

## CuSeTeCl, CuSeTeBr und CuSeTeI: Verbindungen mit geordneten $\frac{1}{2}$ [SeTe]-Schrauben

A. Pfitzner\* und S. Zimmerer

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 7. November 1994.

**Inhaltsübersicht.** Die bisher unbekanntenen Kupfer(I)-chalkogenhalogenide CuSeTeCl, CuSeTeBr und CuSeTeI wurden erstmals erhalten und ihre Kristallstrukturen bestimmt. Sie kristallisieren monoklin, RG  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $Z = 4$ , mit  $a = 7,9796(9)$ ,  $b = 4,7645(8)$  und  $c = 10,843(3)$  Å,  $\beta = 104,12(1)^\circ$ ,  $V = 399,8(1)$  Å<sup>3</sup> ( $X = \text{Cl}$ ),  $a = 8,155(3)$ ,  $b = 4,765(2)$  und

$c = 11,286(4)$  Å,  $\beta = 104,21(3)^\circ$ ,  $V = 425,1(3)$  Å<sup>3</sup> ( $X = \text{Br}$ ) sowie  $a = 8,4370(9)$ ,  $b = 4,7652(5)$  und  $c = 11,996(2)$  Å,  $\beta = 103,178(9)^\circ$ ,  $V = 469,6(1)$  Å<sup>3</sup> ( $X = \text{I}$ ). In den Kristallstrukturen liegen eindimensional unendliche Schrauben  $YY'$  vor, mit alternierend  $Y = \text{Se}$  und  $Y' = \text{Te}$ . Die Umgebungen von Se und Te sind deutlich verschieden.

## CuSeTeCl, CuSeTeBr, and CuSeTeI: Compounds with ordered $\frac{1}{2}$ [SeTe] Screws

**Abstract.** The hitherto unknown copper(I) chalcogen halides CuSeTeCl, CuSeTeBr and CuSeTeI have been prepared and their crystal structures were determined. The compounds of general composition  $\text{CuSeTeX}$  crystallize in the monoclinic system, space group  $P2_1/n$  (No. 14),  $Z = 4$ ,  $a = 7.9796(9)$ ,  $b = 4.7645(8)$ ,  $c = 10.843(3)$  Å,  $\beta = 104.12(1)^\circ$ ,  $V = 399.8(1)$  Å<sup>3</sup> ( $X = \text{Cl}$ ),  $a = 8.155(3)$ ,  $b = 4.765(2)$ ,  $c = 11.286(4)$  Å,  $\beta = 104.21(3)^\circ$ ,  $V = 425.1(3)$  Å<sup>3</sup> ( $X = \text{Br}$ ) and  $a = 8.4370(9)$ ,

$b = 4.7652(5)$ ,  $c = 11.996(2)$  Å,  $\beta = 103.178(9)^\circ$ ,  $V = 469.6(1)$  Å<sup>3</sup> ( $X = \text{I}$ ). The crystal structures show infinite one-dimensional screws  $YY'$  of chalcogen atoms, with  $Y = \text{Se}$  and  $Y' = \text{Te}$  alternately. The coordinations of Se and Te in these compounds are quite different.

**Keywords:** Copper(I) selenium tellurium halides; chalcogen; crystal structure

### 1 Einleitung

Kupfer(I)-chalkogenhalogenide sind eine seit 1969 untersuchte Substanzklasse mit bisher neun bekannten ternären Verbindungen [1–3].

Gemeinsames Strukturmerkmal sind Fragmente aus Chalkogenatomen, wie sie ähnlich in den Elementen Selen [4, 5] und Tellur [6] sowie den Tellursubhalogeniden [7] vorliegen. So enthalten  $\text{CuTeX}$  [8–19],  $\text{CuTe}_2\text{X}$  [18–21] ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) und  $\text{CuSe}_2\text{Cl}$  [22] eindimensional unendliche, pseudovierzählige Te- bzw. Se-Schrauben, wogegen man bei  $\text{CuSe}_3\text{X}$  [23–26] ( $X = \text{Br, I}$ ) gewellte  $\text{Se}_6$ -Ringe findet.

Im Gegensatz zu den anderen Münzmetallen, von denen bislang lediglich Chalkogenidhalogenide [27–34], wie z. B.  $\text{Ag}_3\text{SI}$ ,  $\text{AuSeBr}$  oder  $\text{AuTe}_2\text{Cl}$ , bekannt sind, handelt es sich bei den Kupferverbindungen ausschließlich um Chalkogenhalogenide, d. h. den Chalkogen-

atomen ist die Oxidationsstufe  $\pm 0$  zuzuordnen [3]. Auffallend in diesem Zusammenhang ist jedoch die Tatsache, daß in dieser Verbindungsklasse die Abstände  $d(\text{Cu}-\text{Y})$  im Bereich von Cu–Y-Einfachbindungen ( $Y = \text{Se, Te}$ ) liegen.

