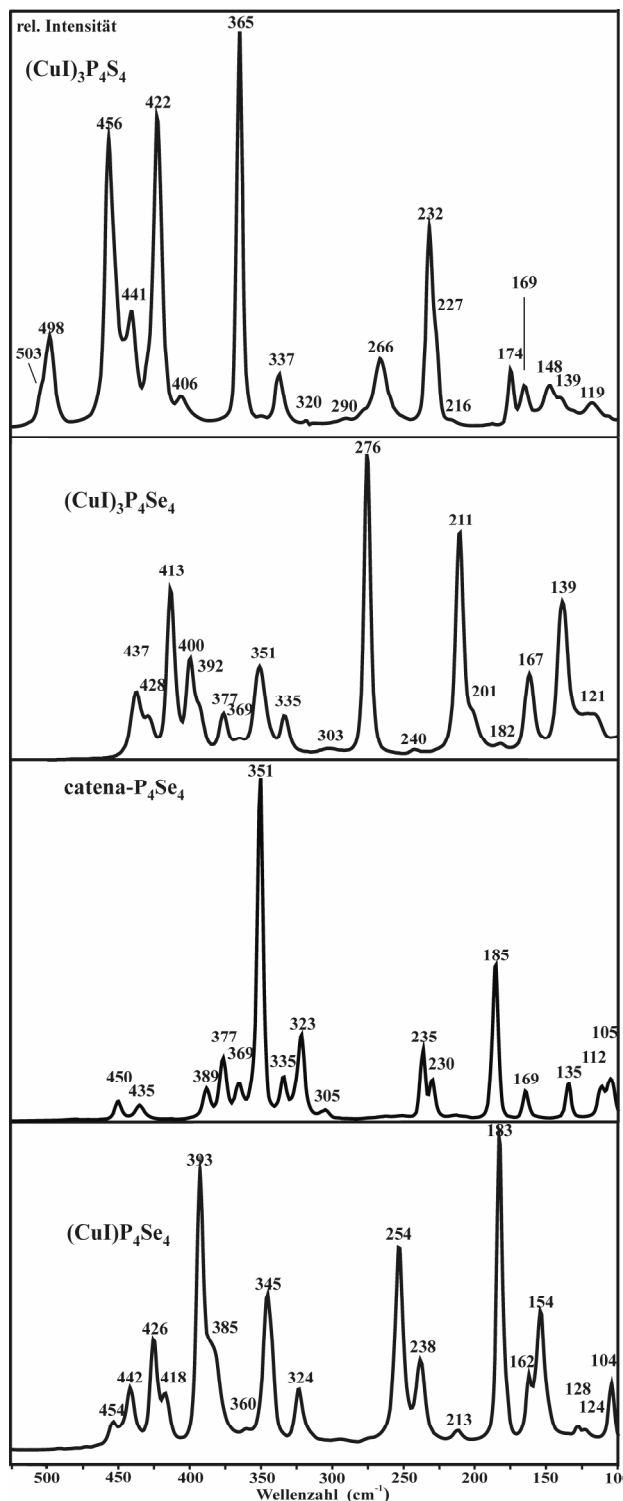
Es wird deutlich, dass sich der Einbau des  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> Moleküls in CuI, entsprechend dem postulierten Matrix-Konzept, nicht signifikant in den Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls widerspiegelt.

## 11. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Addukten

Im Zuge einer schwingungsspektroskopischen Charakterisierung wurden IR- und ramanspektroskopische Untersuchungen an ausgesuchten Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogeniden und catena- $\text{P}_4\text{Se}_4$  durchgeführt. In Abbildung 11.1 sind ausgesuchte Raman-Spektren einander gegenübergestellt. Ein Vergleich der Spektren zeigt keinerlei Übereinstimmung in Teilbereichen der Spektren, was auf einen sog. „Fingerprint-Bereich“ für einzelne Baugruppen schließen lassen würde. Eine Zuordnung der Banden durch Analogieschluss wird somit nahezu unmöglich.

Die gute Übereinstimmung der geometrie-optimierten Modelle aus den DFT-Rechnungen im Vergleich zu den röntgenographisch bestimmten Strukturen wurde zum Anlass genommen, eine Zuordnung der Banden basierend auf den theoretischen Rechnungen zu versuchen.

Abbildung 11.1: Ramanspektren von  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$ ,  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$ , catena- $\text{P}_4\text{Se}_4$  und  $(\text{CuI})\text{P}_4\text{Se}_4$ . Auflösung  $2\text{ cm}^{-1}$ .



## 11.1. Die Phosphorchalkogenid-Teilstrukturen



Zur Erlangung von vergleichbaren Daten und zur Charakterisierung des polymeren  $P_4Se_4$ -Stranges in  $(CuI)P_4Se_4$  wurden ramanspektroskopische Untersuchungen an catena- $P_4Se_4$  und  $(CuI)P_4Se_4$  durchgeführt.



Zur Charakterisierung des  $\beta$ - $P_4S_4$ -Moleküls in  $(CuI)_3P_4S_4$  wurden ramanspektroskopische Untersuchungen an  $(CuI)_3P_4S_4$  durchgeführt und mit Literaturdaten von  $\beta$ - $P_4S_4$  gegenübergestellt. Bues et al.<sup>189</sup> ordnete, basierend auf einer  $C_s$  Molekülsymmetrie, Banden von  $\beta$ - $P_4S_4$  durch Analogiebetrachtungen mit vergleichbaren P-S Molekülen wie z. B.  $P_4S_3$ ,  $P_4S_7$  und  $\beta$ - $P_4S_6$  zu.<sup>190</sup> Bedingt durch die Präparationsweise von  $\beta$ - $P_4S_4$  waren in dem Produkt noch Beimengungen von  $P_4S_3$  und  $\alpha$ - $P_4S_5$  nachzuweisen. Vergleicht man die durch Bues et al. experimentell bestimmten und die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Banden von  $\beta$ - $P_4S_4$ , so ist zu beobachten, dass einige Moden durch Bues et al. in ihrer Symmetrie nicht korrekt zugeordnet wurden. Dieser Aspekt ist auf die Zuordnung basierend auf Analogieschlüssen zurückzuführen.

Tabelle 11.1.1 stellt die ramanspektroskopischen Ergebnisse den DFT-Rechnungen gegenüber. Die gute Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Bandenlagen lässt eine eindeutige Zuordnung der Banden des Phosphorchalkogenidgerüsts zu.

Tabelle 11.1.1: Berechnete ( $[(P_4Se_4CuF)_2Cu_2I_2]^{2+}$  und  $[P_8Se_8F_2]$  Einheiten, (zugrunde gelegte Molekülsymmetrie  $C_s$ ) und beobachtete Ramanbanden von  $(CuI)P_4Se_4$  und catena- $P_4Se_4$ . Bei den Rechnungen sind die Symmetrien der Moden und bei den beobachteten Banden die relativen Intensitäten angegeben. Auflösung  $2\text{ cm}^{-1}$ . vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach.

$(P_4Se_4CuF)_2Cu_2I_2^{2+}$ berechnet in $C_s$	$(CuI)P_4Se_4$ beobachtet	$P_8Se_8F_2$ Berechnet in $C_s$	catena- $P_4Se_4$ beobachtet
441(a'), 439(a'')	454(vw), 442(w)		450(w)
419(a'), 417(a'')	426(m)	417(a'), 416(a'')	435(vw)
402(a'), 402(a'')	418(w)		
388(a'), 387(a'')	393(vs)	382(a'), 382(a'')	388(w)
377(a')			
375(a'')	385(m)	366(a')	377(m)
362(a')	360(vw)	362(a'), 361(a'')	369(w)
352(a')	345(s)	354(a')	351(vs)
348(a'')	343(w)	348(a'')	335(w)
323(a'), 322(a'')	324(w)	317(a''), 315(a'), 314(a'')	323(m)
308(a')		307(a')	305(vw)
298(a''), 282(a'')		300(a''), 298(a')	
		289(a'')	
264(a'), 264(a'')	254(s)	250(a'), 249(a'')	235(m)
228(a')	238(m)	233(a'), 230(a'')	230(w)
219(a''), 217(a')			
213(a''), 212(a')	213(vw)		
193(a')		203(a'), 202(a'')	
181(a''), 179(a')	183(vs)	181(a''), 181(a'')	185(s)
170(a'')		173(a''), 170(a')	169(w)
162(a'), 159(a'')	162(w)		
	154(m) (v[Cu-I])*		
140(a'), 140(a'')		134(a''), 134(a'')	135(w)
131(a'')	128(vw)	123(a'')	
127(a')	124(vw)		112(w)
115(a'')			
110(a')	104(w)		
103(a')	91(w)	100(a')	105(w)
94(a')	85(w)		
90(a'')			
77(a'), 77(a'')	75(w)		

\* Vgl. Kapitel 11.2 und 11.3

Tabelle 11.1.2: Berechnete und beobachtete Ramanbanden von freiem  $\beta$ - $P_4S_4$  und  $(CuI)_3P_4S_4$ . Bei den Rechnungen sind die Rassen der Moden und bei den beobachteten Banden die relativen Intensitäten angegeben. Banden von Nebenprodukten in  $\beta$ - $P_4S_4$  sind entsprechend gekennzeichnet. Auflösung  $2\text{ cm}^{-1}$ . vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter.

freies $\beta$ - $P_4S_4$ Berechnet in $C_s$	$\beta$ - $P_4S_4$ nach <sup>189</sup>	$(CuI)_3P_4S_4$ berechnet in $C_1$	$(CuI)_3P_4S_4$ beobachtet
485(a')	497(a')	501(a')	503(w,sh)
	489(a'')	495(a'')	498(m)
		468(a')	
	467(a'')	464(a'')	456(s)
442(a')	443(a')	450(a'), 447(a'')	441(m)
438(a'')	431(a')		422(s)
402(a'), 402(a'')	411(a')	407(a')	406(vw)
396(a')	391(a')		
374, 366(a')	382(a''), 373(a')	364(a''), 362(a')	365(vs)
351(a')	347(a')	340(a'), 339(a')	350(vw), 337(w)
330(a')	331( $\alpha$ - $P_4S_5$ )	328(a')	
316(a')	318(a')		320(vw)
306(a'')	302( $\alpha$ - $P_4S_5$ )	301(a'')	
	288(a')		290(vw)
		277(a'), 271(a'')	266(w)
235(a'')	243(a'')	236(a'')	232(m)
220(a'')	227(a')	223(a'')	227(w,sh)
215(a')	217(a'')	215(a'), 210(a'')	216(vw)
204(a')	192(a'')	177(a')	174(w), 169(w)
			(v[Cu-I])*
			(v[Cu-P])*
	185(a')		
147(a'')	150( $\alpha$ - $P_4S_7$ )	159(a'')	148(w) (v[Cu-I])
132(a')	142( $\alpha$ - $P_4S_7$ )	125(a')	139(vw) (v[Cu-I])
			132(vw)
	121( $\alpha$ - $P_4S_5$ )	116(a')	118(vw)
	113( $\alpha$ - $P_4S_6$ )	109(a'')	105(vw)
		94(a')	90(vw)
		91(a')	80(vw)

\* Vgl. Kapitel 11.2 und 11.3

### $P_8Se_3$

Vergleicht man die Spektren der beiden isotypen Verbindungen  $(CuBr)_2P_8Se_3$  und  $(CuI)_2P_8Se_3$ , so lassen sich Gemeinsamkeiten beobachten. Die Mehrzahl der Banden in den Raman- und IR Spektren von  $(CuBr)_2P_8Se_3$  und  $(CuI)_2P_8Se_3$  liegen nahezu bei exakt den gleichen Wellenzahlen und lassen sich damit dem  $P_8Se_3$  zuordnen. Einige Banden, z. B. bei 403, 368 und  $177\text{ cm}^{-1}$  in  $(CuBr)_2P_8Se_3$  ändern ihre Intensität im  $(CuI)_2P_8Se_3$  drastisch.

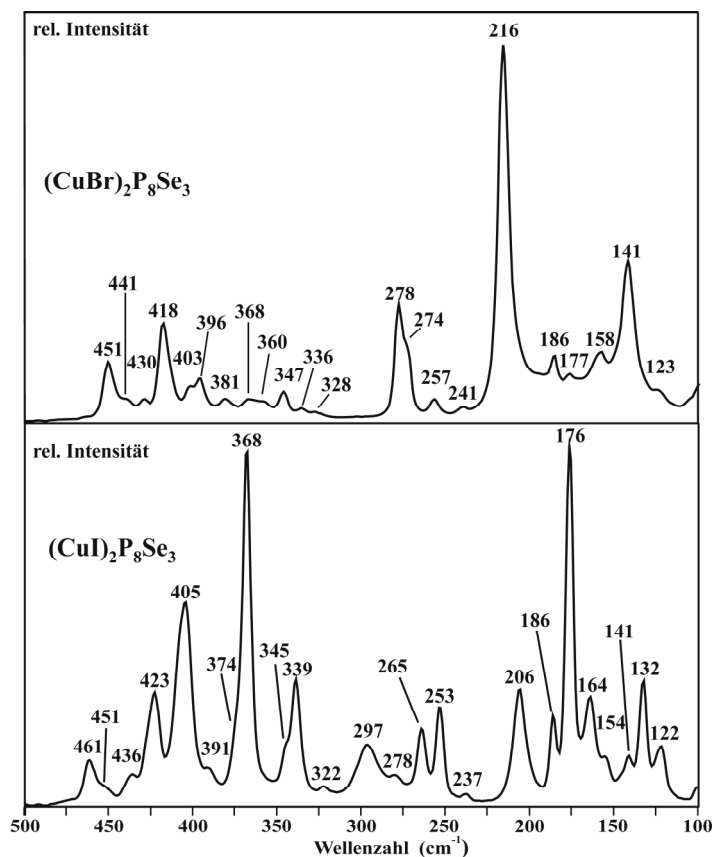


Abbildung 11.1.1: Ramanspektren von  $(\text{CuBr})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  und  $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ . Auflösung  $2\text{ cm}^{-1}$ .

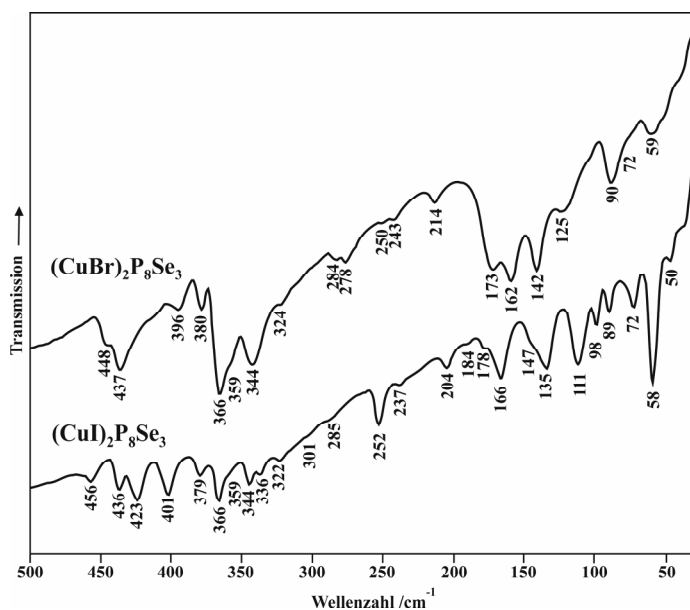


Abbildung 11.1.2: FIR-Spektren von  $(\text{CuBr})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  und  $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ . Auflösung  $2\text{ cm}^{-1}$ .

Eine Erklärung für diesen Phänomen konnte bisher nicht gefunden werden. Während die ersten beiden Banden dem  $\text{P}_8\text{Se}_3$  Käfigs zuzuordnen sind, liegt die Bande bei  $177\text{ cm}^{-1}$  im Bereich der Cu-I- und Cu-P-Streckschwingungen (siehe Kapitel 11.2 und 11.3) und Kopplungen dieser beiden Moden können die Ursache solcher Intensitätsunterschiede sein.

Besonders im Bereich von 460 bis 300  $\text{cm}^{-1}$  in den IR Spektren lässt sich eine Art charakteristisches Bandenmuster erkennen, das zur Identifikation des  $\text{P}_8\text{Se}_3$  Moleküls dienen kann.

Tabelle 11.1.3: Raman- und FIR-Banden von  $(\text{CuBr})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  und  $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ . Relative Intensitäten in Klammern. vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, b = breit, sh = Schulter. Auflösung 2  $\text{cm}^{-1}$ .

$(\text{CuBr})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ Raman	$(\text{CuBr})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ IR	$(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ Raman	$(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ IR
451(m)	448(m)	461(w)	456(w)
441(w)	437(s,b)	451(vw,sh)	
430(w)		436(w)	436(m)
418(m)		423(m)	423(m)
403(w)		405(s)	401(m)
396(w)	396(w)	391(w)	
381(vw)	380(w)	374(w,sh)	379(w)
368(vw)	366(vs)	368(vs)	366(s)
360(vw)	359(m,sh)		359(w,sh)
347(w)	344(s,b)	345(m,sh)	344(w)
336(vw)		339(m)	336(vw)
328(vw)	324(w)	322(vw)	322(vw)
	284(w)	297(m,b)	301(vw)
278(m)	278(w)	278(w)	285(vw)
274(m,sh)		265(m)	
257(w)	250(vw)	253(m)	252(s)
241(vw)	243(vw)	237(vw)	237(vw)
216(vs)	214(w)	206(m,b)	204(w)
186(w)		186(m)	184(vw)
177(w)	173(s)	176(vs)	178(w)
		164(m)	166(m)
158(w)	162(s)	154(w)	147(w,sh)
141(m)	142(s)	141(w)	135(m,b)
		132(m)	
123(vw)	125(m)	122(w)	111(m)
			98(w)
	90(m,b)		89(w)
	72(vw,sh)		72(w)
	59(w,b)		58(vs)
			50(w)



## 11.2. Die Kupfer(I)-halogenid Teilstrukturen

Bowmaker et al.<sup>191</sup> untersuchten die Einflüsse der Bindungsabstände terminaler CuX-Baueinheiten (X = Cl, Br, I) in Kupfer(I)-halogenid-Phosphin- und –Aminaddukten und konnten zeigen, dass die Bindungslängen direkt mit den Schwingungsfrequenzen der Cu-X-Streckschwingungen korrelierbar sind und vom Liganden unabhängig betrachtet werden können. Die Gültigkeit der Korrelation konnte durch Untersuchungen an CuISe<sub>3</sub> und CuBrSe<sub>3</sub> bestätigt werden und somit auf Se<sub>6</sub>-Ring Ligandsysteme ausgeweitet werden.<sup>192</sup> In diesen beiden Verbindungen werden Selenringe durch Kupfer(I)-halogenid koordiniert und die entsprechenden Streckschwingungen auf Basis der angesprochenen Korrelation erfolgreich identifiziert. Der Kupfer(I)-halogenid-Teilstruktur in CuISe<sub>3</sub> und CuBrSe<sub>3</sub> kommt ebenfalls ein Matrixcharakter zu, so dass der Vergleich mit Kupfer(I)-halogenid-Addukten sinnvoll erscheint.

Setzt man die beobachteten Banden unterhalb 180 cm<sup>-1</sup> in Bezug zu den durch Bowmaker et al.<sup>191</sup> beschriebenen Bandenlagen für die Streckschwingungen terminaler CuX-Liganden, so stellt man für alle Kupfer(I)-halogenid-Addukte eine gute Korrelation fest (Abbildung 11.2.1 und Abbildung 11.2.2).

