

# **Addukte der Gruppe 11 Halogenide mit Phosphor- und Arsenchalkogeniden**

Molekulare Aspekte in Festkörpern



## **Dissertation**

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

vorgelegt von

**Thomas Rödl**

aus Kelheim

Januar 2012

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

Einreichung des Promotionsgesuchs: Januar 2012

Tag der mündlichen Prüfung: 08.02.2012

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. H. Brunner

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

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

Weiterer Prüfer: Herr Prof. Dr. B. Dick

*Meiner Familie gewidmet*



„Da ist das Ding!“

Oliver Kahn

# Vorwort

Die experimentellen Arbeiten wurden von Januar 2008 bis Juli 2011 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg am Lehrstuhl von Prof. Dr. Arno Pfitzner durchgeführt.

Das Zustandekommen dieser Arbeit wäre ohne die Hilfe vieler Menschen nicht möglich gewesen. Ihnen allen gebührt mein herzlicher Dank:

- Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit, die interessante Themenstellung und den großen Freiraum, den er mir gewährte.
- Herrn Dr. Manfred Zabel und Frau Sabine Stempfhuber für das häufige Gewähren von Messzeit und das mir entgegengebrachte Vertrauen im Umgang mit den Geräten.
- Herrn Dr. Marc Schlosser für die interessanten wissenschaftlichen Diskussionen und die gute Zusammenarbeit bei der Betreuung des Fortgeschrittenen Praktikums.
- Frau Dr. Martina Andratschke für die Messungen am Pulverdiffraktometer und die gute Zusammenarbeit bei der Betreuung der Praktika für Lehramtsstudierende.
- Herrn Prof. Dr. Jürgen Senker und seiner Mitarbeiterin Julia Wack von der Universität Bayreuth für die Festkörper-NMR-Messungen.
- Frau Prof. Dr. Paola Bonazzi und Herrn Dr. Luca Bindi von der Universität Florenz für die gute Zusammenarbeit bei der Untersuchung der lichtinduzierten Effekte in  $\text{HgI}_2 \cdot \text{As}_4\text{S}_4$ .
- Frau Ulrike Schießl und Herrn Manuele Avola für die thermischen Analysen.
- Herrn Dr. Richard Weihreich für die Unterstützung in theoretischen Fragestellungen.
- Frau Susanne Bauer, Herrn Johannes Buchner, Herrn Sebastian Huber sowie allen anderen Studenten, die mich präparativ unterstützt haben.
- Frau Heike Hack, Herrn Sebastian Huber, Herrn Dr. Patrick Pohla und Herrn Florian Truksa für die überragende Laborkameradschaft und die zahlreichen gemeinsamen Unternehmungen außerhalb der Uni.
- Herrn Dr. Mark-Steven Steiner für die witzigen Gespräche und seine Kameradschaft.
- Herrn Franz Rau für die wertvollen Tipps zur Einkristallpräparation.
- Frau Katharina Kaschura für ihre Hilfe bei organisatorischen Dingen.
- Allen weiteren aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Lehrstuhls von Prof. Dr. Arno Pfitzner für ihre Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima: Dr. Irina Anusca, Frederik Bachhuber, Sven Bauernfeind, Sharareh Arab Bagheri, Dr. Michael Bräu, Stefan Dankesreiter, Stefan Eckl, Anatoli Esch, Dominik Frank, Daniela

Garcia, Sebastian Greil, Roxanne Harteis, Dr. Diana Hoppe, Philipp Peter, Jan Rothballer, Nadja Rück, Dr. Stefan Seidlmoser, Alexander Spengler, Freya von Krziwanek, Alois Lecker, Dr. Michael Leitl, Iris Luber, Sebastian Maderlehner, Florian Pielnhofer und Dr. Karolina Warzych.

- Den Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Dr. Nikolaus Korber für die gute Zusammenarbeit, insbesondere beim alljährlichen ChemCup: Christian Güntner, Markus Hamberger, Dr. Stefanie Gärtner, Oliver Härtl, Martin Meier, Fabian Mutzbauer und Hubert Scheubeck.

Mein besonderer Dank gilt jedoch meinen Eltern, Anneliese und Philipp Rödl, sowie meiner langjährigen Freundin Karina Prücklmeier, die mich während meiner Studien- und Promotionszeit begleitet und unterstützt haben.

### Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Regensburg, Januar 2012

Thomas Rödl

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung .....</b>	<b>6</b>
<b>2 Experimentelles .....</b>	<b>9</b>
2.1 Präparatives .....	9
2.1.1 Verwendete Chemikalien.....	9
2.1.2 Darstellung der weiteren Edukte .....	11
2.1.3 Präparation in Ampullen .....	13
2.1.4 Solvothermale Synthesen .....	13
2.1.5 Belichtungstechnik .....	14
2.2 Charakterisierungsmethoden .....	15
2.2.1 Pulverdiffraktometrie.....	15
2.2.2 Weissenbergaufnahmen .....	15
2.2.3 Einkristallstrukturanalyse .....	16
2.2.4 Thermische Analysen.....	16
2.2.5 Rasterelektronenspektroskopie .....	17
2.2.6 $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie .....	17
2.2.7 UV/VIS-Spektroskopie.....	18
2.2.8 Raman-Spektroskopie .....	18
2.3 Die Rietveld-Methode .....	21
<b>3 Phosphorsulfide und -polysulfide .....</b>	<b>26</b>
3.1 Polymorphie der Phosphorsulfide.....	26
3.2 Das Phosphorsulfid $\gamma\text{P}_4\text{S}_6$ .....	28
3.2.1 Darstellung.....	28
3.2.2 $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie .....	29
3.2.3 Einkristallstrukturanalyse .....	30
3.3 Die Phosphorpolysulfide $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$ und $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$ .....	35
3.3.1 Darstellung.....	35
3.3.2 Pulverdiffraktometrie.....	36
3.3.3 UV/VIS-Spektroskopie.....	37
3.3.4 Einkristallstrukturanalyse .....	37
3.3.5 $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektroskopie .....	42
3.3.6 Raman-Spektroskopie .....	44

<b>4 Addukte der Kupfer(I)-halogenide mit Phosphorchalkogeniden.....</b>	<b>46</b>
4.1 Einleitung und Literaturüberblick .....	46
4.2 Polymorphie der Phosphorselenide .....	49
4.3 Das Addukt $\alpha$ -(CuBr)( <i>catena</i> -P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub> ) .....	50
4.3.1 Darstellung .....	50
4.3.2 Rietveld-Verfeinerung und Strukturbeschreibung .....	51
4.3.3 Raman-Spektroskopie .....	59
4.4 Das Addukt $\beta$ -(CuBr)( <i>catena</i> -P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub> ) .....	62
4.4.1 Darstellung und thermische Analyse .....	62
4.4.2 Einkristallstrukturanalyse .....	64
4.4.3 Raman-Spektroskopie .....	69
<b>5 Addukte der Kupfer(I)-halogenide mit Phosphorchalkogenidhalogeniden.....</b>	<b>71</b>
5.1 Einleitung .....	71
5.2 Polymorphie der Phosphorchalkogenidhalogenide .....	72
5.3 Das Addukt (CuI)(P <sub>4</sub> S <sub>3</sub> I <sub>2</sub> ).....	73
5.3.1 Darstellung .....	73
5.3.2 UV/VIS-Spektroskopie .....	75
5.3.3 Einkristallstrukturanalyse .....	75
5.3.4 Raman-Spektroskopie .....	80
5.4 Das Addukt (CuI)(P <sub>4</sub> Se <sub>3</sub> I <sub>2</sub> ) .....	82
5.4.1 Darstellung .....	82
5.4.2 Einkristallstrukturanalyse .....	83
<b>6 Addukte der Kupfer(I)-halogenide mit Arsenchalkogeniden.....</b>	<b>88</b>
6.1 Einleitung .....	88
6.2 Polymorphie der Arsenchalkogenide .....	91
6.3 Kupfer(I)-halogenid-Addukte mit As <sub>4</sub> Q <sub>4</sub> (Q = S, Se) .....	93
6.3.1 Das Addukt (CuI) <sub>3</sub> (As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	93
6.3.1.1 Darstellung und thermisches Verhalten .....	93
6.3.1.2 UV/VIS-Spektroskopie .....	94
6.3.1.3 Einkristallstrukturanalyse .....	94
6.3.1.4 Raman-Spektroskopie.....	106
6.3.2 Das Addukt (CuI) <sub>3</sub> (As <sub>4</sub> Se <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	109
6.3.2.1 Darstellung und thermisches Verhalten .....	109
6.3.2.2 UV/VIS-Spektroskopie .....	110
6.3.2.3 Einkristallstrukturanalyse .....	110
6.3.2.4 Raman-Spektroskopie.....	115

