

**CuClS<sub>0.94</sub>Te<sub>1.06</sub> und CuBrS<sub>0.92</sub>Te<sub>1.08</sub>, zwei neue Kupfer(I)-chalkogenhalogenide mit neutralen  ${}^1_{\infty}[\text{STe}]$ -Schrauben**

A. Pfitzner\* und S. Zimmerer

Siegen, Anorganische Chemie II der Universität-GH

Bei der Redaktion eingegangen am 22. September 1995.

**Inhaltsübersicht.** Mit CuClS<sub>0.94</sub>Te<sub>1.06</sub> und CuBrS<sub>0.92</sub>Te<sub>1.08</sub> wurden zwei neue, isotype Verbindungen der Zusammensetzung CuXYY' (X = Halogenid, Y, Y' = Chalkogen) mit gemischtem Chalkogenteilgitter erhalten. Sie kristallisieren monoklin, RG P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14) mit a = 7,878(2), b = 4,727(1) und c = 10,759(2) Å, β = 103,97(2)°, V = 388,8(2) Å<sup>3</sup> (CuClS<sub>0.94</sub>Te<sub>1.06</sub>) bzw. a = 8,043(3), b = 4,746(2) und c = 11,240(4) Å,

β = 103,46(3)°, V = 417,3(3) Å<sup>3</sup> (CuBrS<sub>0.92</sub>Te<sub>1.08</sub>), jeweils mit Z = 4. Strukturbestimmendes Merkmal sind die geordneten  ${}^1_{\infty}[\text{STe}^{\pm 0}]$ -Schrauben. Kristallchemisch sind die Schwefel- und Telluratome deutlich unterschiedlich. Die Schmelzpunkte liegen bei 341 °C (CuClS<sub>0.94</sub>Te<sub>1.06</sub>) bzw. 336 °C (CuBrS<sub>0.92</sub>Te<sub>1.08</sub>). Die Strukturen von CuXYY' (X = Cl, Br, I; Y, Y' = S, Se, Te) werden verglichen und diskutiert.

**CuClS<sub>0.94</sub>Te<sub>1.06</sub> and CuBrS<sub>0.92</sub>Te<sub>1.08</sub>, Two New Copper(I) Chalcogen Halides Containing Neutral  ${}^1_{\infty}[\text{STe}]$  Screws**

**Abstract.** CuClS<sub>0.94</sub>Te<sub>1.06</sub> and CuBrS<sub>0.92</sub>Te<sub>1.08</sub> are two new, isotypic compounds of general composition CuXYY' (X = halide, Y, Y' = chalcogen) with a mixed chalcogen substructure. They crystallize in the monoclinic system, space group P2<sub>1</sub>/n (No. 14), a = 7.878(2), b = 4.727(1), c = 10.759(2) Å, β = 103.97(2)°, V = 388.8(2) Å<sup>3</sup> (CuClS<sub>0.94</sub>Te<sub>1.06</sub>) and a = 8.043(3), b = 4.746(2), c = 11.240(4) Å, β = 103.46(3)°, V = 417.3(3) Å<sup>3</sup> (CuBrS<sub>0.92</sub>Te<sub>1.08</sub>), both with Z = 4. The crystal structures are dominated by ordered  ${}^1_{\infty}[\text{STe}^{\pm 0}]$ -screws. From a

crystal chemical point of view the sulfur and tellurium atoms are significantly different. The melting points are 341 °C (CuClS<sub>0.94</sub>Te<sub>1.06</sub>) and 336 °C (CuBrS<sub>0.92</sub>Te<sub>1.08</sub>). The compounds CuXYY' (X = Cl, Br, I; Y, Y' = S, Se, Te) are compared and discussed.