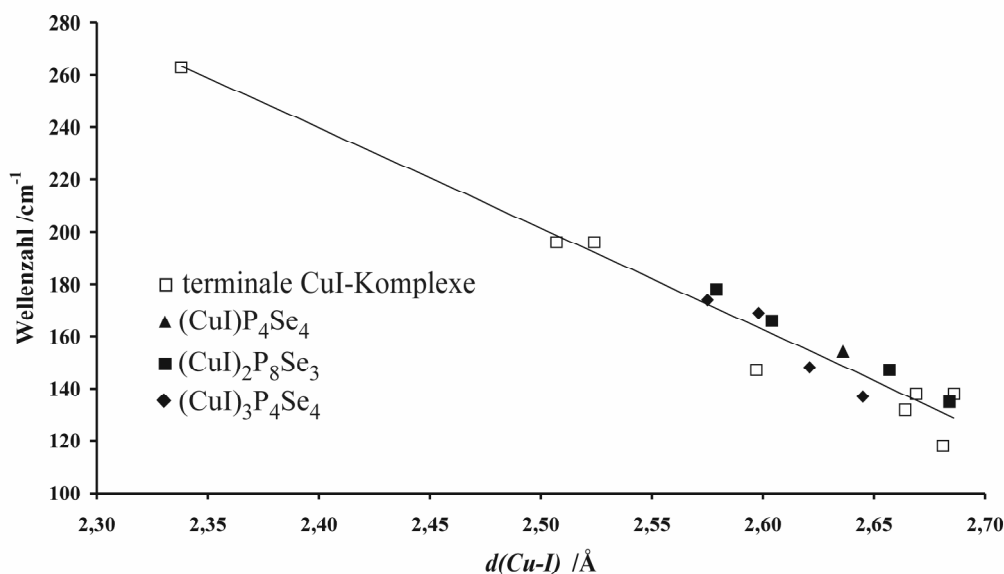


Abbildung 11.2.1: Korrelation der Kupferiodid-Bindungsabstände vs. Bandenlagen der Streckschwingungen in terminalen Kupfer(I)-iodid-Phosphin-Addukten<sup>191</sup> (offene Markierungen) und Kupfer(I)-iodid-PSe-Addukten (ausgefüllte Markierungen).

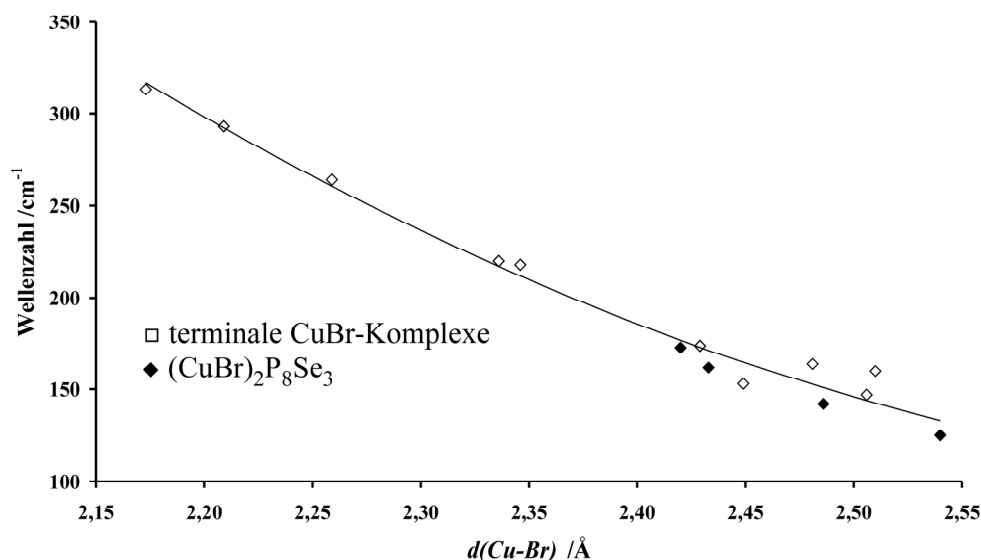


Abbildung 11.2.2: Korrelation der Kupfer(I)-bromid-Bindungsabstände mit den Bandenlagen der Streckschwingungen in terminalen Kupfer(I)-bromid-Phosphin-Addukten <sup>191</sup> (offene Quadrate) und  $(\text{CuBr})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  (ausgefüllte Quadrate).

### 11.3. Die Wechselwirkung Matrix-Phosphorchalkogenid

Kupfer-Phosphor Streckschwingungen und deren Zuordnung sind weniger gut untersucht. In der Literatur wird ein Bereich von  $100\text{--}180\text{ cm}^{-1}$  für Kupfer(I)-halogenid-Phosphinaddukte diskutiert.<sup>193</sup> Eine eindeutige Korrelation analog den Kupfer(I)-halogenid-Schwingungen ist nicht beschrieben. In Tabelle 11.3.1 werden die Ergebnisse der mittleren Abstände  $d(\text{Cu-P})$  den schwingungsspektroskopischen Daten der Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Addukte gegenübergestellt.

Tabelle 11.3.1: Mittlere Cu-P-Bindungsabstände und schwingungsspektroskopische Daten von Kupfer(I)-halogenid-Phosphinaddukten. Bz = Benzyl, Me = Methyl, Ph = Phenyl.

Verbindung	$\bar{d}(\text{Cu-P}) / \text{\AA}$	IR $\nu / \text{cm}^{-1}$	Raman $\nu / \text{cm}^{-1}$	Literatur
$\text{CuBr}(\text{PBz})_2$	2,24	170		193
$\text{CuCl}(\text{PMe}_3)_3$	2,26	166	162	194
$\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PMe}_3)_4$	2,24	164	164	195
$\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{PMe}_3)_4$	2,184		174	207
$\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$	2,348(2)	121		194, 196
	2,355(2)	107		

Trägt man Daten der Kupfer(I)-halogenid-Phosphinaddukte in einem Diagramm auf, lässt sich ein Trend für den Bereich der Cu-P-Bandenlagen ableiten (Abbildung 11.3.1).

Setzt man die mittleren Bindungsabstände der Kupfer(I)-halogenid-Addukte (siehe Tabelle 11.3.2) in Relation zu den Daten der Kupfer(I)-halogenid-Phosphine so kann man für  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$  und  $(\text{CuBr})_3\text{P}_4\text{Se}_4$  mit einem mittlerem Abstand  $d(\text{Cu-P})$  von ca. 2,23 Å Bandenlagen von ca. 160-170  $\text{cm}^{-1}$  ableiten.

Tabelle 11.3.2: Mittlere Cu-P-Abstände in Kupfer(I)-halogenid-Addukten. Standardabweichungen in Klammern.

Verbindung	$\bar{d}(\text{Cu-P}) / \text{Å}$
$(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$	2,231(3)
$(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$ (RG: <i>P3c1</i> )	2,254(5)
$(\text{CuBr})_3\text{P}_4\text{Se}_4$	2,227(6)
$(\text{CuI})\text{P}_4\text{Se}_4$	2,281(1)
$(\text{CuBr})_2\text{P}_8\text{Se}_3$	2,258(3)
$(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$	2,266(2)

Eine Überlagerung der Banden von Cu-P- mit den Banden der Cu-X-Streckschwingungen im Bereich von 180 bis 140  $\text{cm}^{-1}$  ist somit für diese beiden Verbindungen nicht auszuschließen.  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$ ,  $(\text{CuI})\text{P}_4\text{Se}_4$  und  $(\text{CuX})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  zeigen mit mittleren Abständen  $d(\text{Cu-P})$  von ca. 2.26-2.28 Å etwas größere Cu-P-Abstände als  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$  und  $(\text{CuBr})_3\text{P}_4\text{Se}_4$ , womit die zugehörigen Banden bei niedrigeren Wellenzahlen lokalisiert sein sollten.

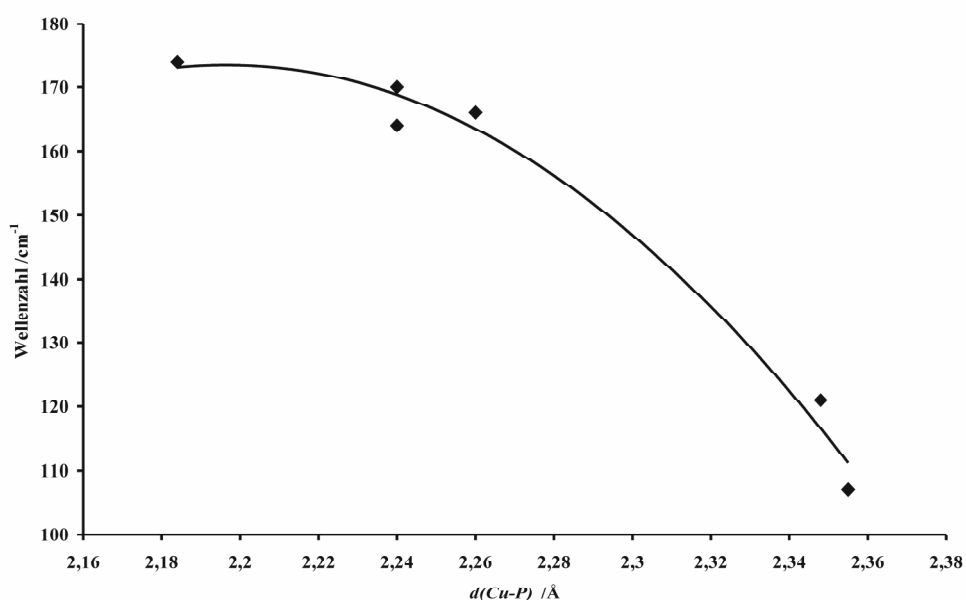


Abbildung 11.3.1: Auftragung der Cu-P Bindungsabstände gegen die Kupfer-Phosphor-Moden von Kupfer(I)-halogenid-Phosphin-Addukten. Daten aus Tabelle 11.3.1.

Aus Abbildung 11.3.1 lässt sich ein Bereich von  $160\text{-}140\text{ cm}^{-1}$  für die Cu-P-Bandenlagen in  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$ ,  $(\text{CuI})\text{P}_4\text{Se}_4$  und  $(\text{CuX})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) ableiten. Damit koinzidieren diese Banden ebenfalls mit den Cu-X-Banden der Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Addukte.

## 11.4. Zusammenfassung

An ausgesuchten Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Addukten wurden schwingungsspektroskopische Untersuchungen und DFT Rechnungen durchgeführt. Die Korrelationen der experimentellen Ergebnisse mit den Rechnungen zeigen eine gute Übereinstimmung und lassen eine eindeutige Zuordnung der Bandenlagen zu den Moden der Phosphorchalkogenid-Moleküle und -Polymere zu. Basierend auf den schwingungsspektroskopischen Resultaten kann der Matrixcharakter der Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Addukte bestätigt werden. Bandenlagen und -muster von isotypen Verbindungen wie  $(\text{CuX})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) lassen auf einen nahezu unbeeinflussten Einbau der Phosphorchalkogenide in die Kupfer(I)-halogenide schließen. Im Wellenzahlbereich von  $500 - 300\text{ cm}^{-1}$  sind charakteristische Bandenmuster der Phosphorchalkogenide in  $(\text{CuBr})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  und  $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  zu beobachten, was diesen Bereich als „Fingerprint-Bereich“ dieser Verbindungen ausweist. Durch Analogiebetrachtungen mit Ergebnissen an Kupfer(I)-halogenid-Phosphin-Addukten konnten die Moden bei  $180 - 140\text{ cm}^{-1}$  den Kupfer(I)-halogenid-Teilstrukturen der Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Addukte zugeordnet werden. Im gleichen Wellenzahlbereich sind auch die Cu-P-Banden zu erwarten, die mit den entsprechenden Cu-X-Banden koinzidieren.

## 12. Impedanzspektroskopische Untersuchungen an Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Addukten

### 12.1. Einleitung

Aufgrund der Ionenleitfähigkeit von  $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$  oder  $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$ ,<sup>16</sup> die ähnlich den hier untersuchten Verbindungen formal neutrale Strukturelemente eingelagert in Kupfer(I)-halogenid besitzen, wurden impedanzspektroskopische Untersuchungen auch an den Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Addukten durchgeführt. Eine eingehende Betrachtung der Grundlagen der Impedanzspektroskopie wurde in Kapitel 4 zusammengestellt.

### 12.2. Leitfähigkeitsverhalten von Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Addukten

Im Rahmen dieser Arbeit wurde an den bisher charakterisierten Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Addukten impedanzspektroskopische Messungen durchgeführt.  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Q}_4$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) zeigen ein für Ionenleiter typisches Verhalten in impedanzspektroskopischen Untersuchungen. In Nyquist-Auftragungen ist ein Halbkreis im Hochfrequenzbereich mit anschließendem linearem Ast im Niederfrequenzbereich zu beobachten (vergleiche Abbildung 12.2.1). Eine Bestimmung der Kapazitäten gemäß Gleichung (4.2.21) aus den Scheitelpunkten der Halbkreise, ergab Werte um  $10^{-12} \text{ F}$ , was auf eine Volumenimpedanz (siehe dazu Tabelle 4.2.1) schließen lässt.

Abbildung 12.2.2 gibt einen Überblick über den Gang der Leitfähigkeiten mit der Temperatur. Im Mittel ist die Leitfähigkeit von  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$  um eine Größenordnung besser als die entsprechende Leitfähigkeit von  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$ . Bei  $50^\circ\text{C}$  besitzt  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$  eine Leitfähigkeit von  $\sigma = 5,12 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  gegenüber einer Leitfähigkeit von  $\sigma = 3,72 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  für  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$ . Gemäß einer durch Agrawal et al.<sup>197</sup> angeführten Klassifizierung handelt es sich hierbei um „normal“ ionenleitende Verbindungen, die sich durch Leitfähigkeiten von  $10^{-5}$  bis  $10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  auszeichnen.

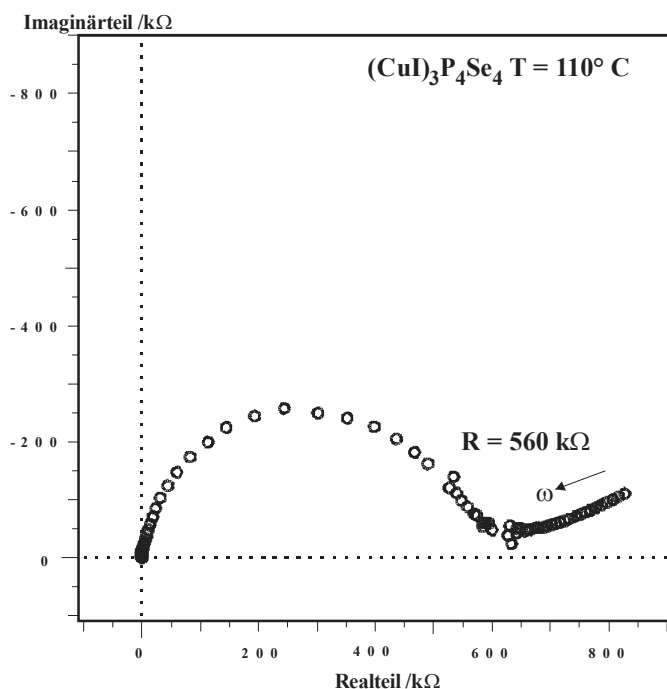
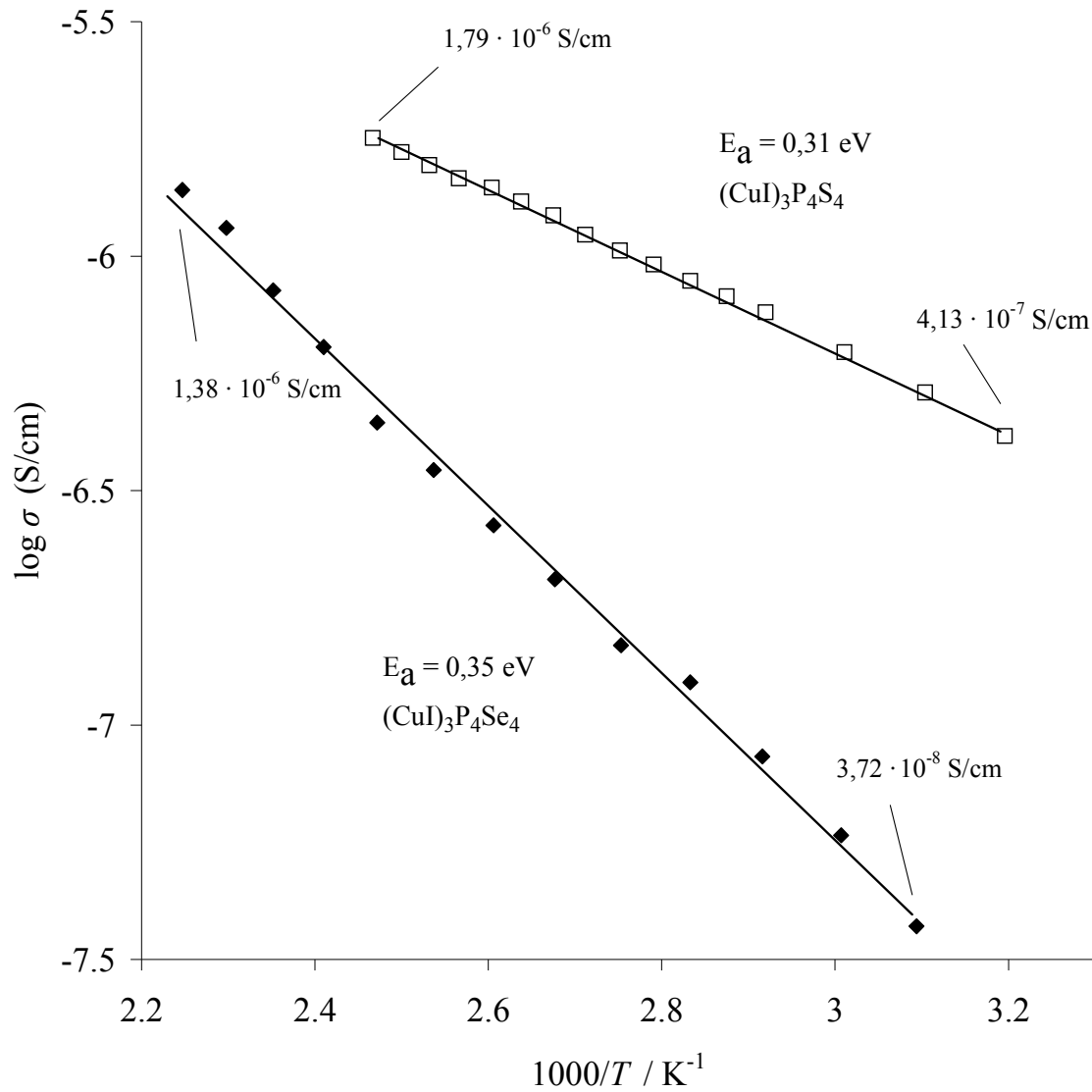


Abbildung 12.2.1: Typische Nyquist-Auflage der Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Addukte am Beispiel von  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$ .

Gute Ionenleiter oder sog. Superionenleiter (nach Agrawal) besitzen dagegen Leitfähigkeiten von  $10^{-1}$  bis  $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Trägt man die erhaltenen Leitfähigkeiten in einer Arrhenius-Auflage gegen die reziproken Temperaturen auf, erhält man aus den Steigungen der Geraden Aktivierungsbarrieren von 0,31 eV für  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$  und 0,35 eV für  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$ , die typisch für  $\text{Cu}^+$ -Ionenleiter sind.


 Abbildung 12.2.2: Arrheniusauftragung der Leitfähigkeiten von  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Q}_4$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ).

Impedanzspektroskopische Untersuchungen aller anderen zeigten keine Hinweise auf Ionenleitfähigkeit.

## 13. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Strukturen und physikalischen Eigenschaften neuer Kupfer(I)-halogenid-Phosphorchalkogenid-Adduktverbindungen beschrieben. Damit konnte das Synthesekonzept der Verwendung von Kupfer(I)-halogeniden als feste Lösungsmittel zur Herstellung von neuen Kupfer(I)-halogenid-Adduktverbindungen erfolgreich von Phosphor- und Thiometallat-Addukten auf neutrale Phosphorchalkogenide übertragen werden.