---

6.3.3 Das Addukt $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$ .....	117
6.3.3.1 Darstellung .....	117
6.3.3.2 UV/VIS-Spektroskopie .....	118
6.3.3.3 Einkristallstrukturanalyse.....	118
6.3.3.4 Raman-Spektroskopie .....	123
6.3.4 Das Addukt $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{Se}_4)$ .....	125
6.3.4.1 Darstellung .....	125
6.3.4.2 Einkristallstrukturanalyse.....	126
6.3.5 Das Addukt $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$ .....	133
6.3.5.1 Darstellung .....	133
6.3.5.2 UV/VIS-Spektroskopie .....	134
6.3.5.3 Einkristallstrukturanalyse.....	134
6.3.5.4 Raman-Spektroskopie .....	143
6.4 Kupfer(I)-halogenid-Addukte mit $\text{As}_2\text{Q}_3$ ( $\text{Q} = \text{S, Se}$ ) .....	146
6.4.1 Das Addukt $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$ .....	146
6.4.1.1 Darstellung .....	146
6.4.1.2 Einkristallstrukturanalyse.....	146
6.4.1.3 Raman-Spektroskopie .....	152
6.4.2 Das Addukt $(\text{CuI})_2(\text{As}_2\text{Se}_3)_3$ .....	154
6.4.2.1 Darstellung .....	154
6.4.2.2 Einkristallstrukturanalyse.....	155
<b>7 Lichtinduzierte Effekte in Verbindungen mit <math>\text{As}_4\text{Q}_4</math> (<math>\text{Q} = \text{S, Se}</math>).....</b>	<b>161</b>
7.1 Einleitung.....	161
7.2 Lichtinduzierte Effekte in $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ (Referenz) .....	164
7.2.1 Experimentelles.....	164
7.2.2 Raman-Spektroskopie .....	165
7.2.3 Pulverdiffraktometrie.....	168
7.2.4 Einkristallstrukturanalysen .....	170
7.2.5 Zusammenfassung und Fazit.....	174
7.3 Lichtinduzierte Effekte in $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Q}_4)_2$ ( $\text{Q} = \text{S, Se}$ ) .....	175
7.3.1 Experimentelles.....	175
7.3.2 Raman-Spektroskopie .....	175
7.3.3 Pulverdiffraktometrie.....	177
7.3.4 Zusammenfassung und Diskussion .....	179
7.4 Lichtinduzierte Effekte in $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$ .....	180
7.4.1 Experimentelles.....	180
7.4.2 UV/VIS-Spektroskopie.....	180
7.4.3 Raman-Spektroskopie .....	182

7.4.4 Pulverdiffraktometrie .....	184
7.4.5 Einkristallstrukturanalysen .....	187
7.4.6 Zusammenfassung und Diskussion.....	190
7.5 Lichtinduzierte Effekte in $(\text{HgI}_2)(\text{As}_4\text{S}_4)$ .....	191
<b>8 Die Verbindung <math>(\text{HgI})_2\text{P}_2\text{S}_6</math>.....</b>	<b>195</b>
8.1 Einleitung .....	195
8.2 Darstellung .....	195
8.3 Einkristallstrukturanalyse.....	196
<b>9 Gold(I)-halogenid-Addukte.....</b>	<b>200</b>
9.1 Einleitung .....	200
9.2 Bekannte Gold(I)-iodid-Addukte .....	201
9.3 Das Addukt $(\text{AuI})_3(\text{catena-P}_4\text{Se}_5)$ .....	203
9.3.1 Darstellung .....	203
9.3.2 UV/VIS-Spektroskopie .....	204
9.3.3 Einkristallstrukturanalyse .....	204
9.3.4 Raman-Spektroskopie .....	210
<b>10 <math>\text{AuPSe}_2</math> und <math>\text{CuAsSe}_2</math> -Ternäre Münzmetallverbindungen mit ungewöhnlichen <math>1/\infty[\text{PnSe}_2^-]</math>-Polyanionen.....</b>	<b>213</b>
10.1 Literaturüberblick .....	213
10.2 Die Verbindung $\text{AuPSe}_2$ .....	220
10.2.1 Darstellung .....	220
10.2.2 UV/VIS-Spektroskopie .....	221
10.2.3 Einkristallstrukturanalyse.....	221
10.2.4 Raman-Spektroskopie .....	226
10.3 Die Verbindung $\text{CuAsSe}_2$ .....	227
10.3.1 Darstellung .....	227
10.3.2 Einkristallstrukturanalyse.....	228
10.3.3 Raman-Spektroskopie .....	233
<b>11 Zusammenfassung .....</b>	<b>234</b>
<b>12 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>239</b>
<b>A ANHANG .....</b>	<b>261</b>
A1 Liste der Publikationen und Posterbeiträge.....	261
A2 Definitionen .....	263
A3 Anhang zu Kapitel 3.....	264

A4 Anhang zu Kapitel 4 .....	271
A5 Anhang zu Kapitel 5 .....	277
A6 Anhang zu Kapitel 6 .....	281
A7 Anhang zu Kapitel 7 .....	304
A8 Anhang zu Kapitel 8 .....	310
A9 Anhang zu Kapitel 9 .....	312
A10 Anhang zu Kapitel 10.....	315

# 1 Einleitung

Die Festkörperchemie beschäftigt sich mit der Synthese und strukturellen Charakterisierung neuer anorganischer Materialien, sowie der Untersuchung und Optimierung ihrer physikalischen Eigenschaften. Als interdisziplinäre Wissenschaft ist sie daher im Grenzgebiet zwischen Chemie, Physik und den Materialwissenschaften anzusiedeln. Bei der klassischen Festkörpersynthese (fest-fest-Reaktion) werden die feingepulverten und gut homogenisierten Edukte bei hohen Temperaturen miteinander umgesetzt, was in der Regel zur Bildung von thermodynamisch stabilen Produkten führt. Ein grundsätzliches Problem bei dieser Syntheseroute ist jedoch die langsame Diffusionsgeschwindigkeit der Atome oder Ionen im Festkörper und die daraus resultierende relativ lange Reaktionsdauer. Wesentlich schneller verlaufen die Reaktionen wenn sie in Schmelzen durchgeführt werden. Dabei werden die Edukte entweder direkt aufgeschmolzen oder es wird eine Fremdschmelze (Flux) zugesetzt, in der sich die Edukte lösen. Die Reaktionsbedingungen sind vergleichbar mit denen der Molekül- oder Komplexchemie, wo die Reaktionen ebenfalls in Lösung ablaufen und die Diffusionsgeschwindigkeiten um ein Vielfaches höher sind. Ähnlich verhält es sich bei solvothermalen Synthesen, bei denen die Edukte zusammen mit einem geeigneten Lösungsmittel in einem geschlossenen Behältnis zur Reaktion gebracht werden. Die Temperatur liegt dabei im überkritischen Bereich des Lösungsmittels, wodurch sich im Reaktionsbehälter ein hoher Druck aufbaut. Unter diesen solvothermalen Bedingungen gehen die sonst schwerlöslichen Edukte als Komplexe in Lösung. Weitere, sehr häufig eingesetzte Syntheserouten, die die Problematik der langsamen Diffusion im Festkörper umgehen, sind Reaktionen über die Gasphase (Transportreaktionen) oder Precursormethoden. Als Precursor bezeichnet man in diesem Zusammenhang eine thermisch labile Vorläuferverbindung, die sich bereits bei relativ niedrigen Temperaturen unter Produktbildung zersetzt. Ein interessanter Aspekt bei solchen Tieftemperaturmethoden ist, dass auf diese Weise auch thermodynamisch metastabile Verbindungen zugänglich sind. Neben diesen „Standardmethoden“ gibt es natürlich noch einige weitere oder abgewandelte Varianten um insbesondere spezielleren Problemstellungen gerecht zu werden. Die Entwicklung neuer Synthesekonzepte ist damit immer auch ein Schlüssel zur Synthese neuer Verbindungen.