### 2 Experimentelles

Die Kupfer(I)-selen-tellurhalogenide wurden aus den jeweiligen Kupfer(I)-halogeniden ( $\text{CuCl}$ : 99,995 + %,  $\text{CuBr}$  und  $\text{CuI}$ : 99,999%; alle Aldrich) sowie Selen (>99,999%, Johnson Matthey) und Tellur (99,999%, Heraeus) hergestellt.

Dazu wurden entsprechende Mengen  $\text{CuX}$ , Se und Te ( $\text{CuX}:\text{Se}:\text{Te} = 1:1:1$ ,  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) in evakuierten, zuvor ausgeheizten Quarzampullen 2 d bei 500 °C aufgeschmolzen, anschließend langsam auf 330 °C (Chlorid, Bromid) bzw. 300 °C (Iodid) abgekühlt und 1–2 Wochen (Chlorid, Bromid) bzw. 3 Monate (Iodid) getempert.

Es wurden silberne Schmelzreguli erhalten, deren Oberflächen mit zahlreichen Nadelbüscheln belegt waren. Auch auf den Ampullenwänden fanden sich silberne, metallisch glänzende Nadeln mit Wachstumsrichtung [010].

Aus diesen wurden die für die Röntgenstrukturanalyse verwendeten Einkristalle ausgewählt. Allgemein war vom Chlorid zum Iodid hin eine deutliche Abnahme von Kristallgröße, -bildungstendenz und -wachstumsgeschwindigkeit zu beobachten. Daher mußte das Iodid deutlich länger getempert werden, um ausreichend große Einkristalle zu erhalten.

Die mit den fein zerriebenen Schmelzreguli durchgeführten Pulverdiffraktometermessungen erfolgten in Transmissionsstellung mit einem linearen ortsempfindlichen Detektor ( $\text{CuK}\alpha_1$ , Ge-Monochromator, Fa. Stoe) unter Verwendung von Si als Eichsubstanz.

Mittels Differenzthermoanalyse (Heizrate  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , Fa. STA) wurden die Umwandlungstemperaturen (Onset-Werte) von  $\text{CuSeTeX}$  bestimmt.

### 3 Ergebnisse

Die aus den Pulverdiffraktometermessungen der drei Kupfer(I)-selenellurhalogenide erhaltenen Reflexe (jeweils bis zum drittstärksten beobachteten Reflex) sind in Tab. 1a–1c wiedergegeben, die Gitterkonstanten in Tab. 2. Aufgrund starker Textureffekte (für die Pulveraufnahmen wurden Flachbett-Probenräger verwendet) sind hier lediglich beobachtete Intensitäten  $I_o$  angegeben.

Daten zu den Kristallstrukturanalysen sind in Tab. 3 zusammengefaßt sowie in Tab. 4 und 5 die Lageparameter, Besetzungs- und Temperaturfaktoren.

**Tabelle 1a** Reflexliste von  $\text{CuSeTeCl}$  (Stoe PSD,  $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ )

h	k	l	$d_{\text{beob}}(\text{\AA})$	$d_{\text{ber}}(\text{\AA})$	$I_o$
-1	0	1	7,1183	7,1162	11,8
1	0	1	5,6135	5,6131	11,4
0	0	2	5,2609	5,2577	19,3
0	1	1	4,3403	4,3398	30,7
1	1	0	4,0600	4,0572	3,5
-1	1	1	3,9576	3,9590	3,3
2	0	0	3,8721	3,8692	5,1
1	1	1	3,6324	3,6324	15,6
-2	0	2	3,5544	3,5581	14,6
-1	1	2	3,4319	3,4313	24,9
-2	1	1	3,0424 <sup>a)</sup>	3,0443	100,0
1	1	2		3,0302	
2	1	0	3,0048	3,0036	45,1
1	0	3	2,9371	2,9351	1,3
-2	1	2	2,8492	2,8509	58,0
2	1	1	2,7538	2,7536	33,1
-3	0	1	2,6599	2,6599	50,4

<sup>a)</sup> Die Aufspaltung des Reflexpaares  $(-2\ 1\ 1)/(1\ 1\ 2)$  ist wegen der hohen Intensität im Pulverdiffraktogramm nicht aufzulösen.