Mit der Charakterisierung von  $(\text{CuX})_3\text{P}_4\text{Q}_4$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) gelang es durch systematischen Austausch, sowohl im Matrixgitter als auch im Phosphorchalkogenid, die Einflüsse der Matrix bzw. des Wirts, auf den Gast und umgekehrt zu beleuchten. Trotz gleichen Formeltyps sind die drei Verbindungen nicht isotyp, sondern kristallisieren in unterschiedlichen Raumgruppentypen.

$(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$  kristallisiert im Raumgruppentyp  $P6_3cm$  (Nr. 185). Die Struktur zeichnet sich durch wurtzitanaloge Kupfer(I)-iodid-Säulen und Stapel von  $\text{P}_4\text{Se}_4$ -Molekülen entlang der c-Achse aus. Je eine Kupfer(I)-iodid-Säule wird von sechs  $\text{P}_4\text{Se}_4$ -Stapeln und ein  $\text{P}_4\text{Se}_4$ -Stapel von drei Kupfer(I)-iodid-Säulen umgeben.

Das höhere Homologe  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$  lässt sich nur unter Annahme einer erniedrigten Symmetrie und damit verbundener systematischer meroedrischer Verzwillingung im Raumgruppentyp  $P3c1$  (Nr. 158) beschreiben. Die wesentlichen Strukturmerkmale von  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$  werden hier ebenfalls beobachtet, jedoch unterscheidet  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$  sich in der Orientierung der Kupfer(I)-iodid-Säulen bezüglich der eingebauten Phosphorchalkogenid-Moleküle.

$(\text{CuBr})_3\text{P}_4\text{Se}_4$  kristallisiert im Raumgruppentyp  $P2_1$  (Nr. 4) mit einem monoklinen Winkel  $\beta = 90,19^\circ$  und einem verdoppelten Zellvolumen im Vergleich zu den Kupfer(I)-iodid-Addukten. Diese Zelle lässt sich formal aus einer orthohexagonal aufgestellten Zelle der Kupfer(I)-iodid-Addukte unter Berücksichtigung einer dreifachen Überstruktur ableiten. Ebenso wie im Falle der Iodide definieren Kupfer(I)-Bromid-Säulen und Stapel aus  $\text{P}_4\text{Se}_4$ -Molekülen die wesentlichen Strukturmerkmale dieser Verbindung. Eine leichte Verkipfung der  $\text{P}_4\text{Se}_4$ -Stapel gegenüber den Kupfer(I)-Bromid-Säulen und ein unterschiedliches Koordinationsmuster der  $\text{P}_4\text{Se}_4$ -Moleküle an die Kupfer(I)-halogenidmatrix kennzeichnen die wesentlichen Unterscheidungsmerkmale zwischen den Iodiden und  $(\text{CuBr})_3\text{P}_4\text{Se}_4$ . Von den zwei zu unterscheidenden Koordinationspunkten der  $\text{P}_4\text{Q}_4$ -Moleküle, den basalen und apicalen Phosphor- atomen, sind die Kupfer(I)-iodid-Säulen von den sechs umgebenden Molekülen aus-



schließlich durch eine der beiden möglichen Phosphorpositionen koordiniert, während im Falle des Bromids jede Säule je vier mal durch basale und zwei mal durch apicale Phosphorpositionen koordiniert wird.

Durch eine systematische Untersuchung der strukturellen Änderungen bei Austausch des Chalkogens und Halogens der  $(\text{CuX})_3\text{P}_4\text{Q}_4$ -Phasen konnten Hinweise auf die Effizienz des Kupfer(I)-halogenids als Matrix herausgearbeitet werden. Basierend auf strukturellen Aspekten, wie der Koordination zwischen Matrix und Phosphorchalkogenid-Molekülen, Abhängigkeiten der Molekylvolumina von der Art der Matrix und Variabilität der Matrix bei Austausch des Halogens besitzt Kupfer(I)-iodid bessere Matriceigenschaften als das niedere Homologe Kupfer(I)-bromid. Bestätigt wird dieser Aspekt durch die Anzahl der bisher dargestellten Iodid- gegenüber den Bromid-Addukten. Gestützt auf diese Ergebnisse und diesem Trend folgend, ist die Existenz von  $(\text{CuCl})_3\text{P}_4\text{Q}_4$ -Phasen mit  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$  wenig wahrscheinlich.

Durch chemischen Transport wurde ausgehend von  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$  eine Verbindung der Zusammensetzung  $(\text{CuI})\text{P}_4\text{Se}_4$  erhalten. Entgegen den bisher beschriebenen molekularen Phosphorchalkogenid-Teilstrukturen liegt hier ein polymeres Phosphorchalkogenid, eingebettet in Kupfer(I)-iodid, vor. Norbornan-analoge  $\text{P}_4\text{Se}_3$ -Einheiten werden über ein Brücken-Selenatom zu Polymerketten verknüpft. Mittels rautenförmiger  $\text{Cu}_2\text{I}_2$ -Baueinheiten erfolgt eine Verbrückung der Phosphorchalkogenid-Polymere in  $[010]$ . Der dreidimensionale Aufbau der Struktur erfolgt durch van der Waals Wechselwirkungen zwischen Phosphor und Selen benachbarter Phosphorchalkogenid-Polymere.

$(\text{CuX})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) stellen die ersten Vertreter eines neuen Strukturtyps mit neutralem  $\text{P}_8\text{Se}_3$ -Molekül dar, das sich formal durch Substitution von drei Phosphoratomen des  $[\text{P}_{11}]^{3-}$  Anions, des sogenannten „Ufosans“, durch Selen ableiten lässt. Im Gegensatz zu den  $\text{P}_4\text{Q}_4$ -Phasen sind die beiden Homologen isotyp und zeigen keine signifikanten Bindungslängen und -winkel in der Phosphorchalkogenid-Teilstruktur. Die  $\text{P}_8\text{Se}_3$ -Moleküle werden mittels  $[\text{Cu}_2\text{X}_2]$  Rauten dreidimensional vernetzt. Je eine  $[\text{Cu}_2\text{X}_2]$ -Raute koordiniert vier  $\text{P}_8\text{Se}_3$ -Moleküle über Kupfer unter Ausbildung kantenverknüpfter  $[\text{CuP}_2\text{X}_2]$ -Doppeltetraeder.  $\text{P}_8\text{Se}_3$  ist einer der wenigen bekannten Vertreter mit einer (leicht verzerrten)  $D_3$  Molekülsymmetrie.

Mit der Darstellung und Charakterisierung von  $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})\text{P}_n\text{Se}_m$  ( $n, m \approx 4$ ) gelang die Stabilisierung von Phosphorchalkogenid-Molekülen in einem Chlratrat-ähnlichen Wirtsgitter. Von den möglichen Raumgruppen  $Fm\bar{3}c$  und  $F\bar{4}3c$  wurde nach einer eingehenden kristall-

chemischen Betrachtung die zentrosymmetrische Raumgruppe  $Fm\bar{3}c$  bevorzugt. In weiterführenden Untersuchungen, wie z.B. der Messung von nichtlinear optischen Eigenschaften sollte es möglich sein, diese Fragestellung abschließend zu klären. Die Verbindung reiht sich zusammen mit  $(\text{ZnI}_2)_6\text{ZnSeP}_m\text{Se}_n$  strukturell in die große Familie der Boracite ein und zeigt Ähnlichkeiten mit Rubidium-Suboxid  $\text{Rb}_{11}\text{O}_3$  und intermetallischem  $\text{SbBe}_{13}$ . Ein hohes Maß an Fehlordnung im Kupferteilgitter lässt auf interessante physikalische Eigenschaften schließen.

Die als Matrix fungierende Kupfer(I)-halogenid-Teilstruktur zeigt eine große Variabilität bezüglich des Koordinationsvermögens der eingebauten Moleküle. Neben eindimensionalen  $[\text{Cu}_2\text{X}_2]$ -Rauten bei  $(\text{CuI})\text{P}_4\text{Se}_4$  und  $(\text{CuX})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  konnten zweidimensionale Kupfer(I)-halogenid-Säulen im Falle von  $(\text{CuX})_3\text{P}_4\text{Q}_4$ , als auch dreidimensionale Kupfer(I)-halogenid-Teilstrukturen bei  $(\text{CuI})_{12}(\text{Cu}_2\text{Se})\text{P}_n\text{Se}_m$  beobachtet werden. Offenbar korreliert die Dimensionalität der Kupfer(I)-halogenid-Teilstruktur direkt mit dem Verhältnis von Kupferhalogenid zu Phosphorchalkogenid.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen und in Kooperation mit Herrn Prof. Dr. Ingo Krossing (Universität Lausanne) angefertigte quantenchemische Rechnungen an den  $\text{P}_4\text{Q}_4$ -Phasen zeigen eine deutliche Übereinstimmung und erlauben die exakte Zuordnung der Schwingungsmoden zu den einzelnen Schwingungen im Molekül. Ein Vergleich mit Ergebnissen der freien Moleküle bestätigt den matrixunabhängigen Einbau dieser Spezies in Kupfer(I)-halogenid.

In einer Kooperation mit Herrn Prof. Dr. Eckert (Universität Münster) wurden MAS-NMR Spektren der diskutierten Verbindungen angefertigt. Dabei konnte das Potential der NMR-Spektroskopie zur Strukturaufklärung und Ergänzung der Röntgenstrukturanalyse aufgezeigt werden. Als besonders hilfreich stellte sich dabei die Verwendung dieser Methode zur Unterscheidung von röntgenographisch nicht zu differenzierenden Elementen wie Phosphor und Schwefel heraus.

---

Zur Wahrung der Priorität wurden folgende 11 Publikationen angefertigt:

- (1) A. Pfitzner, S. Reiser  
(CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>: β-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> cages between columns of copper iodide  
*Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2451-2454.
  
- (2) A. Pfitzner, S. Reiser, T. Nilges, W. Kockelmann  
Composite copper chalcogenide halides: neutron powder diffraction of CuClCu<sub>2</sub>TeS<sub>2</sub> and electrical properties of CuClCu<sub>2</sub>TeS<sub>2</sub>, (CuI)<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> and (CuI)<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub>  
*J. Solid State Chem.* **1999**, 147, 170-176.
  
- (3) A. Pfitzner, S. Reiser, H.-J. Deiseroth  
(CuI)P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>: An Adduct of Polymeric P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> with CuI  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2196-2201.
  
- (4) A. Pfitzner, S. Reiser, T. Nilges  
(CuI)<sub>2</sub>P<sub>8</sub>Se<sub>3</sub>: Ein Addukt von D<sub>3</sub>-symmetrischen P<sub>8</sub>Se<sub>3</sub>-Käfigmolekülen an Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>-Rhomben  
*Angew. Chem.* **2000**, 112, 4328-4330.  
  
(CuI)<sub>2</sub>P<sub>8</sub>Se<sub>3</sub>: An Adduct of D<sub>3</sub> symmetrical P<sub>8</sub>Se<sub>3</sub> Cage Molecules with Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub> Rhombs  
*Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.* **2000**, 39, 4160-4162.
  
- (5) A. Pfitzner, S. Reiser  
Refinement of the crystal structures of Cu<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> and Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> and a comment on normal tetrahedral structures  
*Z. Kristallogr.* **2002**, 217, 51-54.
  
- (6) S. Reiser, G. Brunklaus, J.H. Hong, J.C.C. Chan, H. Eckert, A. Pfitzner  
(CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>: Preparation, structural, and NMR spectroscopic characterization of a copper(I) halide adduct with β-P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>  
*Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4228-4233.

- (7) T. Nilges, S. Reiser, J. H. Hong, E. Gaudin, A. Pfitzner  
Preparation, Structural, Raman and Impedance Spectroscopic Characterisation of the silver ion conductor  $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$   
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 5888-5894. DOI: 10.1039/b203556a.
- (8) T. Nilges, S. Reiser, A. Pfitzner  
 $(\text{CuBr})_3\text{P}_4\text{Se}_4$ : A low symmetric variant of the  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$  structure type  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 563-568.
- (9) G. Brunklaus, J.C.C. Chan, H. Eckert, S. Reiser, T. Nilges, A. Pfitzner  
NMR studies of phosphorous chalcogenide – copper iodide coordination compounds  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 3768-3776. DOI: 10.1039/b303610n.
- (10) T. Nilges, S. Nilges, A. Pfitzner, T. Doert, P. Böttcher  
Structure property relations and diffusion pathways of the silver ion conductor  $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$   
*Chem. Mater.*, **2004**, 16, 806-812. DOI: 10.1021/cm031131c.
- (11) S. Nilges, T. Nilges, H. Haeuseler, A. Pfitzner  
 $(\text{CuBr})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ : Preparation, Structural, and Vibrational Spectroscopic Characterization of an Adduct of  $\text{P}_8\text{Se}_3$  Cages to  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  Rhombs  
*J. Mol. Struct.* **2004**, 706, 89-94.

## 14. Literatur

1. Elmsley, J., *Phosphor - Ein Element auf Leben und Tod*, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, **2001**.
2. Tarasova, N. P. und Smetannikov, Yu. V. *Khimicheskaya Promyshlennost* **1993**, 3-4, 145.
3. Wachter, J. *Angew. Chem.* **1998**, 110, 782.
4. Okazaki, R. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements* **2001**, 168-169, 41.
5. Pfitzner, A. *Chem.-A Eur. J.* **2000**, 6, 1891.
6. Möller, M. H. und Jeitschko, W. *J. Solid State Chem.* **1986**, 65, 178.
7. Pfitzner, A. und Freudenthaler, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1647.
8. Pfitzner, A. und Freudenthaler, E. *Z. Naturforsch. (B)* **1997**, 52, 199.
9. Pfitzner, A., Bräu, M. F., Zweck, J., Brunklaus, G. und Eckert, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4228.
10. Elliot, S., Krecmer, P. und Prokop, J., *Patent*, **2003**, GB 2397441.
11. Imre, A., Fedor, V., Kis-Varga, M., Mishak, A. und Shipljak, M. *Vakuum* **1998**, 50, 507.
12. von Schnering, H. G. und Hönle W. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 243.
13. Freudenthaler, E., *Dissertation*, Universität Siegen, **1997**.
14. Pfitzner, A. und Freudenthaler, E. *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 59.
15. Freudenthaler, E. und Pfitzner, A. *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 103.
16. Freudenthaler, E. und Pfitzner, A. *Solid State Ionics* **1997**, 101, 1053.
17. Jajasekera, B., Aitken, J. A., Heeg, M. J. und Brock, S. L. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 658.
18. Milius, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 586, 175.
19. Fenner, J. und Rabenau, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 426, 7.
20. Fenner, J. und Schulz, H. *Acta Cryst. B* **1979**, 35, 307.
21. v.Alpen, U., Fenner, J., Predel, B., Rabenau, A. und Schluckebier, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 438, 5.
22. Milius, W. und Rabenau, A. *Z. Naturforsch. (B)* **1988**, 43, 243.
23. Pfitzner, A., Nilges, T. und Deiseroth, H. J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 201.
24. Fenner, J. *Acta Cryst. B* **1976**, 32, 3084.
25. Milius, W. *Z. Naturforsch. (B)* **1989**, 44, 990.
26. Pfitzner, A. und Zimmerer, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 853.
27. Pfitzner, A. und Zimmerer, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 969.
28. Nilges, T., Zimmerer, S., Kurowski, D. und Pfitzner, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2809.
29. Haendler, H. M. und Charkner, P. M. *J. Solid State Chem.* **1979**, 29, 35.
30. Sakuma, T., Kaneko, T., Kurita, T. und Takahashi, H. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1991**, 61, 3188.
31. Milius, W. und Rabenau, A. *Mat. Res. Bull.* **1987**, 22, 1493.
32. Pfitzner, A. und Zimmerer, S. *Z. Kristallogr. New Crystal Structures* **1997**, 212, 203.
33. Pfitzner, A. und Zimmerer, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 982.
34. Pfitzner, A. *Chem.-A Eur. J.* **1997**, 3, 2032.
35. Pfitzner, A. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5164.
36. Pfitzner, A., Baumann, F. und Kaim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1955.

37. Ibanez, F. W., Gonzales, C. und Clavijo, E. C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 432, 253.
38. Hong, J. H., *Dissertation*, Universität Regensburg, **2003**.  
Deiseroth, H.-J. und Wagner, M. *Persönliche Mitteilung*, **2004**.
39. Stoe and Cie GmbH, *Visual Xpow*, Ver. 2.2, Darmstadt, Germany.
40. Stoe and Cie GmbH, *WinXpow*, Ver. 1.08, Darmstadt, Germany.
41. Stoe and Cie GmbH, *XRed and XShape*, *Programmes for numerical absorption correction*, Ver. 1.02 und 1.09, Darmstadt (Germany).
42. Sheldrick, G., *SHELX97 Program for the solution and refinement of crystal structures*, Universität Goettingen, Germany.
43. Brandenburg, K., *Diamond*, Ver. 2.1e, Darmstadt, Germany.
44. Bruker Analytische Messtechnik, *Opus*, Ver. 2.2, Karlsruhe, Germany.
45. Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calve, S., Alonso, B., Durand, J.-O., Bujoli, B. und Gan, Z. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, 40, 70.
46. Eichele, R. und Wasylishen, R. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2766.
47. Eichele, R. und Wasylishen, R., *WSOLIDS1*, Ver. 1.17.34, Dalhousie University, USA.
48. Maier, J., *Festkörper - Fehler und Funktion*, Teubner Studienbücher, Teubner Verlag Stuttgart, Deutschland, **2000**.
49. MacDonald, J. R., *Impedance Spectroscopy*, Wiley Interscience Publication, John Wiley & sons, New York, USA, **1987**.
50. Bauerle, J. E. *Phys. Chem. Solids* **1969**, 30, 2657.
51. Göhr, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1981**, 85, 274.
52. Macdonald, J. R. *J. Chem. Phys.* **1974**, 61, 3977.
53. Hodge, Im. M., Ingram, M. D. und West, A. R. *J. Electroanal. Chem.* **1976**, 64, 125.
54. Maier, J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1986**, 90, 26.
55. Ende, D. und Mangold, K. M. *Chemie in unserer Zeit* **1993**, 27, 134.
56. Alberti, G. und Casciola, M. *Solid State Ionics* **2001**, 145, 3.
57. Beekmans, N. M. und Heyne, L. *Electrochim. Acta* **1976**, 21, 303.
58. Lauer, U. und Maier, J. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 1472.
59. Denk, I., Claus, J. und Maier, J. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 3526.
60. Maier, J. *Z. phys. Chem.* **1984**, 140, 191.
61. Andreaus R. und Sitte, W. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1040.
62. Dudley, G. J. und Steele B.C.H. *J. Solid State Chem.* **1980**, 10, 233.
63. Maier, J., Prill, S. und Reichert, B. *Solid State Ionics* **1988**, 28-30, 1465.
64. Verkerk, M. J., Middlehuis B.J. und Burggraaf, A. *J. Solid State Ionics* **1982**, 6, 159.
65. Fleig, J. und Maier, J. *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 1003.
66. Keen, D. A. und Hull, S. *J. Phys. -Condens. Matter* **1995**, 7, 5793.
67. Hull, S. und Keen, D. A. *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 5868.
68. Gerlach, W. *Z. Kristallogr.* **1924**, 59, 230.
69. Aminoff, G. *Z. Kristallogr.* **1923**, 58, 203.
70. Ulrich, F. und Zachariasen, W. *Z. Kristallogr.* 1925, 62, 260.
71. Krug, J. und Sieg, L. *Z. Naturforsch. (A)* **1952**, 7, 369.
72. Bührer, W. H. W. *Electrochimica Acta* **1977**, 22, 701.
73. Vos, A., Olthof, R., van Bolhuis, F. und Botterweg, R. *Acta Cryst.* **1965**, 19, 864.
74. van Houten, S. und Wiebenga E.H. *Acta Cryst.* **1957**, 10, 156.
75. Vincent H. und Vincent-Forat, C. *Bull. Soc. Chim. France* **1973**, 2, 499.
76. Griffin, A. M., Minshall, P. C. und Sheldrick, G. M. *Chem. Comm.* **1976**, 809.
77. Griffin, A. M. und Sheldrick, G. M. *Acta Cryst. B* **1975**, 31, 2738.