Ein relativ neues Synthesekonzept, das sich in den letzten Jahren etabliert hat, beruht auf dem Einsatz von Kupfer(I)-halogeniden als präparatives Hilfsmittel zur Synthese von sogenannten Adduktverbindungen.<sup>[1-2]</sup> Das Wort „Addukt“ leitet sich von lat. „adducere“ ab, was soviel bedeutet wie „hinführen“ oder „zusammenführen“. Addukte sind demnach Verbindungen, die aus zwei Komponenten aufgebaut sind und damit zwei klar voneinander

unterscheidbare Teilstrukturen aufweisen. Oft werden sie deshalb auch als „Nanokomposite“ bezeichnet. Basierend auf den Arbeiten von *Milius* und *Rabenau* <sup>[3]</sup>, *Möller* und *Jeitschko* <sup>[4]</sup>, sowie *Pfitzner* und *Freudenthaler* <sup>[5]</sup> konnten eine ganze Reihe von Kupfer(I)-halogenid-Addukten mit neutralen oder niedrig geladenen Molekülen der 15. und 16. Gruppe synthetisiert und charakterisiert werden. Bemerkenswert ist dabei, dass auf diesem Wege auch sehr ungewöhnliche Moleküle oder Polymere erhalten wurden, die bis dato in freier Form unbekannt sind. Hierzu zählen beispielsweise die Phosphorpolymere  $\infty[P_{12}]$  oder  $\infty[P_{14}]$  in  $(CuI)_3P_{12}$  <sup>[5]</sup> bzw.  $(CuI)_2P_{14}$  <sup>[6]</sup>, die „ufosananalogen“  $P_8Se_3$ -Moleküle in  $(CuX)_2P_8Se_3$  ( $X = Br, I$ ) <sup>[7-8]</sup> oder der auf herkömmliche Weise nicht zugängliche  $\beta$ - $P_4Se_4$ -Käfig, der im Addukt  $(CuI)_3P_4Se_4$  <sup>[9]</sup> stabilisiert werden konnte. Maßgeblich für den Erfolg des Synthesekonzepts sind einerseits die katalytische Wirkung von  $Cu^{1+}$  und andererseits die strukturelle Flexibilität der Kupfer(I)-halogenide. Sie fungieren gewissermaßen als „feste Lösungsmittel“ und erlauben eine dreidimensionale Packung der eingelagerten Moleküle.

In einer vorangegangenen Dissertation konnte *Bräu* zeigen, dass sich dieses Synthesekonzept auch auf andere Übergangsmetallhalogenide übertragen lässt. <sup>[10]</sup> Vor allem die Iodide und Bromide der elektronenreichen, weichen d<sup>10</sup>-Kationen  $Cu^{1+}$ ,  $Au^{1+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  und  $Hg^{2+}$  haben sich bewährt. Sie bilden Addukte mit den ebenso weichen Lewis-basischen Molekülen der Pnukogenchalkogenide. Dementsprechend könnte das Pearson-Konzept der harten und weichen Lewis-Säuren und Basen <sup>[11]</sup> einen Ansatz für die weitere Syntheseplanung darstellen. Allerdings lassen sich damit nicht alle bisherigen Beobachtungen erklären. So bilden beispielsweise die Quecksilber(II)-halogenide zwar Addukte mit Arsenchalkogeniden, jedoch nicht mit Phosphorochalkogeniden. Eine umgekehrte Situation findet man bei den Kupfer(I)-halogeniden vor, von denen zu Beginn dieser Arbeit zwar Addukte mit Phosphorochalkogeniden, jedoch nicht mit Arsenchalkogeniden bekannt waren. Letzteres gilt im Übrigen auch für die Addukte mit Gold(I)-iodid. Dementsprechend waren weiterführende Untersuchungen nötig. Die Strukturen der Addukte zeichnen sich durch eine sehr große strukturelle Diversität aus, sowohl was die Koordinationsmodi, die realisierten Teilstrukturen als auch deren Verknüpfung anbelangt. Nahezu alle Verbindungen sind farbig und absorbieren Licht im sichtbaren Bereich. Demnach handelt es sich um optische Halbleiter.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, neben der Synthese und strukturellen Charakterisierung neuer Adduktverbindungen, tiefere Einblicke in die umfassende Strukturchemie dieser Verbindungsklasse zu geben. Bei deren Charakterisierung stehen die Röntgenpulver- und die Röntgeneinkristalldiffraktometrie im Vordergrund, aber es werden auch spektroskopische Methoden, wie die UV/VIS-, die Raman- und die  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie eingesetzt.

Die vorliegende Dissertation ist wie folgt gegliedert:

In Kapitel 2 werden zunächst allgemeine Angaben zum experimentellen Vorgehen und zu den verwendeten Geräten gemacht. Kapitel 3 beschäftigt sich etwas abseits der Adduktchemie mit binären Phosphorsulfiden und -polysulfiden, für die im Rahmen dieser Arbeit ein neuer experimenteller Zugang gefunden wurde. Zum ersten Mal überhaupt ist es gelungen die Kristallstrukturen zweier Polymorphe der schwefelreichen Phosphorpolysulfide aufzuklären. In den darauffolgenden Kapiteln 4 - 6 werden die neuen Kupfer(I)-halogenid-Addukte mit Phosphorchalkogeniden, Phosphorchalkogenidhalogeniden und Arsenchalkogeniden vorgestellt. Letztere bilden die Grundlage für Kapitel 7, das sich mit lichtinduzierten Effekten in Verbindungen mit  $\text{As}_4Q_4$ -Molekülen ( $Q = \text{S, Se}$ ) beschäftigt. Schon länger bekannt ist, dass Realgar ( $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ ) eine lichtinduzierte Phasenumwandlung zu Pararealgar durchläuft, wenn es mit sichtbarem Licht bestrahlt wird. Anhand der Kupfer(I)-halogenid-Addukte mit  $\text{As}_4Q_4$ -Molekülen wurde untersucht, inwieweit die chemische Umgebung der Moleküle einen Einfluss auf ihr Verhalten bei Belichtung hat. Auf der Suche nach Quecksilber(II)-halogenid-Addukten mit Phosphorchalkogeniden wurde eine neue quarternäre Verbindung des Quecksilbers erhalten, die in Kapitel 8 vorgestellt wird. Im vorletzten Kapitel 9 wird auf ein neues Gold(I)-iodid-Addukt eingegangen, welches das erste kristallographisch charakterisierte polymere Phosphorperselenid enthält. Das abschließende Kapitel 10 beschäftigt sich mit ternären Münzmetallverbindungen, die im Zuge der Adduktsynthesen erhalten wurden. Neben ungewöhnlichen strukturreichen Aspekten zeigt sich dabei auch, dass Münzmetallhalogenide im Sinne einer Precursormethode einsetzbar sind.

## 2 Experimentelles

### 2.1 Präparatives

#### 2.1.1 Verwendete Chemikalien

Nachstehende Tabelle 2.1 zeigt eine Liste der verwendeten, kommerziell erhältlichen Chemikalien, sowie deren Reinheit und Hersteller. In einigen Fällen war es notwendig, die Chemikalien zu reinigen, bevor sie für die weiteren Umsetzungen verwendet werden konnten. Die Vorgehensweise hierzu wird im Folgenden beschrieben.

**Tabelle 2.1.:** Verwendete, kommerziell erhältliche Chemikalien.

Name	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Eisen(III)-chlorid	FeCl <sub>3</sub>	99.7%	Chempur
Kupfer(I)-chlorid	CuCl	97%	Merck
Kupfer(I)-bromid	CuBr	99%	Riedel-de Haën
Kupfer(I)-iodid	CuI	98%	Fluka
Kaliumiodid	KI	p.A.	Merck
Gold	Au	unbekannt	recycled
Phosphor, rot	P	99.999%	Hoechst
Arsen, grau	As	99%	Chempur
Schwefel	S	99.999%	Chempur
Selen, grau	Se	99.999%	Chempur
Iod	I <sub>2</sub>		Riedel-de Haën
Salzsäure	HCl	p.A.	Merck
Bromwasserstoffsäure	HBr	p.A.	Merck
Iodwasserstoffsäure	HI	p.A.	Merck
Salpetersäure	HNO <sub>3</sub>	p.A.	Merck
Schwefelkohlenstoff	CS <sub>2</sub>	p.A.	Merck
Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	p.A.	Merck
Chloroform	CHCl <sub>3</sub>	p.A.	Merck
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	p.A.	Merck

### Reinigung der Kupfer(I)-halogenide

Zur Reinigung der Kupfer(I)-halogenide wurden diese in den entsprechenden konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren unter Bildung leicht löslicher Komplexe gelöst.<sup>[12]</sup>



Die nichtlöslichen Verunreinigungen konnten nun über eine Glasfritte abgesaugt werden. Starkes Verdünnen der Filtrate mit destilliertem Wasser führte zur Dissoziation der Komplexe und zur Fällung der reinen, weißen Kupfer(I)-halogenide. Die ausgefallenen Niederschläge wurden über eine Glasfritte abgesaugt, mit destilliertem Wasser und wenig Ether gewaschen, im Vakuum getrocknet und schließlich unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss aufbewahrt.