**Tabelle 1b** Reflexliste von  $\text{CuSeTeBr}$  (Stoe PSD,  $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ )

h	k	l	$d_{\text{beob}}(\text{\AA})$	$d_{\text{ber}}(\text{\AA})$	$I_o$
-1	0	1	7,3315	7,3166	2,2
1	0	1	5,7627	5,7704	12,9
0	0	2	5,4641	5,4703	35,1
0	1	1	4,3687	4,3683	10,4
-1	1	1	3,9916	3,9926	8,7
1	1	1	3,6691 <sup>a)</sup>	3,6740	41,2
-1	0	3		3,6720	
-1	1	2	3,4885	3,4896	51,3
1	1	2	3,0856 <sup>a)</sup>	3,0887	100,0
-2	1	1		3,0852	
2	1	0	3,0425	3,0421	18,4
-2	1	2	2,9023	2,9016	96,0

<sup>a)</sup> Reflexpaaraufspaltung ist aufgrund der geringen d-Wert-Differenz nicht aufzulösen.

**Tabelle 1c** Reflexliste von  $\text{CuSeTeI}$  (Stoe PSD,  $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ )

h	k	l	$d_{\text{beob}}(\text{\AA})$	$d_{\text{ber}}(\text{\AA})$	$I_o$
-1	0	1	7,5802	7,5817	4,1
1	0	1	6,0932	6,0970	11,5
0	0	2	5,8382	5,8399	46,4
0	1	1	4,4151	4,4121	1,9
2	0	0	4,1056	4,1074	9,4
-1	1	1	4,0331	4,0345	30,4
-1	0	3	3,8760	3,8768	1,5
-2	0	2	3,7898	3,7909	13,9
1	1	1	3,7540	3,7545	77,9
0	1	2	3,6931	3,6920	2,0
-1	1	2	3,5646	3,5652	92,5
1	0	3	3,2407	3,2436	5,2
1	1	2	3,1989	3,1995	77,9
-2	1	1	3,1443	3,1444	52,5
2	1	0	3,1109	3,1112	9,3
2	0	2	3,0484	3,0485	9,1
-1	1	3	3,0077	3,0073	50,9
-2	1	2	2,9663	2,9666	100,0
0	0	4	2,9194	2,9199	26,5
2	1	1	2,8849	2,8850	72,2
-3	0	1	2,8124	2,8123	89,6

Die geringfügigen Abweichungen des Gesamtgehalts an Se bzw. Te von 1,0 sind nicht signifikant. Sie hängen u. a. davon ab, ob nach F- oder  $F^2$ -Werten verfeinert wird. Somit weisen die röntgenographischen Untersuchungen bei allen drei Verbindungen auf  $\text{CuSeTeX}$  hin.

Die Strukturbestimmungen wurden in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Gitterkonstanten der bisher in der Literatur beschriebenen Kupfer(I)-dichalkogenhalogenide in diese Elementarzelle transformiert, vgl. Tab. 2. Die Schmelzpunkte von  $\text{CuSeTeX}$  liegen bei  $381^\circ\text{C}$  ( $X = \text{Cl}$ ),  $386^\circ\text{C}$  ( $X = \text{Br}$ ) und  $363^\circ\text{C}$  ( $X = \text{I}$ ).

**Tabelle 2** Gitterkonstanten (Standardabweichungen) von CuY<sub>2</sub>X bzw. CuSeTeX (aus Pulverdaten)

Verbindung	a/Å	b/Å	c/Å	β/°	V <sub>EZ</sub> /Å <sup>3</sup>	Lit.
CuSe <sub>2</sub> Cl	7,683	4,625	10,589	104,45	364,4	nach [22]
<b>CuSeTeCl</b>	<b>7,9796(9)</b>	<b>4,7645(8)</b>	<b>10,843(3)</b>	<b>104,12(1)</b>	<b>399,8(1)</b>	<b>d. Arbeit</b>
CuTe <sub>2</sub> Cl	8,207	4,935	11,123	103,42	438,2	nach [20]
<b>CuSeTeBr</b>	<b>8,155(3)</b>	<b>4,765(2)</b>	<b>11,286(4)</b>	<b>104,21(2)</b>	<b>425,1(3)</b>	<b>d. Arbeit</b>
CuTe <sub>2</sub> Br	8,345	4,928	11,425	104,38	455,1	nach [21]
<b>CuSeTeI</b>	<b>8,4370(9)</b>	<b>4,7652(5)</b>	<b>11,996(2)</b>	<b>103,178(9)</b>	<b>469,6(1)</b>	<b>d. Arbeit</b>
CuTe <sub>2</sub> I	8,665	4,914	12,029	104,54	495,8	nach [21]