- 
78. Nowotnick, H. und Blachnik R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1966.
  79. Nowotnick, H. und Blachnik, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 611.
  80. Gruber, H. und Müller, U. *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 662.
  81. Chattopadhyay, T. K., May, W. und Schnering, H. G. *Z. Kristallogr.* **1983**, 165, 47.
  82. Jason, M. E., Ngo, T. und Rahman, S. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2633.
  83. Jason, M. E. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2641.
  84. Adolf, A., Gonisor, M. und Krossing, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7111.
  85. Blachnik, R., Lönnecke, P. und Nuß, J. *Z. Naturforsch. (B)* **1993**, 48, 1175.
  86. Price, D. L., Misawa, M., Susman, S., Morrison, T. I., Shenoy, G. K. und Grimsditch, M. *J. Non-Cryst. Solids* **1984**, 66, 443.
  87. Blachnik R. und Hoppe, A. *J. Non-Cryst. Solids* **1979**, 34, 191.
  88. Maxwell, R., Lathrop, D. und Eckert, H. *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, 180, 244.
  89. Blachnik, R., Lönnecke, P., Boldt, K. und Engelen, B. *Acta Cryst. C* **1994**, 50, 659.
  90. Keulen, E. und Vos, A. *Acta Cryst.* **1953**, 12, 323.
  91. Rollo, J. R., Burns, G. R., Robinson, W. T., Clark, J. H. und Dawes, H. M. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2889.
  92. Penney, G. J. und Sheldrick, G. M. *J. Chem. Soc.* **1971**, 245.
  93. Monteil, Y. und Vincent, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 416, 181.
  94. Blachnik, R., Lönnecke, P. und Nuß, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 166.
  95. Sarfati, J. D., Burns, G. R. und Morgan, K. R. *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 188, 93.
  96. Lister, G. M. S. und Jones, R. *J. Phys.: Condens. Matter* **1989**, 1, 6039.
  97. Burns, G. R., Rollo, J. R. und Sarfati, J. D. *Spectrochimica Acta* **1991**, 47A(6), 811.
  98. Vos, A. und Keulen, E. *Acta Cryst.* **1959**, 12, 323.
  99. Monteil, Y. und Vincent, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 428, 259.
  100. Nowotnick, H., Stumpf, K., Blachnik, R. und Reuter, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 693.
  101. Jefferson, R., Klein, H. F. und Nixon, J. F. *Chem. Comm.* **1969**, 536.
  102. Cordes, A. W., Joyner, R. D., Shores R.D. und Dill, E. D. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 132.
  103. DiVaira, M., Peruzzini, M. und Stoppioni, P. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2196.
  104. Brunner, H., Klement, U., Meier, W., Wachter, J., Serhadle, O. und Ziegler, M. L. *J. Organometal. Chem.* **1987**, 335, 339.
  105. Goh, L. Y., Wei C. und Wong, R. C. S. *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements* **1994**, 93-94, 209.
  106. Goh, L. Y., Chen, W. und Wong, R. C. S. *Organometallics* **1995**, 14, 3886.
  107. Ghilardi, C. A., Midollini, S. und Orlandini, A. *Angew. Chem.* **1983**, 95, 800.
  108. DiVaira, M., Peruzzini, M. und Stoppioni, P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 291.
  109. DiVaira, M., Mann, B. E., Peruzzini, M. und Stoppioni, P. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3725.
  110. Brunner, H., Nuber, B., Poll, L. und Wachter, J. *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1699.
  111. Brunner, H., Kauermann, H., Poll, L., Nuber, B. und Wachter, J. *Chem. Ber.* **1996**, 129, 657.
  112. Poll, L., *Dissertation*, Universität Regensburg, **1995**.
  113. Pfitzner, A. und Reiser, S. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2451.
  114. Petricek, V. and Dusek, M., *The crystallographic computing system JANA1998*, Ver. 1998, Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
  115. Nilges, T., Reiser, S., Hong, J. H., Gaudin, E. und Pfitzner, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 5888.
-

116. Nilges, T., Nilges, S., Pfitzner, A., Doert, T. und Böttcher, P. *Chem. Mater.* **2003**, *16*, 806.
117. Bachmann, R. und Schulz, H. *Acta Cryst.* **1984**, *A40*, 668.
118. Hahn, T., *International Tables for Crystallography A*, 4th Edition, 1995, Kluwer Academic Press.
119. Araki, T. *Z. Kristallogr.* **1991**, *194*, 161.
120. Petricek, V. and Dusek, M., *The crystallographic computing system JANA2000*, Ver. 2000, Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
121. Pfitzner, A. und Bernert, T. *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 20.
122. *MAPLE*, Ver. 6.02a, Waterloo Maple Inc., Canada.
123. Head, J. D., Mitchell, K. A. R., Noodleman, L. und Paddock, N. L. *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 669.
124. Scherer, O. J., Swarowsky, G. und Wolmershäuser, G. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 738.
125. Scherer, O. J., Swarowsky, G. und Wolmershäuser, G. *Organometallics* **1989**, *8*, 841.
126. Scheer, M., Troitzsch, C. und Jones, P. G. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1395.
127. Fasol, G., Cardona, M., Hönlé W. und von Schnering, H. G. *Solid State Commun.* **1984**, *52*, 307.
128. Ono, S., Nomura, K. und Hayakawa, H. *J. Less-Common Met.* **1976**, *38*, 119.
129. Hayakawa, H., Nomura, K. und Ono, S. *J. Less-Common Met.* **1976**, *44*, 327.
130. von Schnering, H. G., Wittmann, M. und Sommer, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *510*, 61.
131. Hönlé W., Manriquez, V., Mujica, C., Weber, D. und von Schnering, H. G. *29th IUPAC Congress, Köln, Abstract of Papers* **1983**, 36.
132. Hayakawa, H., Ono, S., Kobayashi, A. und Sasaki, Y. *Nippon Kagaku Kaishi* **1978**, *9*, 1214.
133. Osugi, J., Namikawa, R. und Tanaka, Y. *Rev. Phys. Chem. Jpn.* **1966**, *36*, 35.
134. Jeitschko, W. und Möller, M. H. *Acta Cryst. B* **1979**, *B35*, 573.
135. Flörke, U. und Jeitschko, W. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1736.
136. von Schnering, H. G., Wittmann, M. und Nesper, R. *J. Less-Common Met.* **1980**, *76*, 213.
137. Krebs, H., Pakulla, I. und Zürn, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *278*, 274.
138. Krebs, H. und Ludwig, Th. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, *294*, 257.
139. Ott, W., *Dissertation*, Universität Stuttgart, **1977**.
140. Scholz, U. D. und Jeitschko, W. *J. Solid State Chem.* **1987**, *67*, 271.
141. von Schnering, H. G. und Schmidt, H. *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 323.
142. Ruck, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1832.
143. Lönnecke, P. und Meisel, M. *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements* **1997**, *124-125*, 401.
144. Brunner, H., Leis, F., Nuber, B. und Wachter, J. *Polyhedron* **1999**, *18*, 347.
145. Korber, N. und Daniels, J. *Polyhedron* **1996**, *15*, 2681.
146. Krebs, H., Müller, K. H., Pakulla, I. und Zürn, G. *Angew. Chem.* **1955**, *67*,
147. Krebs, H., Weitz, H. und Worms, K. H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *280*, 119.
148. Krebs, H., Müller, K. H. und Zürn, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *285*, 15.
149. Klemm, W. *Proc. Chem. Soc.* **1958**, 329.
150. Hönlé W. und von Schnering, H. G. *Z. Kristallogr.* **1981**, *155*, 307.
151. von Schnering, H. G. und Hönlé W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *456*, 194.
152. White, J. G. *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 217.
153. Hönlé W. und von Schnering, H. G. *Z. Kristallogr.* **1980**, *153*, 339.



- 
154. Wichelhaus, W. und von Schnering, H. G. *Naturwissenschaften* **1973**, 60, 104.  
155. Manriquez, V., *Dissertation*, Universität Stuttgart, **1983**.  
156. von Schnering, H. G. *Int. Conf. Phosph. Chem., Collect. Abstr.* **1979**, 199.  
157. Meyer, T. M., *Dissertation*, Universität Stuttgart, **1985**.  
158. Somer, M., *Dissertation*, Universität Clausthal, **1979**.  
159. von Schnering, H. G., Somer, M., Kliche, G., Höhle, W., Meyer, T., Wolf, J., Ohse, L. und Kempa, P. B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 601, 13.  
160. Knettel, D., Reil, M. und Korber, N. *Z. Naturforsch. (B)* **2001**, 56, 965.  
161. Jeitschko, W., Bither, T. A. und Bierstedt, P. E. *Acta Cryst. B* **1977**, 33, 2767.  
162. Gould, R. O., Nelmes, R. J. und Gould, S. E. B. *J. Phys. C* **1981**, 14, 5259.  
163. Nelmes, R. J. und Thornley, F. R. *J. Phys. C* **1974**, 7, 3855.  
164. Nelmes, R. J. und Hay, W. J. *J. Phys. C* **1981**, 14, 5247.  
165. Nelmes, R. J. und Thornley, F. R. *J. Phys. C* **1976**, 9, 665.  
166. Thornley, F. R., Kennedy, N. S. J. und Nelmes, R. J. *J. Phys. C* **1976**, 9, 681.  
167. Jeitschko, W. und Bither, T. A. *Z. Naturforsch. (B)* **1972**, 27, 1423.  
168. Becker, W. J. und Will, G. *Z. Kristallogr.* **1970**, 131, 139.  
169. Sueno, S., Clark, J. R., Papike, J. J. und Konnert, J. A. *Naturwissenschaften* **2003**, 48, 97.  
170. Mehmehl, M. *Fortschritte der Mineralogie* **1932**, 17, 436.  
171. Berset, G., Depmeier, W., Boutellier, R. und Schmid, H. *Acta Cryst. C* **1985**, 41, 1694.  
172. Crottaz, O., Kubel, F. und Schmid, H. *J. Solid State Chem.* **1995**, 120, 60.  
173. Monnier, A., Berset, G. und Schmid, H. *Acta Cryst. C* **1987**, 43, 1243.  
174. Yoshida, M., Yvon, K., Kubel, F. und Schmid, H. *Acta Cryst. B* **1992**, 48, 30.  
175. Kubel, F. *Ferroelectrics* **1994**, 160, 61.  
176. Saifuddinov, V. Z., Bugakov, V. I. und Pakhomov, V. I. *Izv. Ak. Nauk SSSR, Neorgan. Mat.* **1980**, 16, 142.  
177. Rotter, H. W. und Thiele, G. *Z. Naturforsch. (B)* **1982**, 37, 995.  
178. Burnus, R. und Meyer, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 602, 31.  
179. Deiseroth, H. J. und Simon, A. *Z. Naturforsch. (B)* **1978**, 33, 714.  
180. Glaser, J. *Acta Chim. Scand.* **1980**, A34, 157.  
181. Haase, A. und Martinez-Ripoll, M. *Acta Cryst. B* **1977**, 33, 555.  
182. Fleming, D. K. *Acta Crystallogr. B* **1972**, 28, 1233.  
183. Beattie, I. R., Jones, P. J., Reid, G. und Webster, M. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6032.  
184. Schimek, G. L., Kolis, J. W. und Long, G. J. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2776.  
185. Wiehl, L., Kluefers, P., Schweiss, B. P. und Fuess, H. *Z. Kristallogr.* **1988**, 184, 281.  
186. Nyman, H. und Anderson, S. *Acta Cryst. A* **1979**, 35, 45.  
187. Nilges, T., *Dissertation*, Universität Siegen, **2001**.  
188. Porcher, F., Souhassou, M., Graafsma, H., Puig-Molina, A., Dusauso, Y. und Lecomte, C. *Acta Cryst. B* **2000**, 56, 766.  
189. Bues, W., Somer, M. und Brockner, W. *Z. Naturforsch. (A)* **1981**, 36, 842.  
190. Somer, M., Bues, W. und Brockner, W. *Z. Naturforsch. (B)* **1980**, 35, 1063.  
191. Bowmaker, G. A., Healy, P. C., Kildea, J. D. und White, A. H. *Spectrochim. Acta* **1988**, 44A, 1219.  
192. Sarfati, J. D. und Burns, G. R. *Spectrochim. Acta* **1994**, 50A, 2125.  
193. Ainscough, E. W., Brodie, A. M., Burrell, A. K., Freemann, G. H., Jameson, G. B., Bowmaker, G. A., Hanna, J. V. und Healy, P. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 144.
-

194. Bowmaker, G. A., de Silva, E. N., Healy, P. C., Skelton, B. W. und White, A. H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 901.
195. Bowmaker, G. A., Hart, R. D., Jones, B. E., Skelton, B. W. und White, A. H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3063.
196. Bowmaker, G. A., Hart, R. D., de Silva, E. N., Skelton, B. W. und White, A. H. *Aust. J. Chem.* **1997**, 50, 553.
197. Agrawal, R. C. und Gupta, R. K. *J. Mat. Sc.* **1999**, 34, 1131.

## 15. Anhang

### 15.1. Kapitel (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>.

Tabelle 15.1.1: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. Hexagonal,  $a = 19,082(3)$  Å,  $c = 6,691(1)$  Å. Raumgruppe  $P6_3cm$  (Nr. 185). Alle Lagen sind voll besetzt. **T = 25 °C.**

Atom	Wyckoff	$x$	$y$	$z$	$U^{iso}$
I1	6c	0,13279(3)	$x$	0,7071(1)	0,0205(2)
I2	12d	0,19860(3)	0,53194(3)	0,08692(8)	0,0225(1)
Cu1	6c	0,12585(7)	$x$	0,3159(3)	0,0237(3)
Cu2	12d	0,33320(5)	0,53916(6)	-0,0155(2)	0,0281(3)
P1	6c	0,2372(1)	$x$	0,2182(5)	0,0202(5)
P2	12d	0,33631(9)	0,4276(1)	0,0725(4)	0,0214(4)
P3	6c	0,4008(1)	$x$	0,3173(4)	0,0222(6)
S1	6c	0,3052(1)	$x$	0,4649(4)	0,0253(5)
S2	12d	0,22096(9)	0,3240(1)	0,0640(4)	0,0260(4)
S3	6c	0,4106(2)	$x$	-0,1338(5)	0,0270(6)

### 15.2. Kapitel (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

Tabelle 15.2.1: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. Hexagonal,  $a = 19,601(2)$  Å,  $c = 6,7196(6)$  Å. Raumgruppe  $P6_3cm$  (Nr. 185) gemäß Lit.<sup>113</sup> **T = 25 °C.**

Atom	Wyckoff	$x$	$y$	$z$	Besetzung	$U^{iso}$
Cu1	6c	0,12356(8)	$x$	0,3135(3)	1,0	0,0222(5)
Cu2	12d	0,3360(1)	0,5417(1)	0,1826(4)	0,555(6)	0,032(1)
Cu2'	12d	0,3350(1)	0,5413(1)	-0,0052(5)	0,445	0,024(1)
I1	6c	0,12944(4)	$x$	0,701070	1,0	0,0158(2)
I2	12d	0,20185(3)	0,53358(3)	0,0875(1)	1,0	0,0240(2)
P1	6c	0,2327(1)	$x$	0,2153(6)	1,0	0,0189(9)
P2	12d	0,3382(1)	0,4311(1)	0,0879(5)	1,0	0,0261(8)
P3	6c	0,3978(1)	$x$	0,3218(5)	1,0	0,0196(9)
Se1	6c	0,29987(6)	$x$	0,4847(2)	1,0	0,0258(4)
Se2	12d	0,21648(5)	0,32459(5)	0,0507(2)	1,0	0,0290(3)
Se3	6c	0,42058(7)	$x$	-0,1331(2)	1,0	0,0265(4)

Tabelle 15.2.2: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>, Trigonal,  $a = 19,623(3)$  Å,  $c = 6,735(1)$  Å, Raumgruppe  $P3c1$  (Nr. 158). Alle Lagen sind voll besetzt. **T = 25 °C.**

Atom	Wyckoff	$x$	$y$	$z$	$U^{iso}$
I1	$6d$	0,1294(1)	-0,0008(1)	0,3925(1)	0,021(1)
I2	$6d$	-0,2015(1)	-0,6676(1)	0,4965(2)	0,023(1)
I3	$6d$	0,3314(1)	-0,2021(1)	0,5121(2)	0,024(1)
Se1	$6d$	-0,0063(1)	-0,3033(1)	0,1070(2)	0,024(1)
Se2	$6d$	0,1096(1)	-0,2162(1)	0,5305(3)	0,027(1)
Se3	$6d$	-0,1063(1)	-0,3234(1)	0,5538(3)	0,026(1)
Se4	$6d$	0,0058(1)	-0,4177(1)	0,7250(2)	0,026(1)
Cu1	$6d$	-0,0010(1)	-0,1237(1)	0,2849(2)	0,025(1)
Cu2	$6d$	-0,2064(1)	-0,5413(1)	0,5976(3)	0,029(1)
Cu3	$6d$	0,4582(1)	-0,2064(1)	0,4102(3)	0,028(1)
P1	$6d$	-0,0007(3)	-0,2327(2)	0,3818(4)	0,020(1)
P2	$6d$	0,0937(3)	-0,3378(3)	0,4912(5)	0,019(1)
P3	$6d$	-0,0048(3)	-0,4007(2)	0,2697(3)	0,021(1)
P4	$6d$	-0,0923(3)	-0,4308(2)	0,5189(6)	0,023(1)

Tabelle 15.2.3: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>, Trigonal,  $a = 19,631(1)$  Å,  $c = 6,750(1)$  Å, Raumgruppe  $P3c1$  (Nr. 158). Alle Lagen sind voll besetzt. **T = 100 °C.**

Atom	Wyckoff	$x$	$y$	$z$	$U^{iso}$
I1	$6d$	0,1294(1)	-0,0010(1)	0,3930(1)	0,027(1)
I2	$6d$	-0,2011(1)	-0,6676(1)	0,4952(2)	0,031(1)
I3	$6d$	0,3312(1)	-0,2021(1)	0,5123(2)	0,031(1)
Se1	$6d$	-0,0059(1)	-0,3030(1)	0,1079(1)	0,031(1)
Se2	$6d$	0,1090(1)	-0,2168(1)	0,5290(3)	0,034(1)
Se3	$6d$	-0,1065(1)	-0,3238(1)	0,5535(3)	0,034(1)
Se4	$6d$	0,0053(1)	-0,4181(1)	0,7243(2)	0,033(1)
Cu1	$6d$	-0,0010(2)	-0,1236(1)	0,2848(2)	0,034(1)
Cu2	$6d$	-0,2066(1)	-0,5416(1)	0,5943(3)	0,040(1)
Cu3	$6d$	0,4577(1)	-0,2064(1)	0,4118(3)	0,038(1)
P1	$6d$	-0,0012(3)	-0,2331(2)	0,3809(4)	0,025(1)
P2	$6d$	0,0934(3)	-0,3373(4)	0,4917(6)	0,026(1)
P3	$6d$	-0,0053(3)	-0,4009(2)	0,2710(3)	0,026(1)
P4	$6d$	-0,0921(3)	-0,4317(3)	0,5165(6)	0,029(1)

Tabelle 15.2.4: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>, Trigonal,  $a = 19,658(1)$  Å,  $c = 6,771(1)$  Å, Raumgruppe  $P3c1$  (Nr. 158). Alle Lagen sind voll besetzt. **T = 170 °C.**