### Reinigung von Eisen(III)-chlorid

Wasserfreies Eisen(III)-chlorid ist stark hygroskopisch und infolgedessen oftmals durch gelbes  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  verunreinigt. Das Hydrat zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser und Chlorwasserstoff. Es ist daher nicht möglich auf diesem Weg wasserfreies  $\text{FeCl}_3$  zu erhalten. Stattdessen wurde das käuflich erworbene Eisen(III)-chlorid im  $\text{Cl}_2$ -Strom bei 250°C umsublimiert.<sup>[13]</sup> Nach erfolgreicher Sublimation wurde das Chlorgas mit getrocknetem  $\text{N}_2$  verdrängt und das Präparat unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einen Schlenkkolben überführt. Wasserfreies  $\text{FeCl}_3$  bildet metallisch glänzende, leicht grünlich schimmernde Plättchen.

### Reinigung von Arsen

Graues Arsen ist in Folge der Oxidation mit Luftsauerstoff häufig durch *Arsenik*  $\text{As}_2\text{O}_3$  verunreinigt. Im offenen Gefäß sublimiert  $\text{As}_2\text{O}_3$  bereits unterhalb seines Schmelzpunktes von 313°C.<sup>[14]</sup> Dagegen sublimiert graues Arsen erst bei 616°C.<sup>[13]</sup> Eine elegante Möglichkeit zur Reinigung von grauem Arsen besteht daher in der Sublimation von  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Dazu wurde das mit *Arsenik* verunreinigte Arsen in ein Schlenkrohr gegeben und dieses evakuiert. Anschließend wurde mit Hilfe einer Trockenpistole nur das mit Arsen befüllte Ende auf 300°C erhitzt, während das andere Ende die Umgebungstemperatur nicht wesentlich überschritt. Nach einiger Zeit bildeten sich am „kalten“ Ende farblose Kristalle von  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Das metallisch glänzende, reine graue Arsen verblieb dagegen am „heißen“ Ende.

## 2.1.2 Darstellung der weiteren Edukte

Ein Teil der zur Synthese notwendigen Edukte wurde nicht käuflich erworben, sondern eigens präpariert und gereinigt. Die Vorgehensweise hierzu wird im Folgenden beschrieben.

### Darstellung von Gold(I)-iodid

Zur Darstellung von Gold(I)-iodid wurde elementares Gold in heißem Königswasser aufgelöst und die sich bildende Goldsäure durch tropfenweise Zugabe einer Kaliumiodidlösung zu Goldiodid umgesetzt.<sup>[13]</sup>



Der sich sofort bildende gelbe Niederschlag wurde über eine Glasfritte abgesaugt und erst mit destilliertem Wasser, später mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Abbildung 2.1 zeigt das Pulverdiffraktogramm des so hergestellten Gold(I)-iodids nach 24 Stunden (positive Intensität), sowie ein aus Einkristalldaten<sup>[15]</sup> berechnetes Diffraktogramm (negative Intensität).

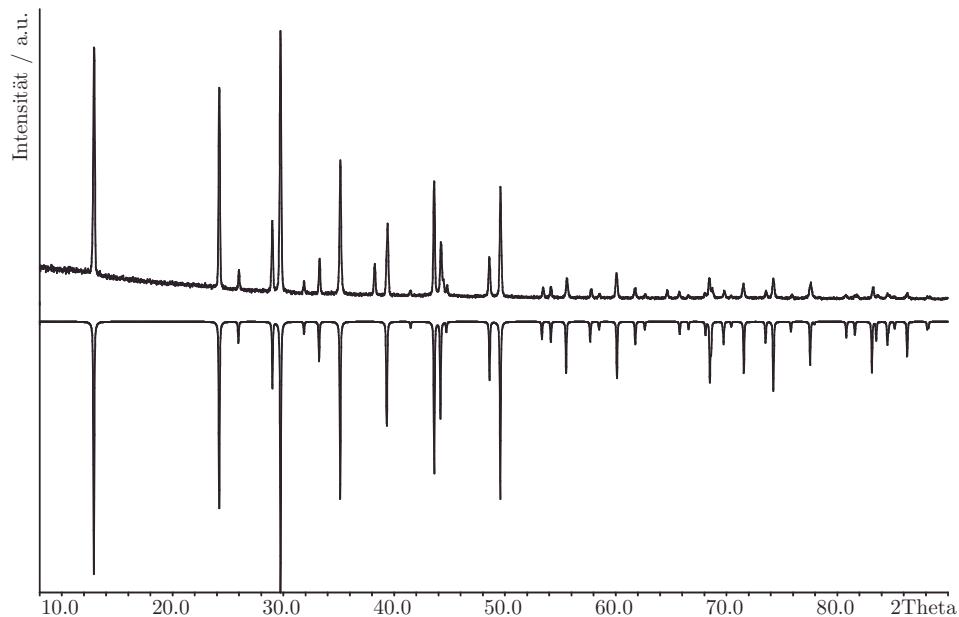


Abbildung 2.1.: Gemessenes (oben) und berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von AuI.

Im gemessenen Diffraktogramm treten zusätzliche Reflexe bei  $2\theta = 38.18^\circ$ ,  $44.38^\circ$  und  $64.63^\circ$  auf, die von elementarem Gold stammen und bereits auf eine Zersetzung des Gold(I)-iodids hindeuten. ( $2\text{AuI} \rightarrow 2\text{Au} + \text{I}_2$ ) Das lichtempfindliche Gold(I)-iodid sollte deshalb unmittelbar nach seiner Darstellung für die weiteren Synthesen eingesetzt werden.

#### Darstellung der Phosphorhalkogenide

Die Darstellung der Phosphorhalkogenide  $\text{P}_4\text{Q}_n$  ( $\text{Q} = \text{S, Se}$ ;  $n = 3, 10$ ) erfolgte in evakuierten Quarzampullen durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Elemente bei  $300^\circ\text{C}$  für  $\text{Q} = \text{S}$  bzw.  $500^\circ\text{C}$  für  $\text{Q} = \text{Se}$ .<sup>[16]</sup> Die Reaktionsdauer betrug zwei Wochen. Das noch verunreinigte  $\text{P}_4\text{S}_3$  wurde erst in heißem Wasser gewaschen und anschließend in Toluol umkristallisiert.<sup>[13]</sup> Das feuchtigkeitsempfindliche  $\text{P}_4\text{Se}_3$  wurde in trockenem  $\text{CS}_2$  umkristallisiert. Demgegenüber wurde bei  $\text{P}_4\text{Se}_{10}$  wegen der geringen Löslichkeit in  $\text{CS}_2$  auf eine Umkristallisation verzichtet. Nachdem röntgenographisch keinerlei Verunreinigungen festzustellen waren, wurde auch  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  ohne weitere Aufbereitung für die nachfolgenden Synthesen verwendet.

#### Darstellung der Arsenchalkogenide

Zur Synthese der Arsenchalkogenide  $\text{As}_4\text{Q}_4$  ( $\text{Q} = \text{S, Se}$ ) wurden stöchiometrische Mengen der Elemente in evakuierten Quarzampullen für eine Woche bei  $500^\circ\text{C}$  getempert.<sup>[17-18]</sup> Für  $\text{Q} = \text{S}$  führt die Hochtemperatursynthese stets zur Bildung von  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  (HT-Modifikation), das erst durch mehrwöchiges Temperiern bei  $230^\circ\text{C}$  in *Realgar* ( $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ , TT-Modifikation) überführt werden kann.<sup>[17]</sup> Von  $\text{As}_4\text{Se}_4$  ist dagegen nur eine Modifikation bekannt.

#### Darstellung der Phosphorhalkogenidhalogenide

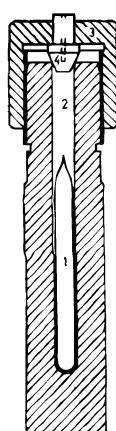
Die Synthese der Phosphorhalkogenidhalogenide mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{P}_4\text{Q}_3\text{X}_2$  ( $\text{Q} = \text{S, Se}$ ;  $\text{X} = \text{Br, I}$ ) kann sowohl aus den Elementen als auch ausgehend von  $\text{P}_4\text{Q}_3$  ( $\text{Q} = \text{S, Se}$ ) und dem entsprechenden Halogen erfolgen.<sup>[19-27]</sup> Dabei bildet sich zunächst die  $\beta$ -Form, die sich beim Erwärmen oder in Lösung rasch in die konstitutionsisomere  $\alpha$ -Form umwandelt. Zur Darstellung von  $\alpha\text{-P}_4\text{Q}_3\text{I}_2$  ( $\text{Q} = \text{S, Se}$ ) wurden stöchiometrische Mengen an Iod und des entsprechenden Phosphorhalkogenids in trockenem  $\text{CS}_2$  durch eintägiges Röhren bei Raumtemperatur umgesetzt.<sup>[28]</sup> Anschließend wurde das Lösungsmittel im trockenen  $\text{N}_2$ -Strom verblasen. Das so erhaltene Rohprodukt wurde mehrmals in  $\text{CS}_2$  umkristallisiert. Reines  $\alpha\text{-P}_4\text{Q}_3\text{I}_2$  ( $\text{Q} = \text{S, Se}$ ) wurde als orangefarbenes ( $\text{Q} = \text{S}$ ) bzw. dunkelrotes ( $\text{Q} = \text{Se}$ ), feinkristallines Pulver erhalten.