**Tabelle 3** Röntgenographische Daten (Standardabweichungen) zu den Kristallstrukturanalysen von CuSeTeX [36]

Verbindung	CuSeTeCl	CuSeTeBr	CuSeTeI
Molmasse (a. u.)	305,559	350,010	397,006
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0,44×0,09×0,09	0,28×0,06×0,03	0,37×0,02×0,02
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14), Z = 4		
Gitterkonstanten (Å)	a = 7,9796(9)	a = 8,155(3)	a = 8,4370(9)
aus Pulverdaten	b = 4,7645(8)	b = 4,765(2)	b = 4,7652(5)
	c = 10,843(3)	c = 11,286(4)	c = 11,996(2)
	β = 104,12(1)°	β = 104,21(2)°	β = 103,178(9)°
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	V = 399,8(1)	V = 425,1(3)	V = 469,6(1)
d <sub>10</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	5,077	5,468	5,615
lin. Absorptionskoeffizient μ <sub>MoKα</sub> (cm <sup>-1</sup> )	221,40	295,90	248,56
Diffraktometer	CAD4, Graphit-Monochromator, MoKα, Szintillationszähler		
Scanart	ω-Scan		
Meßtemperatur (°C)	25		
Meßbereich (°)	2 ≤ 2θ ≤ 60		
Datenbereich	0 ≤ h ≤ 11	0 ≤ h ≤ 11	0 ≤ h ≤ 11
	0 ≤ k ≤ 6	0 ≤ k ≤ 6	0 ≤ k ≤ 6
	-15 ≤ l ≤ 14	-15 ≤ l ≤ 15	-16 ≤ l ≤ 16
gem. Reflexe, R <sub>int</sub>	1242, 0,031	1323, 0,027	1442, 0,040
davon symmetrieunabhängig	1168	1246	1358
davon berücksichtigt	1168	1246	1358
Zahl der verfeinerten Parameter	40	39	40
R(I > 2σ(I)), R(alle)	0,0266, 0,0362	0,0444, 0,0909	0,0367, 0,0553
wR2(I > 2σ(I)), wR2(alle)	0,0608, 0,0632	0,0870, 0,0944	0,0909, 0,0975
GooF	1,020	0,935	1,034
Extinktionskoeffizient	0,0033(5)	—	0,0011(4)
Restelektronendichte Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	-0,933	-1,679	-1,619
Δρ <sub>max</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	1,404	1,672	1,976
Strukturlösung	NRCVAX [37]		
Verfeinerung	SHELXL-93 [38], volle Matrix, F <sup>2</sup>		
Definition der R-Werte: <sup>a)</sup>			
w = 1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (a · P) <sup>2</sup> ]			
mit P = [max(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> , 0) + 2 · F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ]/3			
und a =	0,0371	0,0479	0,0609

$$^a) \text{ Definition der R-Werte: } R = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}, \text{ wR2} = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum [w(F_o^2)]^2}}, \text{ GooF} = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{n - p}}$$

#### 4 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

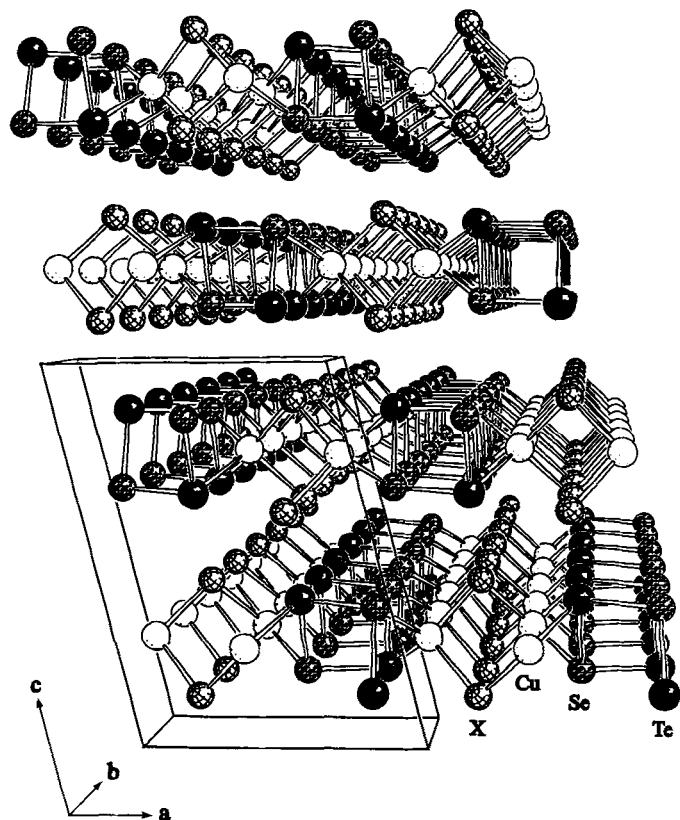
Wesentliche Strukturmerkmale der Kupfer(I)-dichalkogenhalogenide CuY<sub>2</sub>X sind die pseudovierzähligen, ein-dimensional unendlichen Chalkogenschrauben in [010]-Richtung. Diese sind über Cu—X—Cu-Einheiten so ver-

knüpft, daß sich eine schichtförmige Anordnung parallel zur (001)-Ebene ergibt (s. Abb. 1). Bei den isotypen Verbindungen CuSeTeX liegen Schrauben 2<sub>1</sub> vor.