Atom	Wyckoff	$x$	$y$	$z$	$U^{iso}$
I1	6d	0,1294(1)	-0,0008(1)	0,3950(1)	0,037(1)
I2	6d	-0,2010(1)	-0,6678(1)	0,4940(2)	0,041(1)
I3	6d	0,3313(1)	-0,2016(1)	0,5105(2)	0,042(1)
Se1	6d	-0,0053(1)	-0,3026(1)	0,1087(2)	0,042(1)
Se2	6d	0,1091(2)	-0,2169(2)	0,5314(4)	0,046(1)
Se3	6d	-0,1060(2)	-0,3240(2)	0,5514(4)	0,045(1)
Se4	6d	0,0049(2)	-0,4188(1)	0,7212(2)	0,045(1)
Cu1	6d	-0,0003(2)	-0,1234(1)	0,2868(3)	0,046(1)
Cu2	6d	-0,2067(1)	-0,5416(1)	0,5892(5)	0,058(1)
Cu3	6d	0,4575(1)	-0,2066(1)	0,4127(4)	0,052(1)
P1	6d	-0,0014(4)	-0,2334(2)	0,3822(5)	0,035(1)
P2	6d	0,0937(4)	-0,3370(5)	0,4907(7)	0,036(2)
P3	6d	-0,0054(4)	-0,4007(2)	0,2707(4)	0,035(1)
P4	6d	-0,0919(4)	-0,4320(4)	0,5146(8)	0,037(2)

Tabelle 15.2.5: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>, Trigonal,  $a = 19,686(1)$  Å,  $c = 6,783(1)$  Å, Raumgruppe  $P3c1$  (Nr. 158). Alle Lagen sind voll besetzt. **T = 220 °C.**

Atom	Wyckoff	$x$	$y$	$z$	$U^{iso}$
I1	6d	0,12975(12)	-0,0002(2)	0,3966	0,0436(9)
I2	6d	-0,2016(2)	-0,6692(2)	0,4959(5)	0,0535(16)
I3	6d	0,3324(2)	-0,2005(2)	0,5101(4)	0,0470(14)
Se1	6d	-0,0031(3)	-0,30131(18)	0,1092(3)	0,0521(15)
Se2	6d	-0,1060(3)	-0,3234(3)	0,5461(8)	0,0483(18)
Se3	6d	0,1084(3)	-0,2189(3)	0,5370(9)	0,061(2)
Se4	6d	0,0037(3)	-0,41983(20)	0,7179(4)	0,0560(14)
Cu1	6d	-0,0011(6)	-0,1231(3)	0,2971(8)	0,0557(18)
Cu2	6d	-0,2068(4)	-0,5431(4)	0,5651(15)	0,144(4)
Cu3	6d	0,4584(4)	-0,2067(4)	0,4420(11)	0,096(3)
P1	6d	-0,0029(7)	-0,2345(4)	0,3825(9)	0,041(3)
P2	6d	-0,0922(7)	-0,4286(7)	0,5036(15)	0,046(4)
P3	6d	0,0938(7)	-0,3400(8)	0,4923(13)	0,042(5)
P4	6d	-0,0039(8)	-0,4003(5)	0,2689(7)	0,045(3)

Tabelle 15.2.6: Anisotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. Trigonal,  $a = 19,623(3)$  Å,  $c = 6,735(1)$  Å, Raumgruppe  $P3c1$  (Nr. 158). Alle Lagen sind voll besetzt. **T = 25 °C**.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
I1	0,020(1)	0,018(1)	0,023(1)	0,000(1)	-0,002(1)	0,008(1)
I2	0,026(1)	0,022(1)	0,019(1)	0,000(1)	0,002(1)	0,010(1)
I3	0,020(1)	0,024(1)	0,028(1)	-0,001(1)	0,001(1)	0,010(1)
Se1	0,022(1)	0,018(1)	0,038(1)	-0,004(1)	-0,008(1)	0,008(1)
Se2	0,031(1)	0,023(1)	0,022(1)	0,001(1)	-0,001(1)	0,016(1)
Se3	0,019(1)	0,022(1)	0,042(1)	0,003(1)	0,006(1)	0,012(1)
Se4	0,026(1)	0,023(1)	0,030(1)	0,006(1)	0,000(1)	0,014(1)
Cu1	0,026(1)	0,018(1)	0,032(1)	0,002(1)	0,002(1)	0,012(1)
Cu2	0,021(1)	0,021(1)	0,040(1)	0,002(1)	0,000(1)	0,006(1)
Cu3	0,021(1)	0,023(1)	0,036(1)	-0,001(1)	-0,001(1)	0,007(1)
P1	0,023(1)	0,016(2)	0,026(1)	0,000(1)	0,001(2)	0,012(1)
P2	0,013(2)	0,020(2)	0,020(2)	0,002(1)	0,001(1)	0,007(2)
P3	0,026(1)	0,016(1)	0,024(1)	-0,003(1)	-0,003(2)	0,012(1)
P4	0,024(2)	0,007(2)	0,033(3)	0,003(1)	0,003(1)	0,003(2)

Tabelle 15.2.7: Anisotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. Trigonal,  $a = 19,631(1)$  Å,  $c = 6,750(1)$  Å, Raumgruppe  $P3c1$  (Nr. 158). Alle Lagen sind voll besetzt. **T = 100 °C**.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
I1	0,029(1)	0,026(1)	0,025(1)	-0,002(1)	-0,004(1)	0,012(1)
I2	0,036(1)	0,030(1)	0,025(1)	0,000(1)	0,002(1)	0,016(1)
I3	0,026(1)	0,034(1)	0,028(1)	-0,001(1)	0,001(1)	0,013(1)
Se1	0,044(1)	0,032(1)	0,023(1)	0,002(1)	-0,002(1)	0,023(1)
Se2	0,029(1)	0,023(1)	0,044(1)	-0,003(1)	-0,008(1)	0,009(1)
Se3	0,032(1)	0,031(1)	0,045(1)	0,005(1)	0,012(1)	0,019(1)
Se4	0,038(1)	0,032(1)	0,030(1)	0,008(1)	0,001(1)	0,020(1)
Cu1	0,036(1)	0,027(1)	0,041(1)	0,003(1)	0,003(1)	0,018(1)
Cu2	0,035(1)	0,031(1)	0,048(1)	0,002(1)	0,002(1)	0,012(1)
Cu3	0,029(1)	0,031(1)	0,048(1)	0,000(1)	0,000(1)	0,010(1)
P1	0,031(1)	0,022(2)	0,029(1)	0,002(1)	0,002(2)	0,017(2)
P2	0,022(2)	0,033(2)	0,023(3)	0,003(2)	0,000(1)	0,015(2)
P3	0,033(1)	0,024(1)	0,025(1)	-0,006(1)	-0,006(2)	0,018(1)
P4	0,029(2)	0,013(2)	0,040(3)	0,008(1)	0,003(2)	0,007(2)

Tabelle 15.2.8: Anisotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. Trigonal,  $a = 19,658(1)$  Å,  $c = 6,771(1)$  Å, Raumgruppe  $P3c1$  (Nr. 158). Alle Lagen sind voll besetzt. **T = 170 °C**.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
I1	0,039(1)	0,033(1)	0,036(1)	0,000(1)	-0,004(1)	0,016(1)
I2	0,046(1)	0,037(1)	0,036(1)	0,000(1)	0,003(1)	0,018(1)
I3	0,036(1)	0,045(1)	0,042(2)	-0,001(1)	0,001(1)	0,018(1)
Se1	0,057(1)	0,040(1)	0,034(1)	0,001(1)	-0,003(1)	0,029(1)
Se2	0,038(1)	0,030(1)	0,067(2)	-0,005(1)	-0,010(1)	0,014(1)
Se3	0,038(1)	0,042(1)	0,062(2)	0,008(1)	0,014(1)	0,025(1)
Se4	0,048(1)	0,042(1)	0,048(1)	0,012(1)	0,000(1)	0,025(1)
Cu1	0,049(1)	0,034(1)	0,057(1)	0,003(1)	0,005(2)	0,023(1)
Cu2	0,045(1)	0,041(1)	0,079(2)	0,002(1)	0,004(1)	0,014(1)
Cu3	0,036(1)	0,042(1)	0,067(2)	0,000(1)	-0,002(1)	0,013(1)
P1	0,040(1)	0,028(2)	0,045(2)	0,004(2)	0,006(3)	0,022(2)
P2	0,029(3)	0,044(3)	0,038(4)	0,001(2)	0,001(2)	0,021(3)
P3	0,042(2)	0,028(2)	0,038(2)	-0,008(1)	-0,009(2)	0,019(2)
P4	0,035(3)	0,021(3)	0,051(4)	0,008(2)	0,003(2)	0,011(2)

Tabelle 15.2.9: Anisotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> von (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. Trigonal,  $a = 19,686(1)$  Å,  $c = 6,783(1)$  Å, Raumgruppe  $P3c1$  (Nr. 158). Alle Lagen sind voll besetzt. **T = 220 °C**.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
I1	0,0438(13)	0,0363(5)	0,0475(8)	0,0176(12)	-0,0044(10)	-0,0012(18)
I2	0,0535(19)	0,0425(17)	0,060(3)	0,0206(15)	0,0031(13)	0,0006(12)
I3	0,0436(17)	0,0568(19)	0,0375(19)	0,0227(14)	-0,0029(11)	-0,0035(11)
Se1	0,0735(12)	0,058(2)	0,0420(9)	0,046(2)	-0,005(3)	0,0000(15)
Se2	0,040(2)	0,0379(19)	0,070(3)	0,0219(17)	0,0165(19)	0,011(2)
Se3	0,045(2)	0,034(2)	0,094(4)	0,0128(18)	-0,013(2)	-0,010(2)
Se4	0,0595(12)	0,056(2)	0,0612(14)	0,0352(19)	0,000(3)	0,0163(18)
Cu1	0,0596(15)	0,035(2)	0,069(2)	0,021(2)	-0,004(3)	-0,0034(17)
Cu2	0,049(3)	0,051(3)	0,316(11)	0,013(2)	0,014(4)	0,023(4)
Cu3	0,047(3)	0,055(3)	0,177(7)	0,0194(19)	0,006(4)	-0,003(4)
P1	0,043(3)	0,033(4)	0,057(3)	0,026(4)	-0,022(6)	-0,008(3)
P2	0,039(6)	0,025(4)	0,056(7)	0,004(4)	-0,004(4)	0,005(4)
P3	0,037(6)	0,035(5)	0,056(7)	0,019(5)	-0,008(4)	-0,007(5)
P4	0,055(3)	0,041(5)	0,049(3)	0,031(5)	0,013(5)	0,002(3)

Tabelle 15.2.10: Phosphor-Chalkogen Bindungen und Chalkogen-Chalkogen Abstände der Tetraederkanten, die zur Berechnung des [PQ<sub>3</sub>]-Tetraeders benötigt werden.

Tetraeder- kanten	(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>		(CuI) <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>		Differenz $\Delta$ / Å
	Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å	
a	P1 - S2'	2,102(4)	P1 - Se3	2,254(1)	0,152
b	P1 - S1	2,099(4)	P1 - Se1	2,27(1)	0,171
c	P1 - S2	2,102(4)	P1 - Se2	2,267(1)	0,165
p	S1 - S2	3,238(4)	Se2 - Se1	3,504(1)	0,366
q	S2 - S2'	3,407(1)	Se3 - Se2	3,673(1)	0,266
r	S1 - S2'	3,238(4)	Se1 - Se3	3,509(1)	0,371

Tabelle 15.2.11: Phosphor-Phosphor Atomabstände der Tetraederkanten, die zur Berechnung des  $[P_4]$ -Tetraeders benötigt werden.

Tetraeder- kanten	$(CuI)_3P_4S_4$		$(CuI)_3P_4Se_4$		Differenz $\Delta / \text{\AA}$
	Atome	Abstand / $\text{\AA}$	Atome	Abstand / $\text{\AA}$	
a	P1 - P2'	3,294(3)	P1 - P3	3,468(6)	0,174
b	P1 - P3	3,191(1)	P1 - P4	3,332(1)	0,141
c	P1 - P2	3,294(3)	P1 - P2	3,483(4)	0,209
p	P2 - P3	2,255(4)	P2 - P4	2,258(1)	0,003
q	P2 - P2'	3,016(1)	P2 - P3	3,17(1)	0,15
r	P3 - P2'	2,255(4)	P4 - P3	2,239(1)	-0,016



### 15.3. Kapitel (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>,

Tabelle 15.3.1: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> von (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>, Monoklin,  $a = 33,627(2)$  Å,  $b = 6,402(3)$  Å,  $c = 19,059(1)$  Å,  $\beta = 90,19(1)$  °. Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4). Alle Lagen sind voll besetzt.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U^{iso}$ *
Br11	0,26378(4)	0,6376(3)	0,12025(9)	0,0310(4)
Br12	0,31496(5)	0,6290(3)	0,32474(8)	0,0322(4)
Br13	0,19656(5)	0,6585(3)	0,29415(8)	0,0306(4)
Br14	0,20337(5)	0,1588(3)	0,18315(8)	0,0309(4)
Br15	0,32128(5)	0,1288(3)	0,19744(8)	0,0311(4)
Br16	0,24976(4)	0,1339(3)	0,37793(8)	0,0309(4)
Br21	0,59557(4)	0,6308(3)	0,12212(8)	0,0287(4)
Br22	0,64740(5)	0,6225(3)	0,32486(8)	0,0297(4)
Br23	0,52633(5)	0,6445(3)	0,29687(8)	0,0295(4)
Br24	0,53342(5)	0,1442(3)	0,18066(8)	0,0295(4)
Br25	0,65350(4)	0,1202(3)	0,19851(8)	0,0286(4)
Br26	0,58208(4)	0,1267(3)	0,37653(8)	0,0287(4)
Br31	0,92739(4)	0,6548(3)	0,12311(9)	0,0297(4)
Br32	0,98124(5)	0,6463(3)	0,32220(8)	0,0301(4)
Br33	0,85966(5)	0,6603(3)	0,30019(8)	0,0300(4)
Br34	0,86567(5)	0,1626(3)	0,18101(8)	0,0294(4)
Br35	0,98663(5)	0,1448(3)	0,19587(8)	0,0293(4)
Br36	0,91616(4)	0,1495(3)	0,37633(8)	0,0294(5)
Cu11	0,19895(5)	0,5478(4)	0,16965(9)	0,0353(5)
Cu12	0,31851(5)	0,5307(4)	0,20232(9)	0,0392(5)
Cu13	0,24865(5)	0,5331(4)	0,37077(8)	0,0390(6)
Cu14	0,19158(5)	0,0480(4)	0,30369(9)	0,0364(5)
Cu15	0,26472(5)	0,0354(4)	0,12502(8)	0,0374(5)
Cu16	0,31157(5)	0,0298(4)	0,32142(9)	0,0390(5)
Cu21	0,53310(5)	0,7515(4)	0,17244(9)	0,0336(5)
Cu22	0,65139(5)	0,7232(4)	0,20245(9)	0,0358(6)
Cu23	0,58195(6)	0,7305(4)	0,37259(9)	0,0364(6)
Cu24	0,52606(5)	0,2504(4)	0,30202(9)	0,0341(6)
Cu25	0,59793(5)	0,2365(4)	0,12565(9)	0,0342(6)
Cu26	0,64514(5)	0,2273(4)	0,32305(9)	0,0347(6)
Cu31	0,86522(5)	0,7686(3)	0,17601(9)	0,0332(5)
Cu32	0,98485(5)	0,7476(4)	0,19953(9)	0,0366(6)
Cu33	0,91641(5)	0,7547(4)	0,37264(9)	0,0349(6)
Cu34	0,85915(5)	0,2654(4)	0,30302(9)	0,0337(6)
Cu35	0,92973(5)	0,2612(3)	0,12621(9)	0,0338(6)
Cu36	0,97871(5)	0,2515(3)	0,3201(1)	0,0346(6)
Se11	0,11955(4)	0,9706(3)	0,11317(7)	0,0344(4)
Se12	0,13238(4)	0,5180(3)	0,01254(7)	0,0323(4)
Se13	0,09173(4)	0,4981(3)	0,18918(7)	0,0340(4)
Se14	0,02544(4)	0,4590(3)	0,03805(7)	0,0356(4)
Se21	0,44076(3)	0,9991(3)	0,10743(7)	0,0282(4)
Se22	0,46989(4)	0,5593(3)	0,01262(7)	0,0296(4)
Se23	0,43256(4)	0,5172(3)	0,19147(6)	0,0276(4)
Se24	0,36790(4)	0,3923(3)	0,04048(7)	0,0300(4)
Se31	0,77495(4)	1,0070(3)	0,09900(7)	0,0292(4)
Se32	0,80287(4)	0,5369(3)	0,02082(7)	0,0298(4)
Se33	0,76348(4)	0,5499(3)	0,19768(7)	0,0290(4)
Se34	0,69792(4)	0,3946(3)	0,05249(7)	0,0299(4)
Se41	0,11787(4)	0,4701(3)	0,38034(7)	0,0319(4)
Se42	0,08011(4)	0,0088(3)	0,30772(7)	0,0305(4)

Tabelle 15.3.2 (Fortsetzung): Lage- und isotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> von (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>, Monoklin,  $a = 33,627(2)$  Å,  $b = 6,402(3)$  Å,  $c = 19,059(1)$  Å,  $\beta = 90,19(1)$  °. Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4). Alle Lagen sind voll besetzt.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U^{\text{iso}*}$
Se43	0,13895(4)	0,0053(3)	0,46845(7)	0,0329(4)
Se44	0,03117(4)	-0,0446(3)	0,47783(7)	0,0339(4)
Se51	0,43948(4)	0,5002(3)	0,38761(7)	0,0290(4)
Se52	0,41852(4)	0,0257(3)	0,30500(6)	0,0300(4)
Se53	0,47840(4)	0,0461(3)	0,46393(7)	0,0303(4)
Se54	0,37408(4)	-0,1060(3)	0,47670(7)	0,0300(4)
Se61	0,77562(4)	0,5023(3)	0,39834(7)	0,0290(4)
Se62	0,75016(4)	0,0581(3)	0,30160(7)	0,0303(4)
Se63	0,81096(3)	0,0208(3)	0,45921(7)	0,0283(4)
Se64	0,70416(4)	-0,1095(3)	0,46556(7)	0,0299(4)
P11	0,1409(1)	0,6309(6)	0,1228(2)	0,028(1)
P12	0,0606(1)	0,8963(6)	0,0684(2)	0,029(1)
P13	0,0727(1)	0,6589(6)	-0,0146(2)	0,026(1)
P14	0,0377(1)	0,6433(5)	0,1382(2)	0,026(1)
P21	0,4744(1)	0,6940(6)	0,1212(2)	0,025(1)
P22	0,3849(1)	0,8566(6)	0,0677(2)	0,0260(9)
P23	0,4061(1)	0,6362(5)	-0,0145(2)	0,024(1)
P24	0,37355(9)	0,5886(6)	0,1397(2)	0,0235(9)
P31	0,8069(1)	0,7031(6)	0,1248(2)	0,0243(9)
P32	0,7196(1)	0,8608(6)	0,0604(2)	0,0262(9)
P33	0,7394(1)	0,6043(5)	-0,0110(2)	0,024(1)
P34	0,7052(1)	0,6249(6)	0,1429(2)	0,026(1)
P41	0,1358(1)	0,1329(6)	0,3583(2)	0,028(1)
P42	0,06382(9)	0,3958(6)	0,4410(2)	0,0264(9)
P43	0,0332(1)	0,1499(6)	0,3777(2)	0,026(1)
P44	0,0839(1)	0,1477(6)	0,5163(2)	0,026(1)
P51	0,4693(1)	0,1926(6)	0,3582(2)	0,024(1)
P52	0,3898(1)	0,3587(6)	0,4466(2)	0,0250(9)
P53	0,3681(1)	0,0968(6)	0,3792(2)	0,025(1)
P54	0,4199(1)	0,1290(6)	0,5162(2)	0,027(1)
P61	0,8024(1)	0,1996(6)	0,3583(2)	0,025(1)
P62	0,7258(1)	0,3561(5)	0,4557(2)	0,027(1)
P63	0,7010(1)	0,1301(5)	0,3780(2)	0,025(1)
P64	0,7530(1)	0,0917(6)	0,5145(2)	0,0243(9)