### 2.1.3 Präparation in Ampullen

Die Synthese der Verbindungen erfolgte größtenteils in evakuierten Quarzampullen. Diese wurden vor dem Gebrauch im Trockenschrank bei 130°C ausgeheizt. Anschließend wurden die Edukte auf einer Analysenwaage der Firma Kern (Ablesegenauigkeit  $\pm 0.1$  mg) in der gewünschten Stöchiometrie eingewogen und unter Luft in die Quarzampullen überführt. Bei der Einwaage von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurde die Einwaage in der Glovebox unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Anschließend wurden die Quarzampullen mehrmals mit Argon gespült, bis zu einem Druck von  $<0.5 \cdot 10^{-2}$  bar evakuiert und mit Hilfe eines Wasserstoff-Sauerstoff-Gebläsebrenners abgeschmolzen. Schließlich wurden die Proben bei den angegebenen Temperaturen in Röhrenöfen getempert.

### 2.1.4 Solvothermale Synthesen

Bei solvothermalen Synthesen wurden die Edukte zunächst, wie oben beschrieben in eine evakuierte und ausgeheizte Quarzampulle eingewogen. Nach Zugabe des entsprechenden Lösungsmittels wurde die Ampulle vorsichtig evakuiert. Sobald das Lösungsmittel zu Sieden begann, wurde es mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Anschließend wurde die evakuierte Ampulle mit Hilfe eines Wasserstoff-Sauerstoff-Gebläsebrenners abgeschmolzen und in einen Stahl-Autoklaven gegeben, siehe Abbildung 2.2. Aufgrund des hohen Druckes, der beim Tempern der Probe in der Ampulle entsteht, musste zum Druckausgleich ein geeignetes Lösungsmittel, z.B. H<sub>2</sub>O, im Autoklaven vorgelegt werden. Nach der isothermen Methode, bei der kein Temperaturgradient angelegt wird, wurde der gut verschlossene Autoklav einfach bei der gewünschten Temperatur in den Trockenschrank gestellt. Vor dem Öffnen der Ampulle war es unbedingt notwendig, das Lösungsmittel erneut mit flüssigem Stickstoff auszufrieren.



- 1 Abgeschmolzene Quarzglasampulle
- 2 Teflonbeschichteter Innenraum des Stahlautoklaven
- 3 Teflondichtung
- 4 Schraubverschluss

Abbildung 2.2.: Versuchsanordnung für solvothermale Synthesen nach Rabenau.<sup>[29]</sup>

### 2.1.5 Belichtungstechnik

Zur Untersuchung der lichtinduzierten Effekte in ausgewählten Verbindungen (Kap. 7) mussten die Proben unter definierten Bedingungen belichtet werden. Zu diesem Zweck wurde eine Belichtungsapparatur konstruiert, siehe Abbildung 2.3.

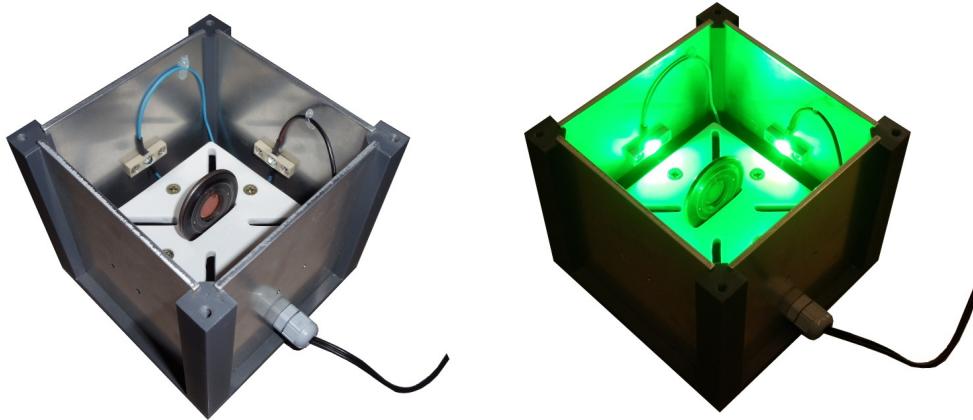


Abbildung 2.3.: Belichtungsapparatur mit aus- und eingeschalteten LEDs (links/ rechts).

Als Lichtquelle dienten vier HighPower-LEDs vom Typ LXHL-PM09 (Luxeon III Emitter) der Firma Philips Lumileds, die an den vier Seitenwänden eines 10x10x10 cm großen Gehäuses befestigt waren. Die LEDs wurden über eine Gleichstromquelle mit einem maximalen Durchlassstrom von 600 mA betrieben. Der emittierte Wellenlängenbereich lag zwischen 520 und 550 nm, mit einem Emissionsmaximum bei 530 nm (grün). Weitere technische Daten zu den verwendeten LEDs können dem Datenblatt [30] entnommen werden.

Um eine möglichst effiziente Belichtung zu erreichen, wurden die mikrokristallinen Proben in Form dünner Schichten präpariert. Hierzu wurde die jeweilige Probe in einem Achatmörser fein pulverisiert, mit sehr wenig Baysilone-Paste zwischen zwei Mylarfolien fixiert und anschließend auf einem Flachbettträger befestigt. Die Schichtdicke betrug weniger als 0.1 mm. Dadurch war gewährleistet, dass auch das gesamte Probenmaterial belichtet wurde. Darüber hinaus konnten die so präparierten Träger auch in der Röntgenpulverdiffraktometrie (Kap. 2.2.1) und in der Raman-Spektroskopie (Kap. 2.2.8) verwendet werden, so dass die Proben zwischen den Belichtungsperioden nicht jedes Mal neu präpariert werden mussten. Abgesehen von der Zeitersparnis, war ein großer Vorteil dieser Präparationsmethode, dass sämtliche Messungen an ein und derselben Probe erfolgten und so die Vergleichbarkeit der einzelnen Messergebnisse untereinander erhöht wurde. Ein ständiges "Umpräparieren" der Probe hätte diese unter Umständen negativ beeinflusst. Zur Belichtung wurden die Flachbettträger aufrecht in die entsprechende Halterung gestellt und der Kasten mit einem Deckel verschlossen. Nach jeder Belichtungsperiode wurden von der Probe zunächst ein

Raman-Spektrum und anschließend ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Danach wurde der Träger wieder zurück in den Kasten gestellt und die Belichtung fortgesetzt. Konkrete Angaben zu den Belichtungszeiten und Stromstärken sind den jeweiligen Experimenten in Kapitel 7 zu entnehmen.

## 2.2 Charakterisierungsmethoden

### 2.2.1 Pulverdiffraktometrie

Zur Charakterisierung der Proben wurde unter anderem die Röntgenpulverdiffraktometrie eingesetzt. Die Messungen wurden auf einem STADI P Pulverdiffraktometer der Firma Stoe & Cie durchgeführt. Als Röntgenstrahlung diente  $\text{Cu}K_{\alpha 1}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ , die durch einen Germaniumeinkristall monochromatisiert wurde. Mittels eines ortsempfindlichen Detektors (PSD) wurden die Reflexintensitäten im Bereich von  $8^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  bei variabler Messzeit bestimmt. Als externer Standard wurde Silizium verwendet. Die mikrokristallinen Proben wurden in einem Achatmörser fein verrieben, mit wenig Baysilone-Paste zwischen zwei Mylarfolien fixiert und anschließend auf Flachbettträgern befestigt. Luftempfindliche Proben mussten unter Schutzgasatmosphäre in Markröhrenchen präpariert werden. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgte mit dem Programmpaket *WinXPOW* <sup>[31]</sup> von Stoe. Für Strukturverfeinerungen nach der Rietveld-Methode (Kap. 2.3) wurde das Programm *JANA2006* <sup>[32]</sup> benutzt.