Tab. 6 gibt die Abstände und Bindungswinkel zusammen mit denen von elementarem Selen und Tellur an. Alle Abstände d(Cu—X) bzw. d(Cu—Y) liegen im Be-

**Tabelle 4** Ortsparameter und isotrope Temperaturfaktoren  $U_{eq}(\text{\AA}^2)$  für  $\text{CuSeTeX}$ 

Atom	x	y	z	Besetzungs- faktor	$U_{eq}$
<b>CuSeTeCl:</b>					
Cu	0,4259(1)	0,1351(2)	0,2514(1)	1,0	0,029(1)
Cl	0,7027(2)	0,1275(3)	0,6136(1)	1,0	0,024(1)
Se(1)	0,4281(1)	0,2187(1)	0,8518(1)	0,829(7)	0,022(1)
Te(1)	0,4281(1)	0,2187(1)	0,8518(1)	0,171(7)	0,022(1)
Te(2)	0,8585(1)	0,0037(1)	0,1383(1)	0,851(8)	0,021(1)
Se(2)	0,8585(1)	0,0037(1)	0,1383(1)	0,149(8)	0,021(1)
<b>CuSeTeBr:</b>					
Cu	0,4330(2)	0,1331(3)	0,2501(1)	1,0	0,034(1)
Br	0,7014(1)	0,1274(3)	0,6088(1)	1,0	0,029(1)
Se(1)	0,4250(1)	0,2197(2)	0,8491(1)	0,83(1)	0,029(1)
Te(1)	0,4250(1)	0,2197(2)	0,8491(1)	0,17(1)	0,029(1)
Te(2)	0,8570(1)	0,0036(2)	0,1431(1)	0,88(1)	0,026(1)
Se(2)	0,8570(1)	0,0036(2)	0,1431(1)	0,12(1)	0,026(1)
<b>CuSeTeI:</b>					
Cu	0,4415(1)	0,1223(3)	0,2498(1)	1,0	0,032(1)
I	0,7048(1)	0,1341(1)	0,6044(1)	1,0	0,026(1)
Se(1)	0,4164(1)	0,2282(2)	0,8427(1)	0,913(8)	0,027(1)
Te(1)	0,4164(1)	0,2282(2)	0,8427(1)	0,087(8)	0,027(1)
Te(2)	0,8568(1)	-0,0009(1)	0,1494(1)	0,86(1)	0,025(1)
Se(2)	0,8568(1)	-0,0009(1)	0,1494(1)	0,14(1)	0,025(1)

**Abb. 1** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{CuSeTeX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [39], Blick entlang  $b$ **Tabelle 5** Anisotrope Temperaturfaktoren  $U_{ij}(\text{\AA}^2)$  für  $\text{CuSeTeX}$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>CuSeTeCl:</b>						
Cu	0,021(1)	0,028(1)	0,038(1)	0,003(1)	0,008(1)	-0,001(1)
Cl	0,022(1)	0,028(1)	0,022(1)	0,002(1)	0,004(1)	-0,005(1)
Se(1)	0,019(1)	0,023(1)	0,026(1)	0,004(1)	0,007(1)	0,000(1)
Te(1)	0,019(1)	0,023(1)	0,026(1)	0,004(1)	0,007(1)	0,000(1)
Te(2)	0,019(1)	0,020(1)	0,023(1)	0,000(1)	0,006(1)	-0,001(1)
Se(2)	0,019(1)	0,020(1)	0,023(1)	0,000(1)	0,006(1)	-0,001(1)
<b>CuSeTeBr:</b>						
Cu	0,024(1)	0,037(1)	0,043(1)	0,001(1)	0,009(1)	-0,001(1)
Br	0,024(1)	0,037(1)	0,027(1)	0,000(1)	0,006(1)	-0,005(1)
Se(1)	0,022(1)	0,031(1)	0,034(1)	0,003(1)	0,010(1)	-0,001(1)
Te(1)	0,022(1)	0,031(1)	0,034(1)	0,003(1)	0,010(1)	-0,001(1)
Te(2)	0,022(1)	0,028(1)	0,030(1)	0,000(1)	0,008(1)	-0,001(1)
Se(2)	0,022(1)	0,028(1)	0,030(1)	0,000(1)	0,008(1)	-0,001(1)
<b>CuSeTeI:</b>						
Cu	0,024(1)	0,031(1)	0,040(1)	0,002(1)	0,006(1)	0,000(1)
I	0,023(1)	0,030(1)	0,025(1)	0,001(1)	0,004(1)	-0,003(1)
Se(1)	0,022(1)	0,027(1)	0,033(1)	0,002(1)	0,008(1)	-0,002(1)
Te(1)	0,022(1)	0,027(1)	0,033(1)	0,002(1)	0,008(1)	-0,002(1)
Te(2)	0,021(1)	0,023(1)	0,030(1)	0,000(1)	0,006(1)	-0,001(1)
Se(2)	0,021(1)	0,023(1)	0,030(1)	0,000(1)	0,006(1)	-0,001(1)

reich, wie sie in den entsprechenden binären Kupfer(I)-halogeniden bzw. -chalkogeniden beobachtet werden, was angesichts der formalen Nullwertigkeit der Chalkogenatome (s. o.) ungewöhnlich ist.