\*  $U^{\text{iso}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U^{\text{ij}}$  Tensors

Tabelle 15.3.3: Anisotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> von (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Br(24)	0,035(1)	0,028(1)	0,026(1)	-0,003(1)	0,004(1)	-0,006(1)
Br(22)	0,037(1)	0,025(1)	0,028(1)	0,001(1)	0,003(1)	0,002(1)
Br(14)	0,035(1)	0,027(1)	0,031(1)	0,001(1)	0,006(1)	0,000(1)
Br(12)	0,039(1)	0,027(1)	0,031(1)	-0,002(1)	0,004(1)	-0,002(1)
Br(34)	0,035(1)	0,026(1)	0,028(1)	-0,003(1)	0,005(1)	-0,006(1)
Br(25)	0,035(1)	0,023(1)	0,028(1)	0,000(1)	-0,005(1)	0,002(1)
Br(36)	0,028(1)	0,025(1)	0,035(1)	0,001(1)	-0,001(1)	0,000(1)
Br(32)	0,037(1)	0,025(1)	0,029(1)	0,002(1)	0,004(1)	0,001(1)
Br(16)	0,031(1)	0,025(1)	0,037(1)	-0,003(1)	-0,002(1)	-0,001(1)
Br(35)	0,035(1)	0,025(1)	0,028(1)	-0,001(1)	-0,005(1)	0,002(1)
Br(15)	0,037(1)	0,027(1)	0,029(1)	0,002(1)	-0,005(1)	-0,004(1)
Br(23)	0,035(1)	0,026(1)	0,028(1)	0,004(1)	-0,006(1)	-0,005(1)
Br(13)	0,037(1)	0,027(1)	0,028(1)	0,000(1)	-0,003(1)	-0,001(1)
Br(11)	0,028(1)	0,025(1)	0,040(1)	0,005(1)	0,002(1)	0,000(1)
Br(26)	0,027(1)	0,024(1)	0,035(1)	0,001(1)	-0,001(1)	-0,001(1)
Br(21)	0,026(1)	0,024(1)	0,036(1)	-0,001(1)	0,001(1)	-0,001(1)
Br(31)	0,026(1)	0,024(1)	0,040(1)	-0,002(1)	0,002(1)	0,000(1)
Br(33)	0,034(1)	0,026(1)	0,030(1)	0,002(1)	-0,004(1)	-0,005(1)
Cu(33)	0,040(1)	0,040(1)	0,026(1)	0,001(1)	-0,002(1)	-0,001(1)
Cu(13)	0,045(1)	0,046(1)	0,026(1)	-0,002(1)	-0,001(1)	0,000(1)
Cu(23)	0,041(1)	0,045(1)	0,023(1)	0,003(1)	-0,003(1)	0,000(1)
Cu(15)	0,042(1)	0,045(1)	0,024(1)	0,001(1)	-0,003(1)	0,004(1)
Cu(24)	0,029(1)	0,040(1)	0,033(1)	0,000(1)	0,008(1)	-0,001(1)
Cu(14)	0,030(1)	0,044(1)	0,035(1)	-0,004(1)	0,007(1)	0,002(1)
Cu(35)	0,037(1)	0,039(1)	0,026(1)	-0,003(1)	-0,003(1)	0,001(1)
Cu(25)	0,038(1)	0,041(1)	0,024(1)	-0,003(1)	-0,003(1)	0,001(1)
Cu(34)	0,029(1)	0,039(1)	0,033(1)	0,000(1)	0,006(1)	-0,001(1)
Cu(21)	0,026(1)	0,040(1)	0,034(1)	-0,001(1)	-0,003(1)	0,000(1)
Cu(31)	0,027(1)	0,038(1)	0,035(1)	0,001(1)	-0,005(1)	-0,003(1)
Cu(26)	0,029(1)	0,041(1)	0,034(1)	0,001(1)	-0,005(1)	0,000(1)
Cu(32)	0,034(1)	0,042(1)	0,034(1)	-0,001(1)	0,007(1)	0,002(1)
Cu(16)	0,032(1)	0,049(1)	0,037(1)	-0,001(1)	-0,006(1)	-0,004(1)
Cu(22)	0,033(1)	0,043(1)	0,032(1)	-0,002(1)	0,008(1)	0,002(1)
Cu(11)	0,027(1)	0,042(1)	0,038(1)	0,001(1)	-0,004(1)	0,003(1)
Cu(12)	0,034(1)	0,047(1)	0,036(1)	0,002(1)	0,008(1)	0,000(1)
Cu(36)	0,029(1)	0,038(1)	0,037(1)	-0,001(1)	-0,005(1)	0,004(1)
Se(44)	0,034(1)	0,035(1)	0,033(1)	0,004(1)	0,001(1)	-0,008(1)
Se(43)	0,030(1)	0,038(1)	0,031(1)	0,003(1)	-0,004(1)	0,008(1)
Se(63)	0,024(1)	0,028(1)	0,032(1)	0,004(1)	-0,003(1)	0,003(1)
Se(53)	0,026(1)	0,035(1)	0,030(1)	0,004(1)	-0,003(1)	0,003(1)
Se(51)	0,032(1)	0,019(1)	0,036(1)	0,003(1)	0,003(1)	-0,002(1)
Se(12)	0,028(1)	0,043(1)	0,027(1)	-0,005(1)	0,002(1)	0,009(1)
Se(22)	0,026(1)	0,036(1)	0,027(1)	-0,007(1)	0,002(1)	0,003(1)
Se(42)	0,029(1)	0,036(1)	0,027(1)	-0,007(1)	0,000(1)	0,000(1)
Se(41)	0,035(1)	0,023(1)	0,037(1)	0,002(1)	0,002(1)	-0,006(1)
Se(61)	0,033(1)	0,018(1)	0,036(1)	0,001(1)	0,002(1)	-0,005(1)
Se(62)	0,033(1)	0,035(1)	0,023(1)	-0,006(1)	0,000(1)	-0,005(1)
Se(13)	0,035(1)	0,041(1)	0,026(1)	0,009(1)	0,000(1)	0,003(1)
Se(52)	0,034(1)	0,032(1)	0,024(1)	-0,006(1)	0,001(1)	-0,004(1)
Se(23)	0,030(1)	0,029(1)	0,024(1)	0,006(1)	-0,004(1)	-0,002(1)
Se(32)	0,027(1)	0,032(1)	0,030(1)	-0,007(1)	0,005(1)	0,002(1)
Se(33)	0,030(1)	0,033(1)	0,024(1)	0,005(1)	-0,002(1)	-0,001(1)
Se(14)	0,033(1)	0,042(1)	0,032(1)	-0,003(1)	0,000(1)	-0,008(1)
Se(34)	0,031(1)	0,026(1)	0,033(1)	-0,005(1)	0,001(1)	-0,006(1)
Se(21)	0,032(1)	0,018(1)	0,035(1)	-0,003(1)	0,000(1)	-0,002(1)
Se(54)	0,034(1)	0,027(1)	0,030(1)	0,002(1)	0,001(1)	-0,007(1)
Se(24)	0,034(1)	0,026(1)	0,030(1)	-0,001(1)	-0,004(1)	-0,009(1)
Se(31)	0,033(1)	0,019(1)	0,036(1)	-0,001(1)	-0,003(1)	-0,003(1)

Tabelle 15.3.4 (Fortsetzung): Anisotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> von (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Se(11)	0,034(1)	0,027(1)	0,042(1)	-0,005(1)	0,000(1)	-0,004(1)
Se(64)	0,030(1)	0,025(1)	0,034(1)	0,006(1)	0,001(1)	-0,006(1)
P(64)	0,031(2)	0,023(2)	0,019(2)	-0,002(1)	0,001(1)	-0,002(1)
P(44)	0,029(2)	0,031(2)	0,018(2)	-0,003(1)	0,002(1)	0,001(1)
P(54)	0,034(2)	0,027(2)	0,020(2)	-0,002(1)	-0,003(2)	-0,001(2)
P(52)	0,027(2)	0,020(2)	0,028(2)	-0,003(1)	0,003(1)	0,002(1)
P(23)	0,030(2)	0,023(2)	0,020(2)	0,002(1)	-0,002(1)	0,003(1)
P(13)	0,028(2)	0,030(2)	0,018(2)	0,002(1)	-0,001(1)	0,003(2)
P(33)	0,032(2)	0,019(2)	0,020(2)	-0,001(1)	-0,001(1)	-0,002(1)
P(62)	0,027(2)	0,018(2)	0,031(2)	-0,002(1)	0,002(1)	0,000(1)
P(32)	0,028(2)	0,023(2)	0,028(2)	0,003(1)	-0,002(1)	0,004(1)
P(22)	0,029(2)	0,021(2)	0,028(2)	0,003(1)	0,000(1)	-0,001(1)
P(61)	0,025(2)	0,023(2)	0,026(2)	0,003(1)	0,004(1)	-0,004(1)
P(11)	0,020(2)	0,035(2)	0,030(2)	0,001(1)	-0,001(1)	0,005(1)
P(12)	0,030(2)	0,026(2)	0,032(2)	0,001(2)	-0,002(1)	0,007(2)
P(41)	0,024(2)	0,037(2)	0,023(2)	0,000(1)	0,004(1)	0,002(2)
P(21)	0,022(2)	0,026(2)	0,026(2)	-0,002(1)	-0,003(1)	-0,004(1)
P(31)	0,020(2)	0,028(2)	0,025(2)	-0,003(1)	-0,003(1)	-0,001(1)
P(51)	0,023(2)	0,025(2)	0,025(2)	0,001(1)	0,005(1)	-0,001(1)
P(14)	0,026(2)	0,027(2)	0,026(2)	0,002(1)	0,005(1)	0,003(1)
P(34)	0,023(2)	0,027(2)	0,026(2)	-0,003(1)	0,004(1)	0,002(1)
P(53)	0,027(2)	0,024(2)	0,025(2)	0,002(1)	-0,002(1)	-0,004(1)
P(63)	0,023(2)	0,027(2)	0,025(2)	0,001(1)	-0,004(1)	-0,003(1)
P(24)	0,022(2)	0,023(2)	0,025(2)	-0,001(1)	0,002(1)	0,001(1)
P(43)	0,022(2)	0,028(2)	0,029(2)	0,001(1)	-0,003(1)	0,002(1)
P(42)	0,027(2)	0,023(2)	0,029(2)	0,000(1)	0,004(1)	0,003(1)

Tabelle 15.3.5: Ausgesuchte Bindungsabstände /Å in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

Br24	Cu24	2,424(3)	Cu34	P61	2,224(7)	Se14	P13	2,277(6)
	Cu25	2,484(6)		Br34	2,427(3)		P14	2,280(4)
Br22	Cu22	2,425(2)		Br36	2,482(7)	Se34	P34	2,280(4)
	Cu23	2,483(6)	Cu21	P21	2,229(6)		P33	2,285(6)
Br14	Cu14	2,438(3)		Br21	2,438(5)	Se21	P22	2,220(5)
	Cu15	2,474(6)		Br23	2,480(3)		P21	2,272(4)
Br12	Cu12	2,420(2)	Cu31	P31	2,228(6)	Se54	P53	2,275(4)
	Cu13	2,476(5)		Br31	2,436(6)		P54	2,280(5)
Br34	Cu34	2,427(3)		Br33	2,474(3)	Se24	P24	2,277(4)
	Cu35	2,479(6)	Cu26	P63	2,234(7)		P23	2,278(5)
Br25	Cu25	2,441(7)		Br26	2,442(6)	Se31	P32	2,208(5)
	Cu26	2,488(3)		Br25	2,488(3)		P31	2,275(4)
Br36	Cu36	2,452(6)	Cu32	P14	2,232(7)	Se11	P12	2,207(6)
	Cu34	2,482(7)		Br32	2,430(2)		P11	2,297(4)
Br32	Cu32	2,430(2)		Br31	2,488(7)	Se64	P63	2,269(4)
	Cu33	2,484(6)	Cu16	P53	2,234(7)		P64	2,284(6)
Br16	Cu16	2,437(6)		Br16	2,437(6)	P64	Cu13	2,219(4)
	Cu14	2,473(7)		Br15	2,469(3)		P62	2,226(6)
Br35	Cu35	2,442(7)	Cu22	P34	2,230(7)		Se63	2,265(6)
	Cu36	2,480(3)		Br22	2,425(2)		Se64	2,284(6)
Br15	Cu15	2,421(7)		Br21	2,490(7)	P44	Cu33	2,224(4)
	Cu16	2,469(3)	Cu11	P11	2,210(6)		P42	2,243(6)
Br23	Cu23	2,422(7)		Br11	2,446(6)		Se43	2,260(6)
	Cu21	2,480(3)		Br13	2,478(2)		Se44	2,277(5)
Br13	Cu13	2,414(7)	Cu12	P24	2,237(7)	P54	Cu23	2,219(4)
	Cu11	2,478(2)		Br12	2,420(2)		P52	2,223(6)
Br11	Cu11	2,446(6)	Cu36	P43	2,229(7)		Se53	2,270(7)
Br26	Cu26	2,442(6)		Br36	2,452(6)		Se54	2,280(5)
	Cu24	2,485(7)		Br35	2,480(3)	P52	Se51	2,211(6)
Br21	Cu21	2,438(5)	Se44	P44	2,277(5)		P54	2,223(6)
	Cu22	2,490(7)		P43	2,280(4)		P53	2,233(6)
Br31	Cu31	2,436(6)	Se43	P41	2,256(4)	P23	Cu25	2,218(4)
	Cu32	2,488(7)		P44	2,260(6)		P22	2,227(6)
Br33	Cu33	2,428(7)	Se63	P61	2,256(4)		Se22	2,261(5)
	Cu31	2,474(3)		P64	2,265(6)		Se24	2,278(5)
Cu33	P44	2,224(4)	Se53	P51	2,244(4)	P13	Cu35	2,227(4)
	Br33	2,428(7)		P54	2,270(7)		P12	2,232(5)
	Br32	2,484(6)	Se51	P52	2,211(6)		Se12	2,258(5)
Cu13	P64	2,219(4)		P51	2,281(4)		Se14	2,277(6)
	Br13	2,414(7)	Se12	P11	2,240(4)	P33	Cu15	2,222(4)
	Br12	2,476(5)		P13	2,258(5)		P32	2,235(5)
Cu23	P54	2,219(4)	Se22	P21	2,246(4)		Se32	2,258(5)
	Br23	2,422(7)		P23	2,261(5)		Se34	2,285(6)
	Br22	2,483(6)	Se42	P41	2,249(6)	P62	Se61	2,212(6)
Cu15	P33	2,222(4)		P43	2,258(7)		P64	2,226(6)
	Br15	2,421(7)	Se41	P42	2,210(7)		P63	2,231(6)
	Br14	2,474(6)		P41	2,281(4)	P32	Se31	2,208(5)
Cu24	P51	2,222(7)	Se61	P62	2,212(6)		P34	2,234(6)
	Br24	2,424(3)		P61	2,270(5)		P33	2,235(5)
	Br26	2,485(7)	Se62	P61	2,249(6)	P22	Se21	2,220(5)
Cu14	P41	2,215(7)		P63	2,256(7)		P23	2,227(6)
	Br14	2,438(3)	Se13	P11	2,251(7)		P24	2,230(5)
	Br16	2,473(7)		P14	2,258(6)	P61	Cu34	2,224(7)
Cu35	P13	2,227(4)	Se52	P51	2,253(6)		Se62	2,249(6)
	Br35	2,442(7)		P53	2,259(7)		Se63	2,256(4)
	Br34	2,479(6)	Se23	P21	2,252(6)		Se61	2,270(5)
Cu25	P23	2,218(4)		P24	2,260(6)	P11	Cu11	2,210(6)
	Br25	2,441(7)	Se32	P31	2,253(4)		Se12	2,240(4)
	Br24	2,484(6)		P33	2,258(5)		Se13	2,251(7)
			Se33	P31	2,244(7)		Se11	2,297(4)
				P34	2,268(7)			

Tabelle 15.3.6 (Fortsetzung): Ausgesuchte Bindungsabstände /Å in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

P12	Se11	2,207(6)	P51	Cu24	2,222(7)	P63	P62	2,231(6)
	P13	2,232(5)		Se53	2,244(4)		Cu26	2,234(7)
	P14	2,235(6)		Se52	2,253(6)		Se62	2,256(7)
P41	Cu14	2,215(7)		Se51	2,281(4)		Se64	2,269(4)
	Se42	2,249(6)	P14	Cu32	2,232(7)	P24	P22	2,230(5)
	Se43	2,256(4)		P12	2,235(6)		Cu12	2,237(7)
	Se41	2,281(4)		Se13	2,258(6)		Se23	2,260(6)
P21	Cu21	2,229(6)		Se14	2,280(4)		Se24	2,277(4)
	Se22	2,246(4)	P34	Cu22	2,230(7)	P43	Cu36	2,229(7)
	Se23	2,252(6)		P32	2,234(6)		P42	2,234(6)
	Se21	2,272(4)		Se33	2,268(7)		Se42	2,258(7)
P31	Cu31	2,228(6)		Se34	2,280(4)		Se44	2,280(4)
	Se33	2,244(7)	P53	P52	2,233(6)	P42	Se41	2,210(7)
	Se32	2,253(4)		Cu16	2,234(7)		P43	2,234(6)
	Se31	2,275(4)		Se52	2,259(7)		P44	2,243(6)
				Se54	2,275(4)			

Tabelle 15.3.7: Ausgesuchte Bindungswinkel /° in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