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

**1 Einleitung**

Die Verbindungsklasse der Kupferchalkogenhalogenide zeichnet sich durch den in der Regel polymeren, schraubenförmigen Aufbau („Chalkogenschrauben“) der formal neutralen Chalkogenfragmente aus (z. B. CuClTe, CuBrTe<sub>2</sub> [1–4]). Ausnahmen sind lediglich CuBrSe<sub>3</sub> und CuISe<sub>3</sub>, in denen Selen in Form sesselförmiger Sechsringe vorliegt [5, 6]. Wir konnten kürzlich anhand von CuXSeTe (X = Cl, Br, I) [7] zeigen, daß darin Selen und Tellur die Chalkogenschrauben nicht in statistischer, sondern in geordneter Form aufbauen. Mit AgTeI ist seit kurzem auch ein Silberchalkogeniodid mit einer neutralen Tellurschraube bekannt [8].

Aufgrund der relativ großen Zahl von Verbindungen mit den schweren Chalkogenen stellt sich die Frage, ob es prinzipiell nicht möglich ist, auch formal neutrale Schwe-

felfragmente in Form ihrer Kupfer(I)-halogenidverbindungen zu erhalten. Ein erster Schritt in diese Richtung ist mit der Herstellung und Charakterisierung von CuClS<sub>0.94</sub>Te<sub>1.06</sub> und CuBrS<sub>0.92</sub>Te<sub>1.08</sub> gelungen.

**2 Experimentelles**

Als Edukte zur Herstellung der Kupfer(I)-chalkogenhalogenide dienten die jeweiligen Kupfer(I)-halogenide (CuCl: 99,995 + %, CuBr: 99,999%; beide Aldrich) sowie Schwefel (> 99,999%; Fluka) und Tellur (99,999%; Heraeus). Mikrokristalline Proben von CuXSTe (X = Cl, Br) wurden durch Aufschmelzen (500 °C) des jeweiligen Kupfer(I)-halogenids mit Schwefel und Tellur (CuX:S:Te = 1:1:1) in evakuierten, zuvor ausgeheizten Quarzglasampullen und anschließendes zweiwöchiges Tempern bei 300 (X = Cl) bzw. 280 °C (X = Br) erhalten. Nach mehreren Wochen hatten sich auf den Schmelzreguli für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle – abgeflachte,

silbrige, metallisch glänzende Nadeln mit Wachstumsrichtung [0 1 0] – in Form von Nadelbüscheln gebildet. Bei Zimmertemperatur sind die Präparate an Luft über Monate ohne merkliche Zersetzung haltbar.

### 3 Ergebnisse

Lageparameter sowie Besetzungsfaktoren und thermische Auslenkungsparameter sind in Tab. 1–3 zusammengefaßt. Die aus DTA-Messungen (onset-Temperaturen) ermittelten Schmelzpunkte sind 341 °C (CuClS<sub>0,94</sub>Te<sub>1,06</sub>) bzw. 336 °C (CuBrS<sub>0,92</sub>Te<sub>1,08</sub>).

Zur Durchführung der Strukturbestimmungen wurde die Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14) verwendet. Die Lageparameter aller Atome konnten mittels Direkter Methoden (SOLVER [9]) erhalten und anschließend durch least-squares-Verfahren an F<sup>2</sup>-Werten (SHELXL-93 [10]) verfeinert werden. Dabei war lediglich für eine der beiden Chalkogenpositionen die Berücksichtigung einer ge-

mischten Besetzung durch Schwefel (S) und Tellur (Te(1)) notwendig (s. Tab. 2). Letztendlich resultiert für die neutralen Chalkogenschrauben eine Zusammensetzung, die nur geringfügig von der „Idealzusammensetzung“ 1:1 abweicht. Die röntgenographisch bestimmte Abweichung dieses Verhältnisses S:Te von 1:1 (< 8%) hängt u. a. davon ab, ob an F- oder F<sup>2</sup>-Werten verfeinert wird. Daher werden im folgenden CuClS<sub>0,94</sub>Te<sub>1,06</sub> und CuBrS<sub>0,92</sub>Te<sub>1,08</sub> als CuClSTe bzw. CuBrSTe bezeichnet.