Von den beiden kristallographisch unterschiedlichen Chalkogenpositionen besetzt Se bevorzugt diejenige, aus der der kürzere Abstand  $d(\text{Cu}-\text{Se})$  resultiert. Dagegen kommt Te überwiegend diejenige kristallographische Lage zu, von der die Entfernung  $d(\text{Te}-\text{X})$  zu den benachbarten Schichten minimal ist, vgl. Abb. 1, 2 und Tab. 6. Diese Abstände  $d(\text{Te}-\text{X})$  sind deutlich kürzer als die Summe der zugehörigen van der Waals-Radien, über die Art der  $\text{Te}-\text{X}$ -Wechselwirkungen kann hier jedoch keine Aussage gemacht werden. Die Umgebung der Chalkogenatome ist in Abb. 2 dargestellt.

Auffallend ist auch die signifikante Abnahme der relativen Längenänderung  $\delta_c$  der  $c$ -Achse ( $\delta_c = [c(\text{CuTe}_2\text{X}) - c(\text{CuSeTeX})]/c(\text{CuTe}_2\text{X})$ ) in der Reihe von  $\text{CuTe}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CuSeTeCl}$  über  $\text{CuTe}_2\text{Br} \rightarrow \text{CuSeTeBr}$  zu  $\text{CuTe}_2\text{I} \rightarrow \text{CuSeTeI}$  (vgl. Tab. 2). In  $c$ -Richtung nimmt die Flexibilität der Struktur also mit größer werdendem Radius von  $\text{X}^-$  deutlich ab. Daneben ändert sich bei Variation von  $\text{X}^-$  und gleichbleibender SeTe-Schraube die Länge von  $b$  praktisch nicht. In  $\text{CuSeTeX}$  liegen entlang  $[010]$  über  $\text{X}^-$  eckenverknüpfte Tetraeder  $[\text{CuSeTeX}_{2/2}]$  vor. Sowohl mit größer werdendem  $\text{X}^-$  als auch bei Substitution von Te durch Se in den Chalkogenschrauben

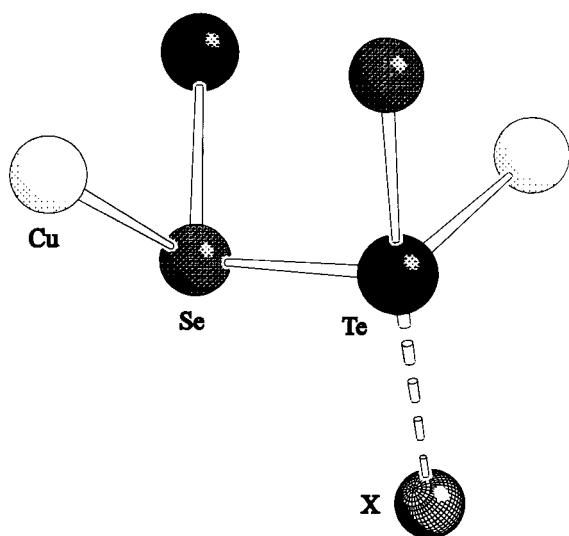
**Tabelle 6** Ausgewählte Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) in CuSeTeX (Standardabweichungen); Vergleich mit Se und Te

	CuSeTeCl	CuSeTeBr	CuSeTeI	Se[4]	Te[6]
Cu—Se(1)	2,467(1)	2,461(2)	2,463(2)		
Cu—Te(2)	2,544(1)	2,548(2)	2,578(1)		
Cu—X	2,320(1)	2,436(2)	2,606(1)		
	2,344(1)	2,477(2)	2,657(1)		
Te(2) ··· X	3,203(1)	3,295(2)	3,441(1)		
Se(1)—Te(2)	2,546(1)	2,555(1)	2,568(1)	Se—Se	2,373(5)
	2,606(1)	2,612(2)	2,605(1)	Te—Te	2,835(2)
Se(1) ··· Se(1)	3,767(1)	3,928(2)	4,305	Se ··· Se	3,436
Te(2) ··· Te(2)	4,172	4,424	4,757	Te ··· Te	3,495(3)
Se(1) ··· Te(2)	4,158	4,329	4,722		
Se(1)—Te(2)—Se(1)	99,95(2)	100,12(4)	99,79(3)	Se—Se—Se	103,1(2)
Te(2)—Se(1)—Te(2)	104,47(2)	104,17(4)	104,51(3)	Te—Te—Te	103,2(1)