### 2.2.2 Weissenbergaufnahmen

Unter dem Lichtmikroskop fand eine erste Auslese zur Einkristallstrukturanalyse geeigneter Kristalle statt, die anschließend in Toluol gewaschen und mit Hilfe eines in Toluol löslichen Polymerklebers an der Spitze eines dünnen Glasfadens fixiert wurden. Die Präparation von luftempfindlichen Kristallen erfolgte in der Glovebox unter Schutzgasatmosphäre. Dazu wurden die Kristalle in perfluoriertem Ether gewaschen und mit einem Zweikomponentenkleber an der Spitze eines dünnen Glasfadens fixiert. Dieser wurde in ein Markröhrenchen überführt, welches anschließend abgeschmolzen wurde. Zur Prüfung der Qualität und Streukraft der aufgeklebten Kristalle wurden auf einer Weissenbergkamera der Firma Huber Schwenkaufnahmen aufgenommen. Als Röntgenstrahlung diente  $\text{Cu}K_{\alpha}$ -Strahlung. Die Kamera war mit einem Nickelfilter ausgestattet.

### 2.2.3 Einkristallstrukturanalyse

Für die Einkristallstrukturanalyse wurde ein IPDS I (Imaging Plate Diffraction System) der Firma Stoe & Cie verwendet. Als Röntgenstrahlung diente  $MoK_{\alpha}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , die durch einen Graphiteinkristall monochromatisiert wurde. Für Tieftemperaturmessungen stand ein Oxford Cryosystem zur Verfügung, das die Kristalle auf etwa 100 K kühlen konnte. Die Analyse und Integration der Daten erfolgte mit Hilfe des Programmpakets *X-Area* <sup>[33]</sup> von Stoe. Eine numerische Absorptionskorrektur der gemessenen Reflexe wurde mit den Programmen *X-RED* <sup>[34]</sup> und *X-SHAPE* <sup>[35]</sup> durchgeführt. Dabei werden die Kristallform und -größe optimiert, bis die Intensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe identisch sind. Unter Zuhilfenahme des Programms *XPREP* <sup>[36]</sup> wurde die Auswahl der Raumgruppe getroffen. Für die Strukturlösung und -verfeinerung stand das Programmpaket *WinGX* <sup>[37]</sup> zur Verfügung. Darin wurde die Struktur mit Hilfe der Programme *SHELXS-97* <sup>[38]</sup>, *SIR-92* <sup>[39]</sup>, *SIR-97* <sup>[40]</sup>, *SIR-2004* <sup>[41]</sup> oder *Superflip* <sup>[42]</sup> gelöst und anschließend mit den Programmen *SHELXL-97* <sup>[38]</sup> oder *JANA2006* <sup>[32]</sup> verfeinert. Für die weitere Strukturanalyse wurde das Programmpaket *PLATON* <sup>[43]</sup> verwendet. Hierbei kamen vor allem die Programme *ADDSYM*, *StructTidy* und *TwinRotMat* zum Einsatz. Mit ihrer Hilfe lassen sich nicht berücksichtigte Symmetrieelemente aufspüren, Strukturen in die Standardaufstellung überführen und eventuell vorhandene Verzwilligungen ausfindig machen. Zur Visualisierung der in dieser Arbeit diskutierten Strukturen wurde das Programm *Endeavour* <sup>[44]</sup> benutzt. Die Schwingungsellipsoide wurden dabei standardmäßig mit 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abweichungen davon werden explizit im Text erwähnt. Die Berechnung der Polyedervolumina erfolgte mit Hilfe des Programms *IVTON* <sup>[45]</sup>.

### 2.2.4 Thermische Analysen

Zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Verbindungen wurden DTA (Differenz-Thermo-Analyse)- und DSC (Differential Scanning Calorimetry)-Messungen durchgeführt. Die DTA-Messungen erfolgten an einer Setaram DTA-TG 92-16.18. Hierzu wurden die pulverförmigen Proben in evakuierte Quarzampullen von etwa 10 mm Länge und 2 mm Durchmesser eingeschmolzen und gegen Aluminiumoxid als externen Standard vermessen. Für die DSC-Messungen wurden die pulverförmigen Proben in einen Aluminiumtiegel mit Deckel gegeben und unter Argon an einem Mettler Toledo DSC 30 vermessen. Zur Referenzierung diente ein leerer Tiegel. Soweit im Text nicht anders angegeben, betrug die Heizrate jeweils 10 °C pro Minute.

## 2.2.5 Rasterelektronenspektroskopie

Qualitative und quantitative Angaben über die elementare Zusammensetzung der Kristalle wurden mit Hilfe energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) erhalten. Die Messungen wurden in Kooperation mit der Firma Siemens VDO Automotive an einem CamScan Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Die Auswertung der aufgenommenen EDX-Spektren wurde mit dem Programm *EDAX Genesis* <sup>[46]</sup> durch Mitarbeiter der Firma Siemens VDO Automotive vorgenommen. Darüber hinaus stand ein Zeiss DSM 950 Rasterelektronenmikroskop für die Aufnahme von Bildern zur Verfügung.

## 2.2.6 $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie

### Lösungsmittel-NMR

Zur Charakterisierung der in  $\text{CS}_2$  löslichen Phosphorsulfide wurden  $^{31}\text{P}$ -NMR (Nuclear Magnetic Resonance) Spektren an einem Avance 400 der Firma Bruker BioSpin GmbH aufgenommen. Als externe Referenz diente 85%-ige Phosphorsäure. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe des Programms *WIN-NMR 1D* <sup>[47]</sup>.

### Festkörper-NMR

Nicht-lösliche Phosphorpolysulfide wurden mittels  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR Spektroskopie charakterisiert. Die Messungen erfolgten in Kooperation mit der Universität Bayreuth (Prof. Dr. Senker) an einem Bruker Avance DSX Spektrometer bei einer magnetischen Flussdichte von 7.05 Tesla und einer Phosphor-Resonanzfrequenz von 121.49 MHz. Zur Signal-Referenzierung diente 85%-ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Die Signalentfaltung wurde mit dem Programm *Matlab* unter Verwendung von Pseudo-Voigt-Profilfunktionen mit einheitlicher Halbwertsbreite durchgeführt.

## 2.2.7 UV/VIS-Spektroskopie

Die Messung der Festkörper-UV/VIS-Spektren erfolgte auf einem Omega 20 Spektralphotometer der Firma Bruins Instruments. Unter Verwendung einer Ulbricht-Kugel wurden hierbei zunächst Remissionsspektren aufgenommen, die anschließend mit Hilfe der Kubelka-Munk-Theorie<sup>[48]</sup> nach Gl. (2.1) in Absorptionsspektren transformiert wurden.

$$A = R \cdot \frac{\left(\frac{1-R}{100}\right)^2}{200} \quad (2.1)$$

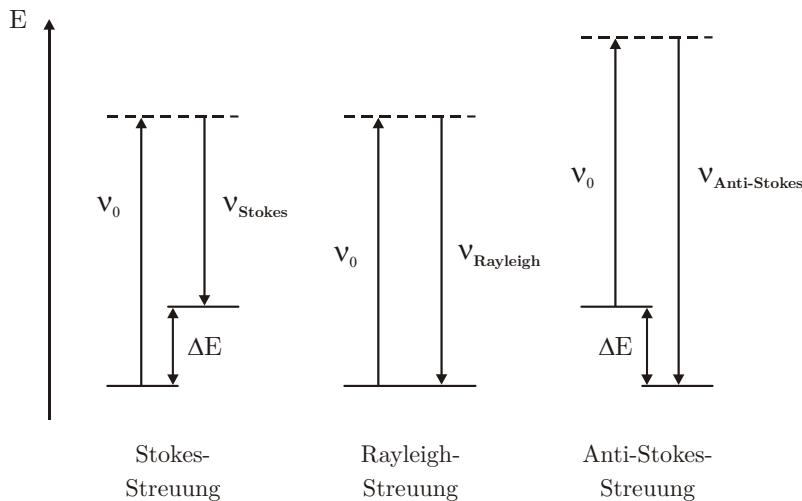
$A$       Absorption  
 $R$       Remission

Als Referenz diente BaSO<sub>4</sub>. Der detektierte Bereich lag zwischen 380- 1100 nm bei einer Auflösung von 1 nm. Zur Bedienung des Spektralphotometers wurde das Programm *OMEGA*<sup>[49]</sup> verwendet. Die optische Bandlücke wurde aus dem Schnittpunkt der Geraden der linearen Extrapolation der Absorptionskante und der Grundlinie ermittelt.