### 4 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

Die isotypen Kupfer(I)-chalkogenhalogenide CuXY<sub>2</sub> bzw. CuXYY' (X = Cl, Br, I; Y, Y' = S, Se, Te) weisen in ihren Kristallstrukturen als dominantes Bauelement formal neutrale, pseudovierzählige Chalkogenschrauben parallel [0 1 0] auf. In den Verbindungen mit gemischten Chalkogenschrauben liegen Schrauben 2<sub>1</sub> vor. Diese

**Tabelle 1** Röntgenographische Daten (Standardabweichungen) zu den Kristallstrukturanalysen von CuClSTe und CuBrSTe [11]

Verbindung	CuClSTe	CuBrSTe
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	258,659	303,11
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0,30×0,03×0,03	0,67×0,13×0,07
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
Gitterkonstanten (Å)	a = 7,878(2)	a = 8,043(3)
aus Pulverdaten (CuClSTe)	b = 4,727(1)	b = 4,746(2)
bzw. Einkristalldaten (CuBrSTe)	c = 10,759(2)	c = 11,240(4)
	β = 103,97(2)	β = 103,46(3)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	V = 388,8(2)	V = 417,3(3)
d <sub>ro</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	4,417	4,823
lin. Absorptionskoeffizient μ <sub>MoKα</sub> (cm <sup>-1</sup> )	143,49	224,18
Diffraktometer	CAD4	Syntex-P2, Graphit-Monochromator, MoKα, Szintillationszähler
Scanart		ω-Scan
Meßtemperatur (°C)		25
Meßbereich (°)		2 ≤ 2θ ≤ 60
Datenbereich	-11 ≤ h ≤ 10	0 ≤ h ≤ 11
	0 ≤ k ≤ 6	0 ≤ k ≤ 6
	0 ≤ l ≤ 15	-15 ≤ l ≤ 15
gem. Reflexe, R <sub>int</sub>	1194, 0,055	1292, 0,037
davon symmetrieunabhängig	1121	1222
davon berücksichtigt	1121	1222
Zahl der verfeinerten Parameter	39	39
R(I > 2σ(I)), R(alle) <sup>a)</sup>	0,0396, 0,0646	0,0525, 0,0561
wR2(I > 2σ(I)), wR2(alle) <sup>a)</sup>	0,0830, 0,0882	0,1380, 0,1423
GooF <sup>a)</sup>	1,00	1,00
Extinktionskoeffizient	0,0046(8)	0,007(1)
Restelektronendichte Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	-1,644, 1,469	-2,848, 2,832
Strukturlösung		NRCVAX [9]
Verfeinerung		SHELXL-93 [10], volle Matrix, F <sup>2</sup>
w = 1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (a · P) <sup>2</sup> + b · P]	a = 0,0475	0,1004
mit P = [max(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> , 0) + 2 · F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ]/3	b = 1,14	7,69

<sup>a)</sup> Definition der R-Werte:

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

**Tabelle 2** Ortsparameter, Besetzungsfaktoren (G) und isotrope thermische Auslenkungsparameter  $U_{eq}(\text{\AA}^2)$  für CuXSTe

Atom	x	y	z	G	$U_{eq}^a)$
<b>CuClSTe:</b>					
Cu	0,4293(1)	0,1332(2)	0,2488(1)	1,0	0,027(1)
Cl	0,6986(2)	0,1374(4)	0,6119(2)	1,0	0,023(1)
S	0,4210(2)	0,2063(4)	0,8434(2)	0,940(4)	0,026(1)
Te(1)	0,4210(2)	0,2063(4)	0,8434(2)	0,060(4)	0,026(1)
Te(2)	0,8527(1)	0,0116(1)	0,1393(1)	1,0	0,019(1)
<b>CuBrSTe:</b>					
Cu	0,4361(1)	0,1305(3)	0,2489(1)	1,0	0,027(1)
Br	0,7007(1)	0,1356(2)	0,6071(1)	1,0	0,023(1)
S	0,4180(2)	0,2079(4)	0,8398(2)	0,923(5)	0,028(1)
Te(1)	0,4180(2)	0,2079(4)	0,8398(2)	0,077(5)	0,028(1)
Te(2)	0,8522(1)	0,0100(1)	0,1441(1)	1,0	0,020(1)