··· kürzeste Abstände zwischen den einzelnen Schichten (vgl. Abb. 1)

**Tabelle 7** Verkipfung  $\tau$  der Kanten der eckenverknüpften Tetraeder  $[\text{CuY}_2\text{X}_{2/2}]$  bzw.  $[\text{CuSeTeX}_{2/2}]$  gegeneinander (Winkel X—X—X (°)) sowie Torsionswinkel (°) in den Schrauben Cu—X

Verbindung	$\tau$	Winkel zwischen (Cu—X—Cu)- und (X—Cu—X)-Ebene	Winkel zwischen (X—Cu—X)- und (Cu—X—Cu)-Ebene	Lit.
CuSe <sub>2</sub> Cl	76,4	53,0	54,2	nach [22]
<b>CuSeTeCl</b>	<b>79,4</b>	<b>50,6</b>	<b>57,7</b>	<b>d. Arbeit</b>
CuTe <sub>2</sub> Cl	81,9	55,9	55,1	nach [20]
<b>CuSeTeBr</b>	<b>75,3</b>	<b>49,3</b>	<b>54,2</b>	<b>d. Arbeit</b>
CuTe <sub>2</sub> Br	78,1	53,9	52,8	nach [21]
<b>CuSeTeI</b>	<b>70,0</b>	<b>47,7</b>	<b>49,8</b>	<b>d. Arbeit</b>
CuTe <sub>2</sub> I	72,9	51,7	48,5	nach [21]

**Abb. 2** Umgebung von Se und Te in CuSeTeX

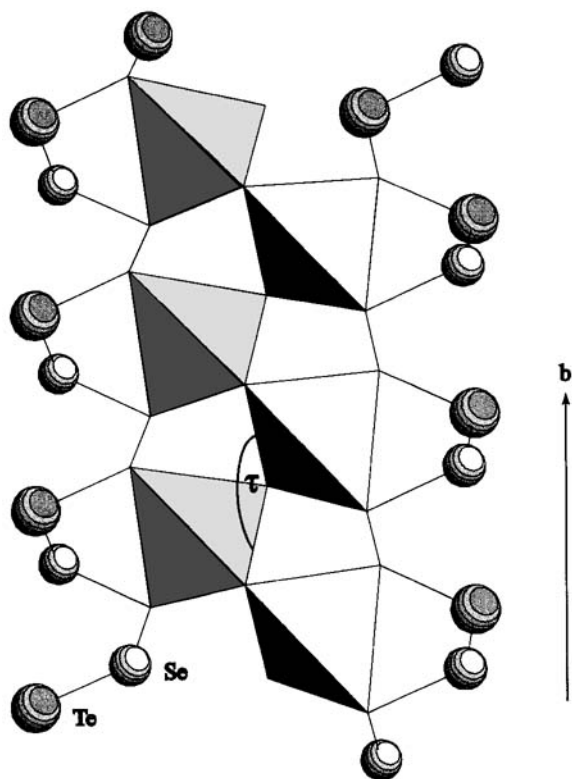
nimmt der Winkel X—X—X und damit die Verkipfung der entsprechenden Tetraederkanten gegeneinander ab (s. Tab. 7 und Abb. 3), ebenso verringern

sich die Torsionswinkel in den Cu—X-Schrauben, welche die Chalkogenschrauben entlang [100] miteinander verknüpfen (s. Tab. 7). Dagegen bleibt die Chalkogenteilstruktur bei Variation des Halogenids praktisch unverändert, wie Tab. 6 und die Torsionswinkel in den Y—Y- und Cu—Y—Y-Schrauben zeigen.

Als Fazit läßt sich hier also feststellen, daß die Struktur der Kupfer(I)-dichalkogenhalogenide im Kupferhalogenidteil relativ flexibel ist, während sich der Chalkogenteil als vergleichsweise starr erweist. Es stellt sich die Frage, ob die Chalkogenschrauben in diesen Verbindungen tatsächlich als isolierte Elementfragmente angesehen werden können (vgl. [21]).

Über unsere Untersuchungen an der homologen Reihe CuSTeX (X = Cl, Br, I), bei der uns erstmals die Synthese und Einkristallstrukturanalyse schwefelhaltiger Kupfer(I)-chalkogenhalogenide gelungen ist [35], werden wir demnächst berichten.

Wir danken Herrn *Prof. Dr. H. J. Deiseroth* für seine großzügige Unterstützung.