## 2.2.8 Raman-Spektroskopie

Zur genaueren Analyse der Bindungsverhältnisse in den untersuchten Verbindungen hat sich die Raman-Spektroskopie als sehr empfindliche und zuverlässige Methode bewährt. Die Raman-Spektren wurden auf einem Varian FTS 7000e Spektrometer mit angeschlossenem Varian FT-Raman Modul aufgenommen. Letzteres verfügte über einen Nd:YAG Laser mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 1064$  nm und einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Germanium Detektor. Die Präparation der mikrokristallinen Proben erfolgte zumeist in Duranglaskapillaren mit einem Aussendurchmesser von 1.5 mm. Darüber hinaus kamen zur Untersuchung der lichtinduzierten Effekte (Kap. 7) auch Flachbettträger zum Einsatz, auf denen die Proben analog zur Pulverdiffraktometrie in Form dünner Schichten präpariert wurden. Die Auflösung der Spektren betrug 2cm<sup>-1</sup>. Zur Bedienung des Spektrometers und zur Auswertung der Spektren wurde die *Varian Resolutions Pro Software*<sup>[50]</sup> verwendet. Die im Text angegebenen relativen Raman-Intensitäten entsprechen: (vw) = sehr schwach, (w) = schwach, (m) = mittel, (s) = stark, (vs) = sehr stark, (sh) = Schulter und (b) = breit.

Die Raman-Spektroskopie zählt ebenso wie die IR-Spektroskopie zu den schwingungsspektroskopischen Methoden, allerdings beruhen beide auf unterschiedlichen physikalischen Grundlagen.<sup>[51]</sup> Während bei der IR-Spektroskopie die Anregung vom Schwingungsgrundzustand in einen höheren Zustand durch Absorption von Lichtquanten erfolgt, beruht die Raman-Spektroskopie auf der inelastischen Streuung von Photonen. Grundsätzlich lassen sich drei Arten von Streuung unterscheiden, siehe Abbildung 2.4.



**Abbildung 2.4.:** Schematische Darstellung der Energiezustände bei der elastischen Rayleigh- und der inelastischen Stokes- bzw. Anti-Stokes-Streuung.

Bei der Rayleigh-Streuung handelt es sich um einen elastischen Streuvorgang. Das Streulicht besitzt dieselbe Frequenz ( $v_{\text{Rayleigh}}$ ) wie das Erregerlicht ( $v_0$ ) und der Energiezustand des Moleküls nach dem Streuvorgang ist identisch zu dem davor. Bei der Stokes- und Anti-Stokes-Streuung handelt es sich dagegen um inelastische Streuvorgänge. Sie bilden somit den Raman-Effekt. Das Streulicht besitzt eine im Vergleich zum Erregerlicht niedrigere ( $v_{\text{Stokes}}$ ) bzw. höhere Frequenz ( $v_{\text{Anti-Stokes}}$ ). Entsprechend ist der Energiezustand des Moleküls nach dem Streuvorgang höher (Stokes) bzw. niedriger (Anti-Stokes) als davor. Die aufgenommene bzw. abgegebene Energie  $\Delta E$  entspricht der Schwingungsenergie. Im Raman-Spektrum findet man deshalb neben der starken Linie des Erregerlichts (Rayleigh-Streuung), eine Reihe von weiteren Linien, die relativ dazu, um den gleichen Betrag zu kleineren (Stokes) bzw. größeren (Anti-Stokes) Wellenzahlen verschoben sind. Diese Linien werden als Stokes- bzw. Anti-Stokes-Linien bezeichnet, wobei letztere eine niedrigere Intensität aufweisen. Der Grund dafür ist, dass bei der Anti-Stokes-Streuung die Anregung nicht vom Schwingungsgrundzustand, sondern von einem weniger popularisierten, angeregten Schwingungszustand ausgeht. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Raman-Streuung

ist jedoch sehr gering. Der Großteil des eingestrahlten Lichts passiert die Probe ohne gestreut zu werden. Aus diesem Grund wird zur Anregung ein Laser mit hochenergetischer, monochromatischer Strahlung als Lichtquelle verwendet. Durch die größere Photonenzahl nimmt die Wahrscheinlichkeit für eine Streuung zu und es können ausreichende Intensitäten erzeugt werden.

Die Voraussetzung für das Auftreten einer Raman-aktiven Schwingung ist, dass sich die Polarisierbarkeit  $\alpha$  des Moleküls während der Schwingung ändert, siehe Gleichung 2.2.

$$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \neq 0 \quad (2.2)$$

Im Gegensatz dazu ist eine Schwingung IR-aktiv, wenn sich das Dipolmoment  $\mu$  des Moleküls während der Schwingung ändert, siehe Gleichung 2.3.

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial q} \right) \neq 0 \quad (2.3)$$

Für Moleküle mit Inversionszentrum gilt darüber hinaus das Alternativverbot. Demzufolge sind alle Raman-aktiven Schwingungen IR-inaktiv und umgekehrt. Konkret sind alle Schwingungen, die symmetrisch zum Inversionszentrum erfolgen Raman-aktiv und alle, die anti-symmetrisch zum Inversionszentrum erfolgen IR-aktiv. Die Anzahl der auftretenden Banden lässt weitere Rückschlüsse auf die Molekülsymmetrie zu. Grundsätzlich entspricht die Anzahl der Normalschwingungen der Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade. Für lineare Moleküle sind das  $3n-5$  und für gewinkelte Moleküle  $3n-6$ , wobei  $n$  für die Anzahl der Atome steht. Im Spektrum treten jedoch in aller Regel weniger Schwingungen auf, als man nach dieser Rechnung erwarten würde. Der Grund dafür liegt in der Molekülsymmetrie. So können, abgesehen vom Inversionszentrum, noch weitere Symmetrieelemente vorhanden sein, die dazu führen, dass energetisch entartete Schwingungen bei der gleichen Wellenzahl auftreten.

## 2.3 Die Rietveld-Methode

Die willkürliche Orientierung der Kristallite und der damit einhergehende Informationsverlust sind ein grundsätzliches Problem der Pulverdiffraktometrie. Durch die eindimensionale Auftragung der Intensität  $I$  als Funktion des Beugungswinkels  $2\theta$  sind einzelne Reflexe häufig nicht aufgelöst, sondern überlappen mit benachbarten Reflexen, wodurch deren Indizierung und Integration erheblich erschwert werden. Dementsprechend sind auch alle strukturellen Informationen über die Substanz, die im Pulverdiffraktogramm enthalten sind, nicht ohne Weiteres zugänglich. Der niederländische Physiker *Hugo M. Rietveld* hat sich intensiv mit dieser Problematik beschäftigt und 1967 eine Methode entwickelt, die in der Lage ist den maximalen Informationsgehalt aus einem Pulverdiffraktogramm zu extrahieren.<sup>[52-53]</sup> Die später nach ihm benannte Rietveld-Methode (früher PFSR = whole pattern fitting structure refinement) wird in erster Linie zur Verfeinerung der Kristallstrukturen polykristalliner Substanzen, aber auch zur quantitativen Phasenanalyse verwendet. Obwohl die Methode ursprünglich für die Neutronenbeugung entwickelt wurde, wird sie seit den 1980er Jahren ebenso erfolgreich für Untersuchungen mit Röntgenstrahlung eingesetzt. Nicht zuletzt haben auch die immer leistungsfähigeren Rechner ihren Anteil an der wachsenden Popularität dieser Methode. Im Folgenden sollen das Prinzip<sup>[52-53]</sup> und einige theoretische Grundlagen<sup>[54]</sup> erläutert werden.

### Prinzip und mathematische Grundlagen

„*The use of profile intensities instead of the integrated intensities in the refinement procedure (...) allows the extraction of the maximum amount of information contained in the powder diagram.*“<sup>[53]</sup>

Das vorstehende Zitat verdeutlicht das grundlegende Prinzip der Rietveld-Methode. Während bei den „herkömmlichen“ Verfeinerungsverfahren stets integrale Intensitäten<sup>a</sup> verwendet werden, wird bei der Rietveld-Methode gegen sogenannte Profilintensitäten verfeinert. Letztere entsprechen den tatsächlich gemessenen Intensitätswerten (Counts) einzelner Messpunkte. Ausgehend von einem (Start-)Strukturmodell wird ein Pulverdiffraktogramm berechnet, welches Schritt für Schritt an das gemessene Diffraktogramm angepasst wird. Hierbei werden neben den strukturellen Parametern des Modells auch Profil- und Untergrundparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert, bis eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen den theoretisch berechneten Intensitätswerten  $y_{ci}$  und den gemessenen Intensitätswerten  $y_{oi}$  erreicht ist.

Die Größe  $S_y$ , die im Laufe der Verfeinerung minimiert wird, ist nach Gl. (2.4) als Summe über alle Messpunkte definiert.