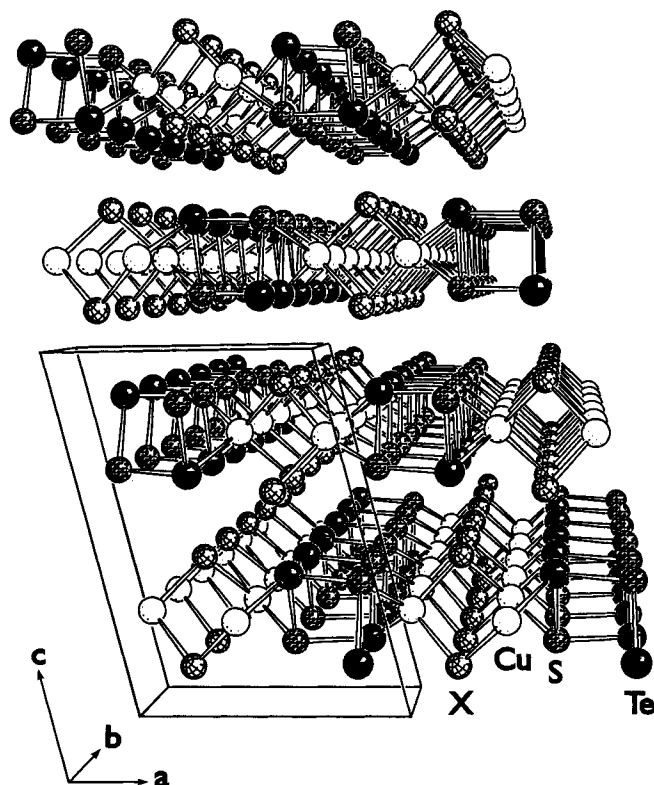
<sup>a)</sup>  $U_{eq}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors

**Tabelle 3** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}(\text{\AA}^2)$  für CuXSTe

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>CuClSTe:</b>						
Cu	0,016(1)	0,028(1)	0,037(1)	0,003(1)	0,004(1)	0,000(1)
Cl	0,019(1)	0,029(1)	0,021(1)	0,000(1)	0,002(1)	-0,004(1)
S(Te(1))	0,019(1)	0,025(1)	0,035(1)	0,008(1)	0,010(1)	0,002(1)
Te2	0,015(1)	0,020(1)	0,022(1)	0,001(1)	0,003(1)	0,000(1)
<b>CuBrSTe:</b>						
Cu	0,022(1)	0,030(1)	0,030(1)	0,003(1)	0,007(1)	0,000(1)
Br	0,023(1)	0,030(1)	0,015(1)	0,001(1)	0,004(1)	-0,005(1)
S(Te(1))	0,026(1)	0,026(1)	0,037(1)	0,009(1)	0,016(1)	0,003(1)
Te(2)	0,021(1)	0,022(1)	0,017(1)	0,001(1)	0,006(1)	0,000(1)

Stränge  $\infty$ [STe] sind durch Cu—X—Cu-Einheiten parallel zur (0 0 1)-Ebene zu Schichten verknüpft (s. Abb. 1). Untereinander werden die Schichten lediglich durch van der Waals-Kontakte verbunden. Wie in CuXSeTe (X = Cl, Br, I) [7] besetzt Tellur bevorzugt diejenige Chalkogenlage, von der die kürzesten Abstände zu den Halogenidionen der benachbarten Schicht auftreten, Schwefel bevorzugt dagegen die kristallographische Chalkogenposition, von der der kürzere Abstand zum Kupfer resultiert (s. Tab. 4). Kupfer ist tetraedrisch koordiniert gemäß [CuX<sub>2/2</sub>STe].