Br24	Cu24	Cu25	115,35(6)	Cu22	P34	Br22	117,53(13)
Br22	Cu22	Cu23	109,30(8)		P34	Br21	103,39(11)
Br14	Cu14	Cu15	117,87(8)		Br22	Br21	118,98(9)
Br12	Cu12	Cu13	108,94(8)	Cu11	P11	Br11	125,13(12)
Br34	Cu34	Cu35	114,58(8)		P11	Br13	106,66(12)
Br25	Cu25	Cu26	111,72(8)		Br11	Br13	109,46(8)
Br36	Cu36	Cu34	109,66(8)	Cu12	P24	Br12	121,01(12)
Br32	Cu32	Cu33	110,15(8)	Cu36	P43	Br36	114,31(12)
Br16	Cu16	Cu14	111,14(8)		P43	Br35	107,40(13)
Br35	Cu35	Cu36	110,41(8)		Br36	Br35	116,03(9)
Br15	Cu15	Cu16	112,09(8)	Se44	P44	P43	87,10(14)
Br23	Cu23	Cu21	115,71(8)	Se43	P41	P44	101,19(14)
Br13	Cu13	Cu11	117,28(8)	Se63	P61	P64	100,81(13)
Br26	Cu26	Cu24	109,57(8)	Se53	P51	P54	100,43(14)
Br21	Cu21	Cu22	109,37(8)	Se51	P52	P51	96,04(14)
Br31	Cu31	Cu32	110,62(8)	Se12	P11	P13	101,32(14)
Br33	Cu33	Cu31	114,36(8)	Se22	P21	P23	100,85(14)
Cu33	P44	Br33	117,30(12)	Se42	P41	P43	100,87(14)
	P44	Br32	106,77(12)	Se41	P42	P41	96,40(14)
	Br33	Br32	113,54(9)	Se61	P62	P61	96,13(13)
Cu13	P64	Br13	121,27(11)	Se62	P61	P63	100,42(13)
	P64	Br12	109,44(11)	Se13	P11	P14	101,18(14)
	Br13	Br12	110,83(9)	Se52	P51	P53	101,12(13)
Cu23	P54	Br23	118,58(13)	Se23	P21	P24	100,84(13)
	P54	Br22	107,26(12)	Se32	P31	P33	101,50(13)
	Br23	Br22	113,71(10)	Se33	P31	P34	100,66(13)
Cu15	P33	Br15	123,72(12)	Se14	P13	P14	87,34(14)
	P33	Br14	108,98(11)	Se34	P34	P33	87,45(13)
	Br15	Br14	108,69(8)	Se21	P22	P21	96,13(13)
Cu24	P51	Br24	120,22(12)	Se54	P53	P54	87,19(14)
	P51	Br26	108,81(11)	Se24	P24	P23	87,58(13)
	Br24	Br26	112,10(8)	Se31	P32	P31	96,11(14)
Cu14	P41	Br14	120,77(13)	Se11	P12	P11	96,11(14)
	P41	Br16	110,25(12)	Se64	P63	P64	87,24(13)
	Br14	Br16	110,10(8)	P64	Cu13	P62	127,83(18)
Cu35	P13	Br35	117,14(12)		Cu13	Se63	116,70(15)
	P13	Br34	107,34(12)		Cu13	Se64	106,67(15)
	Br35	Br34	111,94(9)		P62	Se63	105,72(17)
Cu25	P23	Br25	119,93(12)		P62	Se64	85,92(16)
	P23	Br24	106,52(12)		Se63	Se64	108,38(15)
	Br25	Br24	110,81(7)	P44	Cu33	P42	112,86(18)
Cu34	P61	Br34	118,88(12)		Cu33	Se43	120,96(17)
	P61	Br36	109,83(11)		Cu33	Se44	117,87(17)
	Br34	Br36	112,72(8)		P42	Se43	105,80(18)
Cu21	P21	Br21	122,54(12)		P42	Se44	86,84(16)
	P21	Br23	106,83(12)		Se43	Se44	106,84(16)
	Br21	Br23	111,76(8)	P54	Cu23	P52	111,23(18)
Cu31	P31	Br31	121,20(12)		Cu23	Se53	121,01(17)
	P31	Br33	107,28(12)		Cu23	Se54	119,15(17)
	Br31	Br33	112,33(9)		P52	Se53	106,68(18)
Cu26	P63	Br26	117,38(12)		P52	Se54	86,15(17)
	P63	Br25	105,85(12)		Se53	Se54	106,66(16)
	Br26	Br25	115,25(8)	P52	Se51	P54	103,29(18)
Cu32	P14	Br32	117,81(13)		Se51	P53	105,17(18)
	P14	Br31	103,88(12)		P54	P53	89,65(18)
	Br32	Br31	117,28(9)				
Cu16	P53	Br16	117,04(12)				
	P53	Br15	107,91(12)				
	Br16	Br15	117,93(9)				

Tabelle 15.3.8 (Fortsetzung): Ausgesuchte Bindungswinkel /° in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>

P13	Cu35	P12	118,05(19)	P23	Cu25	P22	118,04(19)
	Cu35	Se12	111,49(17)		Cu25	Se22	109,61(16)
	Cu35	Se14	124,22(18)		Cu25	Se24	127,27(17)
	P12	Se12	105,90(18)		P22	Se22	106,43(17)
	P12	Se14	86,64(16)		P22	Se24	85,94(15)
	Se12	Se14	107,21(16)		Se22	Se24	106,35(16)
P33	Cu15	P32	136,31(19)	P14	Cu32	P12	111,83(19)
	Cu15	Se32	106,28(15)		Cu32	Se13	122,59(17)
	Cu15	Se34	111,39(15)		Cu32	Se14	116,84(17)
	P32	Se32	105,13(16)		P12	Se13	106,00(17)
	P32	Se34	85,75(15)		P12	Se14	86,46(15)
	Se32	Se34	108,90(15)		Se13	Se14	106,85(16)
P62	Se61	P64	105,06(17)	P34	Cu22	P32	110,18(18)
	Se61	P63	103,25(16)		Cu22	Se33	121,78(16)
	P64	P63	89,64(18)		Cu22	Se34	118,78(17)
P32	Se31	P34	103,64(17)		P32	Se33	106,19(18)
	Se31	P33	105,13(17)		P32	Se34	85,88(16)
	P34	P33	89,84(17)		Se33	Se34	107,55(16)
P22	Se21	P23	103,19(17)	P53	P52	Cu16	134,68(19)
	Se21	P24	104,62(17)		P52	Se52	105,47(17)
	P23	P24	90,04(17)		P52	Se54	86,05(16)
P61	Cu34	Se62	121,24(16)		Cu16	Se52	106,97(15)
	Cu34	Se63	113,11(16)		Cu16	Se54	111,47(15)
	Cu34	Se61	109,84(16)		Se52	Se54	109,36(15)
	Se62	Se63	107,62(15)	P63	P62	Cu26	116,27(18)
	Se62	Se61	101,28(16)		P62	Se62	106,69(17)
	Se63	Se61	101,32(16)		P62	Se64	86,19(15)
P11	Cu11	Se12	114,28(17)		Cu26	Se62	111,79(15)
	Cu11	Se13	109,35(15)		Cu26	Se64	124,82(17)
	Cu11	Se11	122,37(17)		Se62	Se64	107,66(16)
	Se12	Se13	108,30(16)	P24	P22	Cu12	126,81(18)
	Se12	Se11	101,06(16)		P22	Se23	105,83(17)
	Se13	Se11	99,96(16)		P22	Se24	85,87(16)
P12	Se11	P13	104,78(18)		Cu12	Se23	117,39(14)
	Se11	P14	103,71(18)		Cu12	Se24	106,55(15)
	P13	P14	89,57(18)		Se23	Se24	108,77(14)
P41	Cu14	Se42	114,68(17)	P43	Cu36	P42	115,93(18)
	Cu14	Se43	108,14(16)		Cu36	Se42	113,62(16)
	Cu14	Se41	122,95(18)		Cu36	Se44	123,03(18)
	Se42	Se43	107,88(16)		P42	Se42	106,20(18)
	Se42	Se41	101,12(16)		P42	Se44	86,99(16)
	Se43	Se41	100,51(16)		Se42	Se44	107,37(16)
P21	Cu21	Se22	121,61(17)	P42	Se41	P43	104,34(16)
	Cu21	Se23	112,12(16)		Se41	P44	103,98(17)
	Cu21	Se21	110,39(16)		P43	P44	89,07(18)
	Se22	Se23	108,32(16)	P51	Cu24	Se53	112,82(16)
	Se22	Se21	101,04(16)		Cu24	Se52	120,91(16)
	Se23	Se21	100,87(16)		Cu24	Se51	110,73(16)
P31	Cu31	Se33	112,62(16)		Se53	Se52	107,85(15)
	Cu31	Se32	121,62(16)		Se53	Se51	101,44(16)
	Cu31	Se31	110,36(15)		Se52	Se51	100,76(16)
	Se33	Se32	107,51(15)				
	Se33	Se31	101,55(16)				
	Se32	Se31	100,78(16)				



Tabelle 15.3.9: Gegenüberstellung der kürzesten Abstände, sowie der B, B', und B'' Torsionswinkel benachbarter  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Käfige in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

	Nachbar Nr.	Selen-Nachbarn	Abstand / Å	Torsion / °
B: Pn2-Sen4-Sen4-Pn2				
Käfig 1	1'	Se14-Se14	3,907(5)	-37,06(42)
Käfig 2	3'	Se22-Se34	4,262(6)	-5,81(20)
Käfig 3	2'	Se34-Se24	4,284(6)	-11,82(18)
Käfig 4	4'	Se44-Se44	3,920(4)	-27,55(42)
Käfig 5	6'	Se54-Se64	4,273(5)	-3,14(19)
Käfig 6	5'	Se64-Se54	4,306(5)	-10,34(19)
B': Pn4-Sen4-Sen4-Pn4				
Käfig 1	1'	Se14-Se14	3,907(5)	147,86(21)
Käfig 2	3'	Se22-Se34	4,284(6)	125,50(23)
Käfig 3	2'	Se34-Se24	4,262(6)	128,39(20)
Käfig 4	4'	Se44-Se44	3,920(4)	143,12(20)
Käfig 5	6'	Se54-Se64	4,273(5)	124,30(21)
Käfig 6	5'	Se64-Se54	4,306(5)	124,77(19)
B'': Pn3-Sen4-Sen4-Pn3				
Käfig 1	1	Se14-Se14	3,907(5)	-137,76(17)
Käfig 2	3	Se22-Se34	4,284(6)	-122,17(16)
Käfig 3	2	Se34-Se24	4,262(6)	-122,28(16)
Käfig 4	4	Se44-Se44	3,920(4)	-139,44(17)
Käfig 5	6	Se54-Se64	4,273(5)	-123,48(16)
Käfig 6	6	Se64-Se54	4,306(5)	-123,39(17)

Tabelle 15.3.10: Gegenüberstellung der kürzesten Abstände, sowie der C und C', bzw. D und D' Torsionswinkel benachbarter  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Käfige in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.

	Nachbar Nr.	Selen-Nachbarn	Abstand in Å	Torsion in °
D: Pn1-Sen2-Sen2-Pn1				
Käfig 1	3	Se12-Se32	3,826(3)	-148,56(15)
Käfig 2	2	Se22-Se22	3,819(3)	-154,56(15)
Käfig 3	1	Se32-Se12	4,024(3)	-155,03(16)
D': Pn3-Sen2-Sen2-Pn3				
Käfig 1	3	Se12-Se32	3,826(3)	164,0(2)
Käfig 2	2	Se22-Se22	3,819(3)	171,63(17)
Käfig 3	1	Se32-Se12	4,024(3)	166,08(16)
C: Pn1-Sen3-Sen3-Pn1				
Käfig 4	6	Se43-Se63	3,952(4)	157,46(19)
Käfig 5	5	Se53-Se53	3,773(4)	158,62(18)
Käfig 6	4	Se63-Se43	3,787(4)	149,16(17)
C': Pn4-Sen3-Sen3-Pn4				
Käfig 4	6	Se43-Se63	3,952(4)	-159,56(15)
Käfig 5	5	Se53-Se53	3,773(4)	-165,87(15)
Käfig 6	4	Se63-Se43	3,787(4)	-160,60(16)

Tabelle 15.3.11: Winkel /° innerhalb der [CuPBr<sub>3</sub>]-Tetraeder der Typ II-Säule in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> gemäß Abbildung 5.4.11. Die mit Stern markierten Käfige koordinieren mit dem apicalen Phos-phor.

Käfige	Säule II Winkel 1	Winkel 2	Winkel 3
Käfig 2 (oben)*	122,54(12)	101,28(13)	106,83(12)
Käfig 2 (unten)	119,93(12)	105,19(12)	106,52(12)
Käfig 3 (oben)	117,53(13)	104,13(13)	103,39(11)
Käfig 5 (oben)	118,58(13)	105,34(13)	107,26(12)
Käfig 5 (unten)*	120,22(12)	100,86(13)	108,81(11)
Käfig 6 (unten)	117,38(12)	104,29(12)	105,85(12)
	119,36	103,52	106,44

Tabelle 15.3.12: Winkel /° innerhalb der [CuPBr<sub>3</sub>]-Tetraeder der Typ III-Säule in (CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> gemäß Abbildung 5.4.11. Die mit Stern markierten Käfige koordinieren mit dem apicalen Phos-phor.

Käfige	Säule III Winkel 1	Winkel 2	Winkel 3
Käfig 1 (oben)	117,81(13)	105,41(12)	103,88(12)
Käfig 1 (unten)	117,14(12)	105,69(13)	107,34(12)
Käfig 3 (oben)*	121,20(12)	102,11(13)	107,28(12)
Käfig 4 (oben)	117,30(12)	106,34(14)	106,77(12)
Käfig 4 (unten)	114,31(12)	104,86(13)	107,40(13)
Käfig 6 (unten)*	118,88(12)	101,85(13)	109,83(11)
	117,77	104,38	107,08

Tabelle 15.3.13: Säule I, Abstände zur Tetraederberechnung, entsprechend der Zeichnung. Die Bezeichnungen *a*, *b* und *c* beschreiben die Abstände von Phosphor zu Brom, während *r*, *p* und *q* die Abstände zwischen bestimmten Bromlagen beschreiben. Angaben der Abstände in Å, und des Volumens des berechneten Käfigs in Å<sup>3</sup>.

	Käfig 1, oben, *	Käfig 2, oben	Käfig 3, unten	Käfig 4, oben, *	Käfig 5, unten	Käfig 6, unten
<i>a</i> / Å	4,134(4)	4,054(11)	4,096(11)	4,047(12)	3,985(4)	4,039(10)
<i>b</i> / Å	3,855(6)	3,603(5)	3,644(4)	3,861(6)	3,637(5)	3,578(4)
<i>c</i> / Å	3,763(11)	3,722(4)	3,826(11)	3,848(5)	3,806(9)	3,836(12)
<i>r</i> / Å	3,870(5)	4,024(3)	3,972(5)	3,846(3)	4,037(4)	4,124(5)
<i>p</i> / Å	3,843(3)	4,061(5)	4,088(4)	3,872(5)	4,022(3)	3,987(4)
<i>q</i> / Å	4,020(11)	4,256(10)	3,978(3)	4,025(9)	4,204(12)	4,026(4)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	7,022	7,1534	7,0809	7,0580	7,1809	7,0740
Torsion	-177,03(20)	124,22(21)	-114,01(25)	-175,59(20)	-114,74(25)	123,48(21)

Tabelle 15.3.14: Säule II, Abstände zur Tetraederberechnung, entsprechend der Zeichnung. Die Bezeichnungen  $a$ ,  $b$  und  $c$  beschreiben die Abstände von Phosphor zu Brom, während  $r$ ,  $p$  und  $q$  die Abstände zwischen bestimmten Bromlagen beschreiben. Angaben der Abstände in Å, und des Volumens des berechneten Käfigs in Å<sup>3</sup>.

	Käfig 2, oben,*	Käfig 2, unten	Käfig 3, oben	Käfig 5, oben	Käfig5, unten,*	Käfig 6, unten
$a / \text{Å}$	3,784(10)	3,771(11)	3,707(4)	3,789(12)	3,830(4)	3,770(1)
$b / \text{Å}$	3,676(5)	3,773(4)	3,770(5)	3,787(4)	3,664(6)	3,767(5)
$c / \text{Å}$	4,094(4)	4,034(11)	3,982(11)	3,991(10)	4,029(11)	3,997(4)
$r / \text{Å}$	3,899(2)	3,916(4)	3,964(5)	4,029(4)	4,098(5)	4,023(3)
$p / \text{Å}$	4,054(4)	4,072(5)	4,000(3)	3,916(5)	3,902(2)	3,986(4)
$q / \text{Å}$	4,071(12)	4,054(3)	4,234(10)	4,107(4)	4,073(9)	4,164(12)
$V / \text{Å}^3$	7,0947	7,1519	7,1477	7,0920	7,1553	7,2190
Torsion	-174,15(17)	-99,92(20)	110,16(18)	109,73(19)	-175,78(17)	-102,28(19)

Tabelle 15.3.15: Säule III, Abstände zur Tetraederberechnung, entsprechend der Zeichnung. Die Bezeichnungen  $a$ ,  $b$  und  $c$  beschreiben die Abstände von Phosphor zu Brom, während  $r$ ,  $p$  und  $q$  die Abstände zwischen bestimmten Bromlagen beschreiben. Angaben der Abstände in Å, und des Volumens des berechneten Käfigs in Å<sup>3</sup>.

	Käfig 1, oben	Käfig 1, unten	Käfig 3, oben,*	Käfig 4, oben	Käfig4, unten	Käfig 6, unten,*
$a / \text{Å}$	3,720(4)	3,794(11)	3,789(10)	3,783(11)	3,798(9)	3,854(4)
$b / \text{Å}$	3,805(5)	3,789(4)	3,701(5)	3,809(4)	3,776(5)	3,695(5)
$c / \text{Å}$	3,993(11)	3,986(11)	4,064(4)	3,975(11)	3,935(4)	4,006(11)
$r / \text{Å}$	3,964(5)	3,933(4)	3,943(3)	4,031(4)	4,018(3)	4,049(5)
$p / \text{Å}$	4,002(3)	4,066(5)	4,014(4)	3,938(5)	3,998(4)	3,919(3)
$q / \text{Å}$	4,199(10)	4,078(3)	4,078(12)	4,109(3)	4,183(12)	4,087(10)
$V / \text{Å}^3$	7,1134	7,1888	7,1751	7,1308	7,1853	7,2257
Torsion	113,52(18)	-104,71(21)	-175,29(16)	112,62(19)	-106,47(19)	-174,65(16)

## 15.4. Kapitel (CuI)P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>

Tabelle 15.4.1: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> von (CuI)P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>, Orthorhombisch,  $a = 14,770(1)$  Å,  $b = 12,029(1)$  Å,  $c = 12,449(1)$  Å. Raumgruppe *Cmca* (Nr.64). Alle Lagen sind voll besetzt.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sup>iso</sup>
I	0	0,18415(2)	0,52138(2)	0,02339(7)
Cu	0,09509(3)	0	½	0,0193(1)
Se1	0,29776(2)	0,15043(2)	0,40482(2)	0,02085(7)
Se2	½	0,02532(3)	0,30859(3)	0,0216(1)
Se3	¼	-0,09102(3)	¼	0,0227(1)
P1	0,18251(4)	0,03865(6)	0,35348(5)	0,0153(2)
P2	0,39142(4)	0,15023(5)	0,25794(5)	0,0168(2)

Tabelle 15.4.2: Anisotrope Auslenkungsparameter / Å<sup>2</sup> von (CuI)P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>, Orthorhombisch,  $a = 14,770(1)$  Å,  $b = 12,029(1)$  Å,  $c = 12,449(1)$  Å.

Atom	<i>U</i> <sup>11</sup>	<i>U</i> <sup>22</sup>	<i>U</i> <sup>33</sup>	<i>U</i> <sup>12</sup>	<i>U</i> <sup>13</sup>	<i>U</i> <sup>23</sup>
I1	0,0196(1)	0,0207(1)	0,0298(1)	0	0	-0,0064(1)
Se1	0,0145(1)	0,0313(2)	0,0164(1)	-0,0017(1)	0,0019(1)	-0,0081(1)
Se2	0,0122(2)	0,0248(2)	0,0274(2)	0	0	0,0021(2)
Cu1	0,0147(2)	0,0272(3)	0,0154(2)	0	0	0,0043(2)
Se3	0,0255(2)	0,0163(2)	0,0259(2)	0	0,0066(2)	0
P1	0,0122(3)	0,0218(3)	0,0124(3)	-0,0006(3)	0,0026(3)	0,0020(3)
P2	0,0118(3)	0,0206(3)	0,0185(3)	-0,0014(3)	0,0016(3)	-0,0006(3)

## 15.5. Kapitel (CuI)<sub>2</sub>P<sub>8</sub>Se<sub>3</sub>,

Tabelle 15.5.1: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> von (CuI)<sub>2</sub>P<sub>8</sub>Se<sub>3</sub>, Orthorhombisch,  $a = 9,135(61)$  Å,  $b = 12,351(1)$  Å,  $c = 13,873(1)$  Å. Raumgruppe *Pbcm* (Nr.57). Alle Lagen sind voll besetzt.

Atom	Wyckhoff	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sup>iso</sup>
I1	4 <i>d</i>	0,1015(1)	0,0785(1)	¼	0,0279(2)
I2	4 <i>d</i>	-0,2852(1)	-0,1193(1)	¼	0,0347(2)
Se1	4 <i>c</i>	-0,0945(1)	-¼	½	0,0260(3)
Se2	8 <i>e</i>	0,3960(1)	-0,0786(1)	0,3943(1)	0,0335(3)
Cu1	4 <i>d</i>	-0,1923(2)	0,0779(1)	¼	0,0287(4)
Cu2	4 <i>d</i>	-0,0002(2)	-0,1230(1)	¼	0,0247(3)
P2	8 <i>e</i>	0,0750(3)	-0,1942(2)	0,3931(1)	0,0213(5)
P3	8 <i>e</i>	0,4505(2)	-0,2554(2)	0,4199(2)	0,0245(5)
P4	8 <i>e</i>	0,1849(2)	-0,0686(2)	0,4808(1)	0,0204(5)
P1	8 <i>e</i>	-0,2352(2)	0,1680(2)	0,3886(1)	0,0224(5)

Tabelle 15.5.2: Anisotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> von (CuI)<sub>2</sub>P<sub>8</sub>Se<sub>3</sub>. Orthorhombisch,  $a = 9,135(61)$  Å,  $b = 12,351(1)$  Å,  $c = 13,873(1)$  Å. Raumgruppe *Pbcm* (Nr. 57).

