

CuSeTeCl, CuSeTeBr und CuSeTeI: Verbindungen mit geordneten ^1[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 unbekannten Kupfer(I)-chalcogenhalogenide CuSeTeCl, CuSeTeBr und CuSeTeI wurden erstmals erhalten und ihre Kristallstrukturen bestimmt. Sie kristallisieren monoklin, RG P2₁/n (Nr. 14), Z = 4, mit a = 7,9796(9), b = 4,7645(8) und c = 10,843(3) Å, β = 104,12(1)°, V = 399,8(1) Å³ (X = Cl), a = 8,155(3), b = 4,765(2) und

c = 11,286(4) Å, β = 104,21(3)°, V = 425,1(3) Å³ (X = Br) sowie a = 8,4370(9), b = 4,7652(5) und c = 11,996(2) Å, β = 103,178(9)°, V = 469,6(1) Å³ (X = I). In den Kristallstrukturen liegen eindimensional unendliche Schrauben YY' vor, mit alternierend Y = Se und Y' = Te. Die Umgebungen von Se und Te sind deutlich verschieden.

CuSeTeCl, CuSeTeBr, and CuSeTeI: Compounds with ordered ^1[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 CuSeTeX crystallize in the monoclinic system, space group P2₁/n (No. 14), Z = 4, a = 7.9796(9), b = 4.7645(8), c = 10.843(3) Å, β = 104.12(1)°, V = 399.8(1) Å³ (X = Cl), a = 8.155(3), b = 4.765(2), c = 11.286(4) Å, β = 104.21(3)°, V = 425.1(3) Å³ (X = Br) and a = 8.4370(9),

b = 4.7652(5), c = 11.996(2) Å, β = 103.178(9)°, V = 469.6(1) Å³ (X = I). The crystal structures show infinite one-dimensional screws YY' of chalcogen atoms, with Y = Se and Y' = 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)-chalcogenhalogenide 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 CuTeX [8–19], CuTe₂X [18–21] (X = Cl, Br, I) und CuSe₂Cl [22] eindimensional unendliche, pseudovierzählige Te- bzw. Se-Schrauben, wogegen man bei CuSe₃X [23–26] (X = Br, I) gewellte Se₆-Ringe findet.

Im Gegensatz zu den anderen Münzmetallen, von denen bislang lediglich Chalkogenidhalogenide [27–34], wie z. B. Ag₃SI, AuSeBr oder AuTe₂Cl, bekannt sind, handelt es sich bei den Kupferverbindungen ausschließlich um Chalkogenhalogenide, d. h. den Chalkogen-

atomen ist die Oxidationsstufe ±0 zuzuordnen [3]. Auffallend in diesem Zusammenhang ist jedoch die Tatsache, daß in dieser Verbindungsklasse die Abstände d(Cu—Y) im Bereich von Cu—Y-Einfachbindungen (Y = Se, Te) liegen.

2 Experimentelles

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

Dazu wurden entsprechende Mengen CuX, Se und Te (CuX:Se:Te = 1:1:1, X = 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 Transmissionssstellung mit einem linearen ortsempfindlichen Detektor (CuK α_1 , Ge-Monochromator, Fa. Stoe) unter Verwendung von Si als Eichsubstanz.

Mittels Differenzthermoanalyse (Heizrate 5 °C/min, Fa. STA) wurden die Umwandlungstemperaturen (Onset-Werte) von CuSeTeX bestimmt.

3 Ergebnisse

Die aus den Pulverdiffraktometermessungen der drei Kupfer(I)-selentellurhalogenide 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-Probenträger 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 CuSeTeCl (Stoe PSD, CuK α_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 ^{a)}	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

^{a)} Die Aufspaltung des Reflexpaars (-2 1 1)/(1 1 2) ist wegen der hohen Intensität im Pulverdiffraktogramm nicht aufzulösen.

Tabelle 1b Reflexliste von CuSeTeBr (Stoe PSD, CuK α_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 ^{a)}	3,6740	41,2
-1	0	3		3,6720	
-1	1	2	3,4885	3,4896	51,3
1	1	2	3,0856 ^{a)}	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

^{a)} Reflexpaaraufspaltung ist aufgrund der geringen d-Wert-Differenz nicht aufzulösen.

Tabelle 1c Reflexliste von CuSeTeI (Stoe PSD, CuK α_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 F²-Werten verfeinert wird. Somit weisen die röntgenographischen Untersuchungen bei allen drei Verbindungen auf CuSeTeX hin.

Die Strukturbestimmungen wurden in der Raumgruppe P2₁/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 CuSeTeX liegen bei 381 °C (X = Cl), 386 °C (X = Br) und 363 °C (X = I).