Die Translation der  $\infty$ [STe]-Schrauben entspricht der Gitterkonstanten  $b$  und ist für CuClSTe und CuBrSTe nicht signifikant verschieden. Die unterschiedlichen Abstände  $d(\text{Cu—X})$  mit X = Cl bzw. Br wirken sich lediglich auf die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  aus. Ein Vergleich der bisher strukturell charakterisierten Verbindungen CuXY<sub>2</sub> bzw. CuXYY' zeigt, daß darin die neutralen Chalkogenschrauben in ihrer Metrik nicht vom umgebenden Kupferhalogenid beeinflusst werden, sondern durch die Kombination von Y und Y' (s. Tab. 5). Offensichtlich

**Abb. 1** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CuXSTe (X = Cl, Br) [19], Blick entlang  $b$ **Tabelle 4** Ausgewählte Abstände ( $\text{\AA}$ ) in CuXSTe (Standardabweichungen)

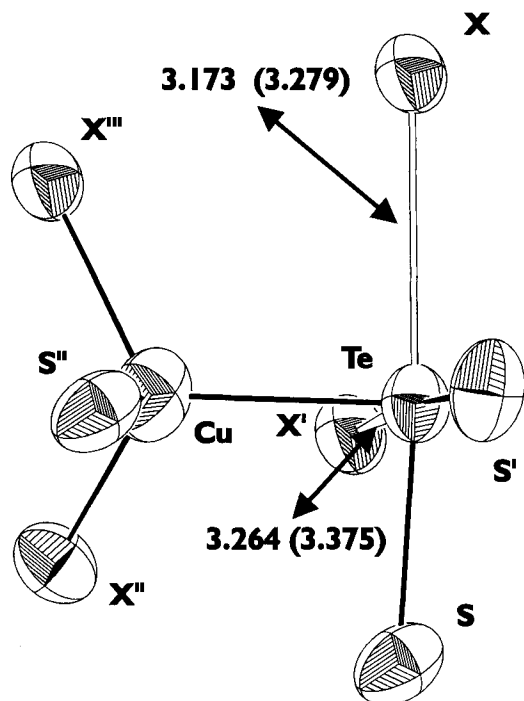
	CuClSTe	CuBrSTe
Cu—S	2.349(2)	2.343(2)
Cu—Te(2)	2.569(1)	2.575(2)
Cu—X	2.314(2)	2.439(2)
	2.373(2)	2.500(2)
Te(2)···X	3.173(2)	3.279(1)
S—Te(2)	2.437(2)	2.450(2)
	2.514(2)	2.523(2)
S···S	3.832(4)	4.049(4)
Te(2)···Te(2)	4.211(1)	4.443(2)
S···Te(2)	4.162(2)	4.382(3)

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

ist den unterschiedlichen Chalkogenatomen in diesen gemischten Schrauben jeweils überwiegend eine der beiden kristallographischen Positionen zuzuordnen, wobei die Bindungswinkel für jedes Chalkogenatom einen konstanten Wert annehmen. Das CuX-Teilgitter paßt sich perfekt an die verschiedenen Chalkogenschrauben an. Der Verkipfungswinkel  $\tau$  zwischen den durch die X<sup>-</sup>-Ionen gebildeten Tetraederkanten am Kupfer nimmt bei gleichem X<sup>-</sup> systematisch mit zunehmender Länge der  $b$ -Achse zu, mit zunehmendem Radius von X<sup>-</sup>, aber gleicher  $b$ -Achse, jedoch ab (vgl. dazu [7]).

**Tabelle 5** Bindungswinkel ( $^{\circ}$ ) sowie Translationsperiode  $\bar{b}$  ( $\text{\AA}$ ) in den neutralen Chalkogenschrauben in  $\text{CuXYY}'$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ;  $Y, Y' = \text{S, Se, Te}$ ), zum Vergleich Bindungswinkel in elementaren Chalkogenen

Atome Y, Y'	X = Cl	X = Br	X = I	$\bar{b}$
Se—Se—Se	109.9/104.4 [13]			4.625
Te—Te—Te	99.9/102.7 [14]	100.2/102.4 [4]	100.6/101.8 [4]	4.926
Se—Te—Se	99.9	100.1	99.8	4.765 [7]
Te—Se—Te	104.5	104.2	104.5	
S—Te—S	99.4	99.7		4.74
Te—S—Te	106.5	106.2		
S—S—S (cyclo-S <sub>20</sub> )	105–108 [15]			
Se—Se—Se	103.1 [16]			
Te—Te—Te	103.2 [17]			
S—Te—S (Cl <sub>2</sub> TeS <sub>7</sub> )	100.15 [20]			