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
I1	0,0368(5)	0,0202(4)	0,0266(4)	0,0008(3)	0	0
I2	0,0272(5)	0,0251(4)	0,0518(5)	-0,0029(4)	0	0
Se1	0,0278(7)	0,0308(6)	0,0194(5)	0	0	0,0017(5)
Cu2	0,0315(9)	0,0285(8)	0,0143(6)	0,0029(6)	0	0
Se2	0,0411(6)	0,0311(5)	0,0283(5)	-0,0055(4)	0,0047(4)	0,0054(4)
Cu1	0,0498(11)	0,0233(7)	0,0131(6)	-0,0016(7)	0	0
P1	0,0332(13)	0,0225(11)	0,0116(8)	-0,0021(9)	-0,0007(8)	-0,0010(8)
P2	0,0317(13)	0,0210(10)	0,0112(9)	0,0023(9)	-0,0011(8)	0,0015(7)
P3	0,0251(12)	0,0266(12)	0,0217(10)	0,0012(9)	0,0048(8)	0,0008(8)
P4	0,0329(14)	0,0157(9)	0,0125(8)	0,0009(9)	-0,0013(8)	0,0004(7)

## 15.6. Kapitel (CuBr)<sub>2</sub>P<sub>8</sub>Se<sub>3</sub>,

Tabelle 15.6.1: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> von (CuBr)<sub>2</sub>P<sub>8</sub>Se<sub>3</sub>, Orthorhombisch,  $a = 8,761(1)$  Å,  $b = 11,957(1)$  Å,  $c = 13,858(1)$  Å, Raumgruppe *Pbcm* (Nr. 57). Alle Lagen sind voll besetzt.

Atom	Wyckhoff	$x$	$y$	$z$	$U^{iso}$
Br1	4 <i>d</i>	0,0837(3)	0,0753(1)	¼	0,0315(6)
Br2	4 <i>d</i>	-0,2701(3)	-0,1250(1)	¼	0,0324(6)
Se1	4 <i>c</i>	-0,0886(3)	-¼	½	0,0266(6)
Se2	8 <i>e</i>	0,4204(2)	-0,0767(1)	0,3892(1)	0,0385(5)
Cu1	4 <i>d</i>	-0,2061(3)	0,0719(2)	¼	0,0284(8)
Cu2	4 <i>d</i>	0,0078(3)	-0,1250(2)	¼	0,0258(7)
P1	8 <i>e</i>	-0,2549(4)	0,1622(2)	0,3900(2)	0,021(1)
P2	8 <i>e</i>	0,0887(4)	-0,1951(2)	0,3924(2)	0,0215(9)
P3	8 <i>e</i>	0,4802(4)	-0,2579(2)	0,4188(2)	0,0181(9)
P4	8 <i>e</i>	0,2020(4)	-0,0627(2)	0,4777(1)	0,0132(9)

Tabelle 15.6.2: Anisotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> von (CuBr)<sub>2</sub>P<sub>8</sub>Se<sub>3</sub>.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Br1	0,040(1)	0,0194(8)	0,0345(8)	-0,001(1)	0	0
Br2	0,026(1)	0,0211(9)	0,050(1)	-0,0023(9)	0	0
Se1	0,025(1)	0,0288(9)	0,0256(7)	0	0	0,0015(6)
Se2	0,045(1)	0,0344(7)	0,0357(6)	-0,0080(8)	0,0051(7)	0,0039(6)
Cu1	0,047(2)	0,021(11)	0,0170(9)	-0,001(1)	0	0
Cu2	0,031(2)	0,028(1)	0,0178(8)	0,004(1)	0	0
P1	0,030(2)	0,021(1)	0,013(1)	-0,002(1)	-0,000(1)	0,001(1)
P2	0,028(2)	0,022(1)	0,015(1)	0,002(1)	-0,003(1)	0,003(1)
P3	0,019(2)	0,018(1)	0,017(1)	0,001(1)	0,005(1)	0,001(1)
P4	0,026(2)	0,005(1)	0,008(1)	0,000(1)	-0,002(1)	0,0012(9)

## 15.7. Kupfer(I)-iodidreiche Phosphorchalkogenid-Adduktverbindungen

Tabelle 15.7.1: Vergleich der Strukturmodelle von  $\text{Cu}_{14}\text{I}_{12}\text{SeP}_m\text{Se}_n$  in  $F\bar{4}3c$  und  $Fm\bar{3}c$  mit isostrukturellen Vertretern beider Raumgruppentypen. Fett gedruckt sind die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Atompositionen. Alle Positionen werden äquivalenten Positionen verwandter Verbindungen gegenübergestellt. Die Daten wurden den entsprechenden Publikationen entnommen (Zitate siehe Text). Kursiv hervorgehoben sind die Positionen, die bei den Boraciten (hier am Beispiel von  $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$  gezeigt) nicht besetzt sind und somit formal als besetzte Leerstellen dieses Strukturtyps anzusehen sind.

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Verbindung	Raumgruppe
<b>Se1</b>	<b>8a</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>(CuI)<sub>12</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub></b>	$F\bar{4}3c$
<b>Se1</b>	<b>8b</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>(CuI)<sub>12</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub></b>	$Fm\bar{3}c$
Se1	8g	0	0	0	(ZnI <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ZnSeP <sub>m</sub> Se <sub>n</sub>	$F\bar{4}3c$
Rb1	8a	0	0	0	RbTlBr <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	$F\bar{4}3c$
K1	8a	0	0	0	KInI <sub>4</sub>	$F\bar{4}3c$
O1	8a	0	0	0	Ni <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>13</sub> I	$F\bar{4}3c$
<b>I1</b>	<b>96h</b>	<b>0,00050(15)</b>	<b>0,1792(1)</b>	<b>0,1144(1)</b>	<b>(CuI)<sub>12</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub></b>	$F\bar{4}3c$
<b>I1</b>	<b>96i</b>	<b>0</b>	<b>0,1791(1)</b>	<b>0,1144(1)</b>	<b>(CuI)<sub>12</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub></b>	$Fm\bar{3}c$
I1	96h	0,0009	0,1783	0,1132	(ZnI <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ZnSeP <sub>m</sub> Se <sub>n</sub>	$F\bar{4}3c$
Br1	96h	-0,0020	0,1737	0,1143	RbTlBr <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	$F\bar{4}3c$
I1	96h	-0,0021	0,1746	0,1126	KInI <sub>4</sub>	$F\bar{4}3c$
O2	96h	0,0047	0,1813	0,0943	Ni <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>13</sub> I	$F\bar{4}3c$
<b>Cu1</b>	<b>96h</b>	<b>0,0041(9)</b>	<b>0,0472(3)</b>	<b>0,1242(3)</b>	<b>(CuI)<sub>12</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub></b>	$F\bar{4}3c$
<b>Cu1</b>	<b>96i</b>	<b>0</b>	<b>0,0472(4)</b>	<b>0,1253(3)</b>	<b>(CuI)<sub>12</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub></b>	$Fm\bar{3}c$
<b>Cu2</b>	<b>32e</b>	<b>0,1212(2)</b>	<b>0,1212(2)</b>	<b>0,1212(2)</b>	<b>(CuI)<sub>12</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub></b>	$F\bar{4}3c$
<b>Cu2</b>	<b>64g</b>	<b>0,1210(3)</b>	<b>0,1210(3)</b>	<b>0,1210(3)</b>	<b>(CuI)<sub>12</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub></b>	$Fm\bar{3}c$
<b>Cu3</b>	<b>96h</b>	<b>0,0062(12)</b>	<b>0,0677(5)</b>	<b>0,1931(4)</b>	<b>(CuI)<sub>12</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub></b>	$F\bar{4}3c$
<b>Cu3</b>	<b>96i</b>	<b>0</b>	<b>0,0675(5)</b>	<b>0,1922(5)</b>	<b>(CuI)<sub>12</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub></b>	$Fm\bar{3}c$
<b>Cu4</b>	<b>24d</b>	<b>0,25</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>(CuI)<sub>12</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub></b>	$F\bar{4}3c$
<b>Cu4</b>	<b>24c</b>	<b>0,25</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>(CuI)<sub>12</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub></b>	$Fm\bar{3}c$
Zn1	24d	0,25	0	0	(ZnI <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ZnSeP <sub>m</sub> Se <sub>n</sub>	$F\bar{4}3c$
Tl1	24d	0,25	0	0	RbTlBr <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	$F\bar{4}3c$
In1	24d	0,25	0	0	KInI <sub>4</sub>	$F\bar{4}3c$
B1	24d	0,25	0	0	Ni <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>13</sub> I	$F\bar{4}3c$

Tabelle 15.7.2 (Fortsetzung): Vergleich der Strukturmodelle von  $\text{Cu}_{14}\text{I}_{12}\text{SeP}_m\text{Se}_n$  in  $F\bar{4}3c$  und  $Fm\bar{3}c$  mit isostrukturellen Vertretern beider Raumgruppentypen. Fett gedruckt sind die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Atompositionen. Alle Positionen werden äquivalenten Positionen verwandter Verbindungen gegenübergestellt. Die Daten wurden den entsprechenden Publikationen entnommen (Zitate siehe Text). Kursiv hervorgehoben sind die Positionen, die bei den Boraciten (hier am Beispiel von  $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$  gezeigt) nicht besetzt sind und somit formal als besetzte Leerstellen dieses Strukturtyps anzusehen sind.

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Verbindung	Raumgruppe
<b>Cu5</b>	<b>32<i>e</i></b>	<b>0,0761(3)</b>	<b>0,0761(3)</b>	<b>0,0761(3)</b>	<b>(CuI)<sub>12</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub></b>	$F\bar{4}3c$
<b>Cu5</b>	<b>64<i>g</i></b>	<b>0,0778(3)</b>	<b>0,0778(3)</b>	<b>0,0778(3)</b>	<b>(CuI)<sub>12</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub></b>	$Fm\bar{3}c$
Zn2	32 <i>e</i>	0,0716	0,0716	0,0716	(ZnI <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ZnSeP <sub>m</sub> Se <sub>n</sub>	$F\bar{4}3c$
B2	32 <i>e</i>	0,0784	0,0784	0,0784	Ni <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>13</sub> I	$F\bar{4}3c$
<b>Cu6</b>	<b>96<i>h</i></b>	<b>0,0732(4)</b>	<b>0,1326(5)</b>	<b>0,2128(7)</b>	<b>(CuI)<sub>12</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub></b>	$F\bar{4}3c$
<b>Cu6</b>	<b>192<i>j</i></b>	<b>0,0743(6)</b>	<b>0,1305(5)</b>	<b>0,2125(8)</b>	<b>(CuI)<sub>12</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub></b>	$Fm\bar{3}c$
<b>P1</b>	<b>48<i>g</i></b>	<b>0,1486(8)</b>	<b>0,25</b>	<b>0,25</b>	<b>(CuI)<sub>12</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub></b>	$F\bar{4}3c$
<b>P1</b>	<b>48<i>f</i></b>	<b>0,1458(12)</b>	<b>0,25</b>	<b>0,25</b>	<b>(CuI)<sub>12</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub></b>	$Fm\bar{3}c$
Rb2	48 <i>f</i>	0,1160	0,25	0,25	Rb <sub>5,33</sub> O	$Fm\bar{3}c$
<b>Se2</b>	<b>32<i>e</i></b>	<b>0,1873(2)</b>	<b>0,1873(2)</b>	<b>0,1873(2)</b>	<b>(CuI)<sub>12</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub></b>	$F\bar{4}3c$
<b>Se2</b>	<b>64<i>g</i></b>	<b>0,1867(3)</b>	<b>0,1867(3)</b>	<b>0,1867(3)</b>	<b>(CuI)<sub>12</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)P<sub>m</sub>Se<sub>n</sub></b>	$Fm\bar{3}c$
P1	32 <i>e</i>	0,1945	0,1945	0,1945	(ZnI <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ZnSeP <sub>m</sub> Se <sub>n</sub>	$F\bar{4}3c$

Tabelle 15.7.3: Anisotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> von Cu<sub>14</sub>I<sub>12</sub>SeP<sub>m</sub>Se<sub>n</sub> in  $F\bar{4}3c$ .

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Se1	0,0378(4)	0,0378(4)	0,0378(4)	0	0	0
I1	0,1182(6)	0,0516(4)	0,0638(4)	-0,0060(12)	-0,0044(12)	-0,0016(2)
Cu1	0,101(4)	0,079(5)	0,079(3)	0,025(7)	0,008(3)	0,008(6)
Cu2	0,105(4)	0,105(4)	0,105(4)	-0,022(3)	-0,022(3)	-0,022(3)
Cu3	0,095(10)	0,104(7)	0,084(5)	-0,017(9)	-0,020(8)	-0,012(4)
Cu4	0,119(5)	0,119(5)	0,109(6)	0	0	0
Cu5	0,074(4)	0,074(4)	0,074(4)	0,004(2)	0,004(2)	0,004(2)
Cu6	0,077(5)	0,112(7)	0,148(10)	-0,016(4)	-0,007(4)	0,015(5)
P1	0,017(10)	0,006(10)	0,31(6)	0	0	-0,030(14)
Se2	0,192(6)	0,192(6)	0,192(6)	0,010(2)	0,010(2)	-0,010(2)

Tabelle 15.7.4: Ausgesuchte Bindungsabstände /Å in von Cu<sub>14</sub>I<sub>12</sub>SeP<sub>m</sub>Se<sub>n</sub> in  $F\bar{4}3c$ .

Cu1-Se1	2,612(6)	Cu6-I1	2,585(12)
Cu1-I1 <sup>i</sup>	2,604(6)	Cu6-I1 <sup>i</sup>	2,818(10)
Cu1-I1 <sup>ii</sup>	2,734(16)	Cu6-I1 <sup>v</sup>	2,585(12)
Cu1-I1 <sup>iii</sup>	2,591(16)	P1-Se2	1,901(8)
Cu2-I1	2,654(5)	P1-Se2 <sup>vii</sup>	1,901(8)
Cu2-I1 <sup>i</sup>	2,654(5)		
Cu2-I1 <sup>ii</sup>	2,654(5)	(i)	z,x,y
Cu3-I1	2,686(9)	(ii)	y,z,x
Cu3-I1 <sup>i</sup>	2,74(2)	(iii)	y,1/2-
Cu3-I1 <sup>iv</sup>	2,52(2)	z,1/2-x	
Cu3-I1 <sup>v</sup>	2,677(8)	(iv)	-z,-
Cu4-I1 <sup>i</sup>	2,6450(6)	x,y	
Cu4-I1 <sup>vi</sup>	2,6450(6)	(v)	-x,z,-
Cu4-I1 <sup>iv</sup>	2,6450(6)	1/2-y	
Cu4-I1 <sup>v</sup>	2,6450(6)	(vi)	x,-z,-
Cu5-Se1	2,590(6)	1/2-y	
Cu5-I1	2,635(6)	(vii)	
Cu5-I1 <sup>i</sup>	2,635(6)	x,1/2-y,1/2-z	
Cu5-I1 <sup>ii</sup>	2,635(6)		

Tabelle 15.7.5: Anisotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> von Cu<sub>14</sub>I<sub>12</sub>SeP<sub>m</sub>Se<sub>n</sub> in  $Fm\bar{3}c$ .

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Se1	0,0372(5)	0,0372(5)	0,0372(5)	0	0	0
I1	0,1214(8)	0,0519(4)	0,0645(5)	0	0	-0,0021(3)
Cu1	0,089(5)	0,076(4)	0,083(4)	0	0,008(3)	0
Cu2	0,116(5)	0,116(5)	0,116(5)	-0,022(3)	-0,022(3)	-0,022(3)
Cu3	0,095(7)	0,097(8)	0,094(8)	0	0	-0,021(4)
Cu4	0,098(8)	0,098(8)	0,068(8)	0	0	0
Cu5	0,093(4)	0,093(4)	0,093(4)	0,002(3)	0,002(3)	0,002(3)
Cu6	0,089(8)	0,083(8)	0,165(13)	-0,022(5)	-0,027(6)	0,018(6)
P1	0,067(14)	0,067(14)	0,047(15)	0	0	0
Se2	0,196(7)	0,196(7)	0,196(7)	0,020(4)	0,020(4)	-0,020(4)



Tabelle 15.7.6: Ausgesuchte Bindungsabstände /Å in von  $\text{Cu}_{14}\text{I}_{12}\text{SeP}_m\text{Se}_n$  in  $Fm\bar{3}c$ .

Cu1-Se1 <sup>i</sup>	2,633(7)	P1-Se2	1,936(12)
Cu1-I1 <sup>ii</sup>	2,601(8)	P1-Se2 <sup>xviii</sup>	1,936(12)
Cu1-I1 <sup>iii</sup>	2,652(4)	P1-Se2 <sup>xix</sup>	1,936(12)
Cu1-I1 <sup>iv</sup>	2,652(4)	P1-Se2 <sup>viii</sup>	1,936(12)
Cu2-I1 <sup>v</sup>	2,641(5)		
Cu2-I1 <sup>vi</sup>	2,641(5)	(i)	1+x,y,1+z
Cu2-I1 <sup>vii</sup>	2,641(5)	(ii)	z,x,y
Cu2-Se2 <sup>viii</sup>	2,237(8)	(iii)	y,-1+z,1+x
Cu3-I1	2,674(10)	(iv)	y,1-z,1+x
Cu3-I1 <sup>ix</sup>	2,624(5)	(v)	1-x,-y,-z
Cu3-I1 <sup>x</sup>	2,624(5)	(vi)	-z,1-x,-y
Cu3-I1 <sup>xi</sup>	2,694(10)	(vii)	-y,-z,1-x
Cu4-I1 <sup>xii</sup>	2,6458(7)	(viii)	3/2+x,-z,-1-y
Cu4-I1 <sup>xiii</sup>	2,6458(7)	(ix)	-1-z,1-x,-y
Cu4-I1 <sup>xiv</sup>	2,6458(7)	(x)	1+z,1+x,-y
Cu4-I1 <sup>xv</sup>	2,6458(7)	(xi)	-x,z,3/2-y
Cu5-Se1 <sup>xvi</sup>	2,650(7)	(xii)	-1-z,-x,-y
Cu5-I1 <sup>v</sup>	2,611(7)	(xiii)	x,1-z,3/2-y
Cu5-I1 <sup>vi</sup>	2,611(7)	(xiv)	1+z,x,-y
Cu5-I1 <sup>vii</sup>	2,611(7)	(xv)	-x,-1+z,3/2-y
Cu6-I1 <sup>v</sup>	2,601(14)	(xvi)	1-x,1-y,1-z
Cu6-I1 <sup>vi</sup>	2,763(11)	(xvii)	1-x,z,3/2-y
Cu6-I1 <sup>xvii</sup>	2,603(15)	(xviii)	3/2+y,-x,-1-z
Cu6-Se2 <sup>viii</sup>	2,522(13)	(xix)	-z,-x,-y

## 15.8. Kristallographischer Anhang

Definitionen der kristallographischen Gütefaktoren und des GooF.

$$1) \ RI = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|} \qquad 2) \ wR2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \qquad w = \frac{1}{(\sigma^2(F_o^2))}$$

$$3) \ a) \ GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{n - p}}$$

$$b) \ K = \frac{\overline{[F_o^2]}}{\overline{[F_c^2]}}$$

### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Regensburg, Oktober 2004

Sara Nilges