Tabelle 2 Gitterkonstanten (Standardabweichungen) von CuY₂X bzw. CuSeTeX (aus Pulverdaten)

Verbindung	a/Å	b/Å	c/Å	β/°	V _{EZ} /Å ³	Lit.
CuSe ₂ Cl	7,683	4,625	10,589	104,45	364,4	nach [22]
CuSeTeCl	7,9796(9)	4,7645(8)	10,843(3)	104,12(1)	399,8(1)	d. Arbeit
CuTe ₂ Cl	8,207	4,935	11,123	103,42	438,2	nach [20]
CuSeTeBr	8,155(3)	4,765(2)	11,286(4)	104,21(2)	425,1(3)	d. Arbeit
CuTe ₂ Br	8,345	4,928	11,425	104,38	455,1	nach [21]
CuSeTeI	8,4370(9)	4,7652(5)	11,996(2)	103,178(9)	469,6(1)	d. Arbeit
CuTe ₂ 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	CuSeTeX	CuSeTeX
Molmasse (a. u.)	305,559	350,010	397,006
Kristallgröße (mm ³)	0,44×0,09×0,09	0,28×0,06×0,03	0,37×0,02×0,02
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /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 ³)	V = 399,8(1)	V = 425,1(3)	V = 469,6(1)
d _{ro} (g cm ⁻³)	5,077	5,468	5,615
lin. Absorptionskoeffizient μ _{MoKα} (cm ⁻¹)	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 _{int}	1242, 0,031	1323, 0,027	1442, 0,040
davon symmetrieeunabhängig	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 _{min} (e Å ⁻³)	-0,933	-1,679	-1,619
Δρ _{max} (e Å ⁻³)	1,404	1,672	1,976
Strukturlösung	NRCVAX [37]		
Verfeinerung	SHELXL-93 [38], volle Matrix, F ²		
Definition der R-Werte: ^{a)}			
w = 1/[σ ² (F _o ²) + (a · P) ²]			
mit P = [max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²]/3			
und a =	0,0371	0,0479	0,0609

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

4 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

Wesentliche Strukturmerkmale der Kupfer(I)-dichalkogenhalogenide CuY₂X sind die pseudovierzähligen, eindimensional 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 2₁ 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 CuSeTeX

Atom	x	y	z	Besetzungs-faktor	U_{eq}
CuSeTeX:					
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)
CuSeTeX:					
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)
CuSeTeX:					
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)

Tabelle 5 Anisotrope Temperaturfaktoren $U_{ij}(\text{\AA}^2)$ für CuSeTeX

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
CuSeTeX:						
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)
CuSeTeX:						
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)
CuSeTeX:						
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)

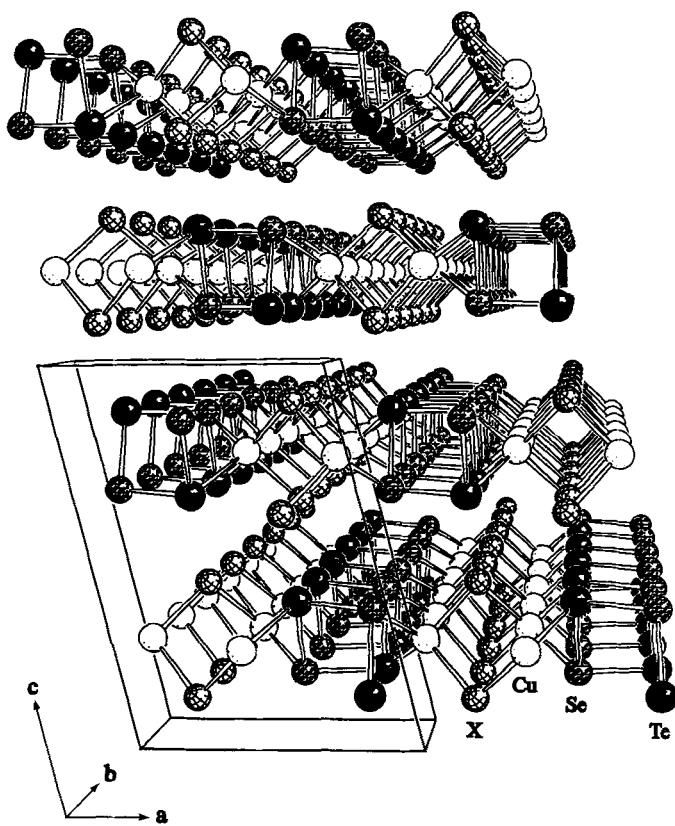


Abb. 1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CuSeTeX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [39], Blick entlang b