**Abb. 2** Koordination eines Telluratoms  $\text{Te}(2)$  in  $\text{CuXSTe}$  unter Berücksichtigung der beiden nächsten  $X$ -Atome, Abstände ( $\text{\AA}$ ) für  $X = \text{Cl}$  ( $\text{Br}$ ). Winkel  $\text{S—Te—Cl}$ :  $174.9^{\circ}$ ,  $\text{S}'\text{—Te—Cl}'$ :  $174.4^{\circ}$ ,  $\text{S—Te—Br}$ :  $175.5^{\circ}$ ,  $\text{S}'\text{—Te—Br}'$ :  $174.2^{\circ}$

Auffallend sind die alternierenden Bindungslängen  $d_1(Y'—Y)$  bzw.  $d_2(Y'—Y)$  in den Chalkogenschrauben, die sowohl für  $Y' = Y$  als auch für  $Y' \neq Y$  auftreten. So werden für den Interchalkogenabstand in allen Verbindungen  $\text{CuXYY}'$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ;  $Y, Y' = \text{S, Se, Te}$ ) parallel zu  $a$  (in Richtung der Schichten) systematisch kleinere Werte als senkrecht zu  $a$  gefunden. Eine mögliche Erklärung dafür sind die kurzen Abstände des Tellurs zu zwei benachbarten Halogenidionen. Deren Größe (s. Abb. 2)

ist deutlich kleiner als die Summe der entsprechenden van der Waals-Radien ( $d_{\text{vdw}}(\text{Te—Cl}) = 3.8$  bzw.  $d_{\text{vdw}}(\text{Te—Br}) = 3.9 \text{ \AA}$  [12]) und auch kleiner als die kürzesten nichtbindenden Abstände  $d(\text{Te—X})$  in den Tellur-subhalogeniden  $\text{Te}_3\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{Te}_2\text{Br}$  [18]. Da die Winkel  $\text{S—Te—X}$  (bzw.  $Y'\text{—Te—X}$ , s. Abb. 2) bei  $175^{\circ}$  liegen, muß mit einer Schwächung der jeweiligen Bindung  $Y'\text{—Te}$  durch die Wechselwirkung des Tellurs mit dem entsprechenden Halogenidion gerechnet werden. Der kürzere Abstand  $d(\text{Te—X})$  hat offensichtlich eine etwas stärkere Aufweitung der gegenüberliegenden  $\text{S—Te}$ -Bindung zur Folge. Die Abstände  $d(\text{S—Te}) \approx 2.48 \text{ \AA}$  in  $\text{CuXSTe}$  ( $X = \text{Cl, Br}$ ) sind ähnlich denen in  $\text{Cl}_2\text{TeS}_7$  ( $d(\text{S—Te}) = 2.455 \text{ \AA}$  [20]), jedoch deutlich größer als in  $\text{Te}_4\text{S}_4(\text{AsF}_6)_2 \cdot \text{SO}_2$  ( $d(\text{S—Te}) \approx 2.3 \text{ \AA}$  [21]) oder  $\text{BaTeS}_3$  ( $d(\text{S—Te}) = 2.36 \text{ \AA}$  [22]). Eine Polarisierung der  $[\text{STe}]$ -Schrauben im Sinne einer Formulierung  $[\text{S}^{\delta-}\text{Te}^{\delta+}]$  scheint aufgrund der kurzen Abstände  $d(\text{Te—X})$  (vgl. Abb. 2) plausibel. Ein Vergleich der Bindungslängen  $d(\text{S—Te})$  mit Literaturwerten (s. o.), sowie die Abstände  $d(\text{Cu—S})$  und  $d(\text{Cu—Te})$  zeigen jedoch, daß diese Polarisierung nur relativ gering sein kann. Die klare strukturelle Dominanz des Chalkogenteilgitters in  $\text{CuXYY}'$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ;  $Y, Y' = \text{S, Se, Te}$ ) legt eine Beschreibung dieser Verbindungen als Addukte bzw. Komplexe von Kupfer(I)-halogeniden mit einem neutralen, polymeren Chalkogen bzw. einer Interchalkogenverbindung nahe. Dabei wird die Kristallstruktur abgesehen von den Kupfer-Chalkogen-Bindungen vermutlich durch zusätzliche Tellur-Halogen-Wechselwirkungen stabilisiert. Die hier beschriebenen Verbindungen  $\text{CuXSTe}$  ( $X = \text{Cl, Br}$ ) lassen sich als Substitutionsmischkristalle auf dem Schnitt „ $\text{CuXS}_2$ “— $\text{CuXTe}_2$  verstehen, wobei die reinen Schwefelverbindungen jedoch bisher nicht bekannt sind. Ob sich die geordneten Chalkogenschrauben auch ohne Tellurüberschuß erhalten lassen, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Wir danken Herrn *Prof. Dr. H. J. Deiseroth* für seine großzügige Unterstützung und Herrn *Dr. W. Schwarz* für die Bestimmung eines Datensatzes von  $\text{CuBrSTe}$ . Ein Teil dieser Arbeiten wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt, dem für die Möglichkeit dazu gedankt sei.