**Abb. 3** Kette eckenverknüpfter Tetraeder  $[\text{CuSeTeX}_{2,2}]$  parallel  $[010]$  in  $\text{CuSeTeX}$ ;  $\tau$ : Verkippung der aus den X-Atomen gebildeten Tetraederkanten gegeneinander (Winkel X—X—X)

### Literatur

- [1] *J. Fenner, A. Rabenau, G. Trageser*, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **23** (1980) 329
- [2] *A. Rabenau, H. Rau*, Inorg. Synth. **14** (1973) 160
- [3] *A. Rabenau, H. Rau, G. Rosenstein*, Z. anorg. allg. Chem. **374** (1970) 43
- [4] *P. Cherin, P. Unger*, Inorg. Chem. **6** (1967) 1589
- [5] *Y. Miamoto*, Japan. J. Appl. Phys. **19** (1980) 1813
- [6] *P. Cherin, P. Unger*, Acta Crystallogr. **23** (1967) 670
- [7] *R. Kniep, D. Mootz, A. Rabenau*, Z. anorg. allg. Chem. **422** (1976) 17
- [8] *R. Bachmann, K. D. Kreuer, A. Rabenau, H. Schulz*, Acta Crystallogr. **B38** (1982) 2361
- [9] *P. M. Carkner, H. M. Haendler*, J. Solid State Chem. **18** (1976) 183
- [10] *J. Fenner, H. Schulz*, Acta Crystallogr. **B35** (1979) 307
- [11] *J. Fenner, A. Rabenau*, Z. anorg. allg. Chem. **426** (1976) 7
- [12] *W. Milius*, Z. anorg. allg. Chem. **586** (1990) 175
- [13] *A. Rabenau*, Rost Krist. **13** (1979) 296
- [14] *U. v. Alpen, J. Fenner, B. Predel, A. Rabenau, G. Schluckebier*, Z. anorg. allg. Chem. **438** (1978) 5
- [15] *U. v. Alpen, J. Fenner, J. D. Marcoll, A. Rabenau*, Electrochim. Acta **22** (1977) 801
- [16] *T. Sakuma, T. Kaneko, H. Takahashi, K. Honma*, J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 748
- [17] *T. Sakuma, T. Kaneko*, J. Phys. Soc. Jpn. **60** (1991) 3188
- [18] *R. B. Beeken, J. E. Dean, W. L. Jetzer, D. S. Lee, T. Sakuma*, Solid State Ionics **58** (1992) 189
- [19] *T. Sakuma, T. Kaneko, H. Takahashi, K. Honma*, J. Phys. Soc. Jpn. **60** (1991) 1136
- [20] *J. Fenner*, Acta Crystallogr. **B32** (1976) 3084
- [21] *W. Milius*, Z. Naturforsch. **44b** (1989) 990
- [22] *W. Milius, A. Rabenau*, Z. Naturforsch. **43b** (1988) 243
- [23] *H. M. Haendler, P. M. Carkner*, J. Solid State Chem. **29** (1979) 35
- [24] *W. Milius, A. Rabenau*, Mater. Res. Bull. **23** (1988) 613
- [25] *W. Milius, A. Rabenau*, Mater. Res. Bull. **22** (1987) 1493
- [26] *T. Sakuma, T. Kaneko, T. Kurita, H. Takahashi*, J. Phys. Soc. Jpn. **60** (1991) 1608
- [27] *B. Reuter, K. Hardel*, Z. anorg. allg. Chem. **340** (1965) 158, 168
- [28] *B. Reuter, K. Hardel*, Angew. Chem. **72** (1960) 138
- [29] *E. Perenthaler, H. Schulz, H. U. Beyeler*, Acta Crystallogr. **B37** (1981) 1017
- [30] *R. Blachnik, H. A. Dreisbach*, J. Solid State Chem. **60** (1985) 115
- [31] *D. Mootz, A. Rabenau, H. Wunderlich, G. Rosenstein*, J. Solid State Chem. **6** (1973) 583
- [32] *J. Fenner, D. Mootz*, J. Solid State Chem. **24** (1978) 367
- [33] *H. M. Haendler, D. Mootz, A. Rabenau, G. Rosenstein*, J. Solid State Chem. **10** (1974) 175
- [34] *A. Rabenau, H. Rau, G. Rosenstein*, Angew. Chem. **81** (1969) 148
- [35] *S. Zimmerer*, geplante Dissertation, Universität Stuttgart 1995
- [36] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58771, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [37] *E. J. Gabe, Y. Le Page, J. P. Charland, F. L. Lee, P. S. White*, J. Appl. Crystallogr. **22** (1989) 384
- [38] *G. M. Sheldrick*, SHELXL-93, Programm zur Kristallstruktur-Verfeinerung, Universität Göttingen 1993
- [39] *E. Keller*, SCHAKAL 92, Universität Freiburg 1992

Anschr. d. Verf.:

Dr. A. Pfitzner, Dipl.-Chem. S. Zimmerer  
 Fachbereich 8 – AC II  
 Universität-GH  
 D-57068 Siegen