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 $d(\text{Cu—Se})$ resultiert. Dagegen kommt Te überwiegend diejenige kristallographische Lage zu, von der die Entfernung $d(\text{Te—X})$ zu den benachbarten Schichten minimal ist, vgl. Abb. 1, 2 und Tab. 6. Diese Abstände $d(\text{Te—X})$ sind deutlich kürzer als die Summe der zugehörigen van der Waals-Radien, über die Art der Te—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 δ_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 $\text{CuTe}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CuSeTeX} \rightarrow \text{CuTe}_2\text{Br} \rightarrow \text{CuSeTeX} \rightarrow \text{CuTe}_2\text{I} \rightarrow \text{CuSeTeX}$ (vgl. Tab. 2). In c-Richtung nimmt die Flexibilität der Struktur also mit größer werdendem Radius von X^- deutlich ab. Daneben ändert sich bei Variation von X^- und gleichbleibender SeTe-Schraube die Länge von b praktisch nicht. In CuSeTeX liegen entlang [010] über X^- eckenverknüpfte Tetraeder $[\text{CuSeTeX}_{2/2}]$ vor. Sowohl mit größer werdendem X^- als auch bei Substitution von Te durch Se in den Chalkogenschrauben

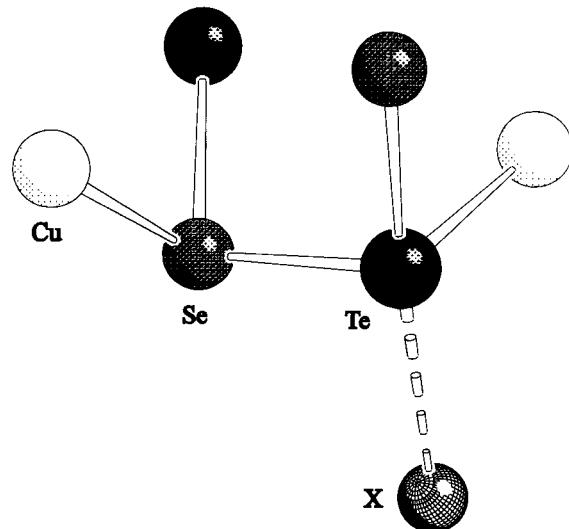
Tabelle 6 Ausgewählte Abstände (\AA) und Bindungswinkel ($^\circ$) in CuSeTeX (Standardabweichungen); Vergleich mit Se und Te

	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 Verkippung τ der Kanten der eckenverknüpften Tetraeder $[\text{CuY}_2\text{X}_{2/2}]$ bzw. $[\text{CuSeTeX}_{2/2}]$ gegeneinander (Winkel X—X—X ($^\circ$)) sowie Torsionswinkel ($^\circ$) in den Schrauben Cu—X

Verbindung	τ	Winkel zwischen (Cu—X—Cu)- und (X—Cu—X)-Ebene	Winkel zwischen (X—Cu—X)- und (Cu—X—Cu)-Ebene	Lit.
CuSe_2Cl	76,4	53,0	54,2	nach [22]
CuSeTeCl	79,4	50,6	57,7	d. Arbeit
CuTe_2Cl	81,9	55,9	55,1	nach [20]
CuSeTeBr	75,3	49,3	54,2	d. Arbeit
CuTe_2Br	78,1	53,9	52,8	nach [21]
CuSeTeI	70,0	47,7	49,8	d. Arbeit
CuTe_2I	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.

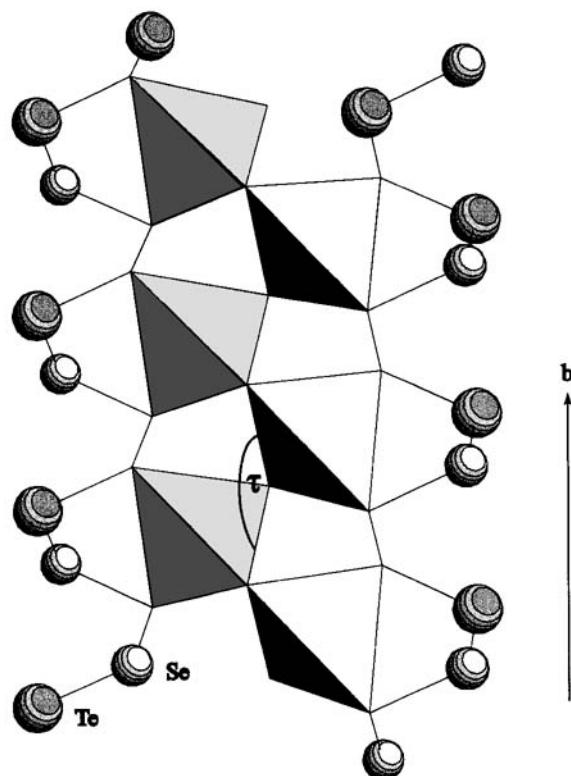


Abb. 3 Kette eckenverknüpfter Tetraeder $[\text{CuSeTeX}_{2/2}]$ parallel $[010]$ in CuSeTeX ; τ : Verkipfung der aus den X-Atomen gebildeten Tetraederkanten gegeneinander (Winkel X—X—X)

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. Schluckeier, 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