### Literatur

- [1] *A. Rabenau, H. Rau, G. Rosenstein*, Z. anorg. allg. Chem. **374** (1970) 43
- [2] *J. Fenner, A. Rabenau, G. Trageser*, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **23** (1980) 329 und dort zitierte Literatur
- [3] *W. Milius*, Z. anorg. allg. Chem. **586** (1990) 175
- [4] *W. Milius*, Z. Naturforsch. **44b** (1989) 990
- [5] *H. M. Haendler, P. M. Carkner*, J. Solid State Chem. **29** (1979) 35
- [6] *W. Milius, A. Rabenau*, Mater. Res. Bull. **22** (1987) 1493; *W. Milius, A. Rabenau*, Mater. Res. Bull. **23** (1988) 613
- [7] *A. Pfitzner, S. Zimmerer*, Z. anorg. allg. Chem. **621** (1995) 969
- [8] *F. Schmieders, P. Böttcher*, Z. Kristallogr. **210** (1995) 323
- [9] *E. J. Gabe, Y. Le Page, J. P. Charland, F. L. Lee, P. S. White*, J. Appl. Crystallogr. **22** (1989) 384
- [10] *G. M. Sheldrick*, SHELXL-93, Programm zur Kristallstruktur-Verfeinerung, Universität Göttingen 1993
- [11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404468 ( $\text{CuBrS}_{0,92}\text{Te}_{1,08}$ ) und CSD-404469 ( $\text{CuClS}_{0,94}\text{Te}_{1,06}$ ), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden
- [12] *A. Bondi*, J. Phys. Chem. **68** (1964) 441
- [13] *W. Milius, A. Rabenau*, Z. Naturforsch. **43b** (1988) 243
- [14] *J. Fenner*, Acta Crystallogr. **B32** (1976) 3084
- [15] *M. Schmidt, E. Wilhelm, T. Debaerdemaeker, E. Hellner, A. Kutoglu*, Z. anorg. allg. Chem. **405** (1974) 153
- [16] *P. Cherin, P. Unger*, Inorg. Chem. **6** (1967) 1589
- [17] *P. Cherin, P. Unger*, Acta Crystallogr. **23** (1967) 670
- [18] *R. Kniep, D. Mootz, A. Rabenau*, Z. anorg. allg. Chem. **422** (1976) 17
- [19] *E. Keller*, SCHAKAL 92, Universität Freiburg 1992
- [20] *J. Weiss, M. Pupp*, Acta Crystallogr. **B28** (1972) 3653
- [21] *R. Faggiani, R. J. Gillespie, J. E. Vekris*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1988), 902
- [22] *P. J. Jumas, M. Ribes, M. Maurin, E. Philippot*, Acta Crystallogr. **B32** (1976) 444

Anschr. d. Verf.:

Dr. A. Pfitzner, Dipl.-Chem. S. Zimmerer  
Universität-GH Siegen  
FB 8-ACII  
D-57068 Siegen