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (2.4)$$

$w$	Gewichtungsfaktor
$y_{oi}$	gemessene Intensität am $i$ -ten Messpunkt
$y_{ci}$	berechnete Intensität am $i$ -ten Messpunkt

Die theoretische Berechnung der Intensität am  $i$ -ten Messpunkt  $y_{ci}$  erfolgt nach Gl. (2.5) durch Summieren der Intensitätsbeiträge einzelner Bragg-Reflexe und des Untergrundes zum  $i$ -ten Messpunkt.

$$y_{ci} = S \cdot \sum_K m_K \cdot L_K \cdot |F_K|^2 \cdot \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) \cdot P_K \cdot A \cdot S_r \cdot E + y_{bi} \quad (2.5)$$

$y_{ci}$	berechnete Intensität am $i$ -ten Messpunkt
$S$	Skalierungsfaktor
$K$	Bragg-Reflex mit Millerschen Indices $h k l$
$m_K$	Multiplizitätsfaktor für den Reflex $K$
$L_K$	Lorentz-Polarisationsfaktor für den Reflex $K$
$F_K$	Strukturfaktor für den Reflex $K$
$\Phi$	Profilfunktion des Reflexes $K$ ,
	$\theta_i$ gemessene Position des Reflexes $K$ , $\theta_K$ berechnete Position des Reflexes $K$
$P_K$	Faktor für bevorzugte Orientierung
$A$	Absorptionsfaktor
$S_r$	Faktor für Oberflächenrauhigkeit
$E$	Extinktionskoeffizient
$y_{bi}$	Untergrundintensität am $i$ -ten Messpunkt

Dies entspricht einer Zerlegung des gemessenen Diffraktionsprofils in einzelne Bragg-Reflexe (pattern decomposition). Um deren Intensitätsbeiträge zu einem bestimmten Messpunkt zu ermitteln muss das Reflexprofil jedes einzelnen möglichst gut mit einer Profilfunktion  $\Phi$  beschrieben werden. Bei der Verwendung von Neutronenstrahlung lassen sich die Reflexprofile über den gesamten Winkelbereich sehr gut mit einer Gauß-Funktion  $G$  beschreiben.

$$G = \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{H_K \sqrt{\pi}} \cdot \exp \frac{-4 \ln 2 (2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \quad (2.6)$$

Dabei muss die winkelabhängige Änderung der Halbwertsbreite  $H_K^{Gauss}$  nach Gl. (2.7) berücksichtigt werden.<sup>[55]</sup>

$$H_K^{Gauss} = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (2.7)$$

$U, V, W$  verfeinerbare Parameter

Verwendet man aber Röntgenstrahlung führt dies zu deutlich komplizierten Reflexprofilen, die sich in Abhängigkeit von  $2\theta$  signifikant ändern. Eine umfassende Analyse der Reflexprofile in Röntgendiffraktogrammen zeigte Gauß-Profile bei kleinem  $2\theta$  und Lorentz-Profile bei großem  $2\theta$ .<sup>[56]</sup>

$$L = \frac{2}{H_K \pi} \cdot \frac{1}{\left[ 1 + \frac{4(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]} \quad (2.8)$$

Nach Gl. (2.9) zeigen auch Lorentz-Profile eine winkelabhängige Änderung ihrer Halbwertsbreite  $H_K^{Lorentz}$ .

$$H_K^{Lorentz} = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (2.9)$$

$X, Y$  verfeinerbare Parameter

Die Pseudo-Voigt-Funktion  $pV$  ist eine Mischung aus Gauß- und Lorentz-Funktion und daher hervorragend geeignet um die Winkelabhängigkeit der Reflexprofile bei der Verwendung von Röntgenstrahlung zu beschreiben.

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (2.10)$$

$\eta$  Mischungsparameter

Dazu wird der Mischungsparameter  $\eta$  als Funktion von  $2\theta$  definiert. Auf diese Weise wird gewährleistet, dass bei kleineren Beugungswinkeln der Gauß-Anteil und bei größeren Beugungswinkeln der Lorentz-Anteil überwiegt. Daneben gibt es noch viele weitere Profilfunktionen, auf die hier allerdings nicht eingegangen werden soll, da sie nicht in *JANA2006*<sup>[32]</sup> implementiert sind.

Gl. (2.5) zeigt, dass bei der Rietveld-Methode abgesehen von den Profilparametern noch zahlreiche weitere Parameter berücksichtigt werden müssen. Für den Chemiker sind hierbei vor allem die strukturellen Parameter des Modells von Interesse, die nach Gl. (2.11) allesamt im Strukturfaktor  $F_K$  enthalten sind.

$$F_K = \sum_{j=1}^N a_j \cdot f_j \cdot \exp\left[-B \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right] \cdot \exp[2\pi i \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2.11)$$

$a_j$  Positionsmultiplikator

$f_j$  atomarer Streufaktor

$B$  Debye-Waller-Faktor (mit  $B = 8\pi^2 U$ ;  $U$  Auslenkungsparameter)

$h \ k \ l$  Millersche Indices

$x_j, y_j, z_j$  Positionsparameter des  $j$ -ten Atoms in der Elementarzelle

Da zu Beginn jeder Verfeinerung ein Startmodell benötigt wird, ist die Rietveld-Methode in erster Linie ein Verfahren zur Strukturverfeinerung und nicht zur *ab-initio* Strukturlösung. Das verwendete Strukturmodell sollte möglichst nahe an der korrekten Struktur sein (z.B. eine isotype Struktur) um bei der Verfeinerung zu einem globalen Minimum zu führen. Schlechte Startmodelle können die Verfeinerung komplett misslingen lassen oder führen unter Umständen zu lokalen Minima.

Zur Beurteilung der Qualität einer Rietveld-Verfeinerung werden in Analogie zur Einkristallstrukturanalyse verschiedene Gütefaktoren herangezogen, deren Definitionen im Folgenden aufgeführt sind.

$$R_F = \frac{\sum_{K} |\sqrt{I_o} - \sqrt{I_c}|}{\sum_{K} \sqrt{I_o}} \quad (2.12)$$

$$R_B = \frac{\sum_{K} |I_o - I_c|}{\sum_{K} I_o} \quad (2.13)$$

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i y_{oi}} \quad (2.14)$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_{oi})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.15)$$

$$GooF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.16)$$

---

$R_F$	Strukturfaktor- $R$ -Wert
$R_B$	Bragg- $R$ -Wert
$R_p$	Profil- $R$ -Wert
$R_{wp}$	gewichteter Profil- $R$ -Wert
$I_o$	gemessene integrale Intensität des Reflexes $K$
$I_c$	berechnete integrale Intensität des Reflexes $K$
$y_{oi}$	gemessener Intensitätswert am $i$ -ten Messpunkt
$y_{ci}$	berechneter Intensitätswert am $i$ -ten Messpunkt
$y_{bi}$	Untergrundbeitrag zum Intensitätswert am $i$ -ten Messpunkt
$w_i$	Gewichtungsfaktor
$GooF$	Goodness of Fit
$R_{exp}$	theoretisches Minimum Wert für $R_{wp}$

Darüber hinaus werden vor allem grafische Darstellungen eingesetzt um sowohl den Verlauf als auch das Resultat der Verfeinerung zu kontrollieren. Mit Hilfe sogenannter Differenzplots wird das gemessene und berechnete Profil miteinander verglichen. Damit lassen sich Fehler im Modell, wie zum Beispiel bei der Untergrundmodellierung oder den Gitterkonstanten ebenso erkennen wie unkorrigierte Asymmetrie oder Phasenverunreinigungen.

### 3 Phosphorsulfide und -polysulfide

#### 3.1 Polymorphie der Phosphorsulfide

Das System Phosphor-Schwefel beinhaltet eine Vielzahl binärer Verbindungen. Mit Ausnahme von  $P_{14}S$  [57] bestehen sie aus käfigartigen Molekülen mit der allgemeinen Formel  $P_4S_n$  ( $n = 2-10$ ). Der maximale Schwefelgehalt pro Molekül (71.4 at%-S) ist somit im „Phosphorpentasulfid“  $P_4S_{10}$  gegeben, siehe Abbildung 3.1. Die Molekülstrukturen leiten sich formal vom  $P_4$ -Tetraeder des weißen Phosphors ab, indem die Schwefelatome entweder durch Insertion in eine P-P-Bindung oder exocyclische Addition an ein Phosphoratom des  $P_4$ -Tetraeders eingeführt werden. In Anbetracht der zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten ist für jede beliebige Zusammensetzung eine Vielzahl von Konstitutionsisomeren denkbar. Zusätzlich können auch unterschiedliche Packungsvarianten auftreten, in denen die relative Anordnung der Moleküle zueinander verschieden ist.

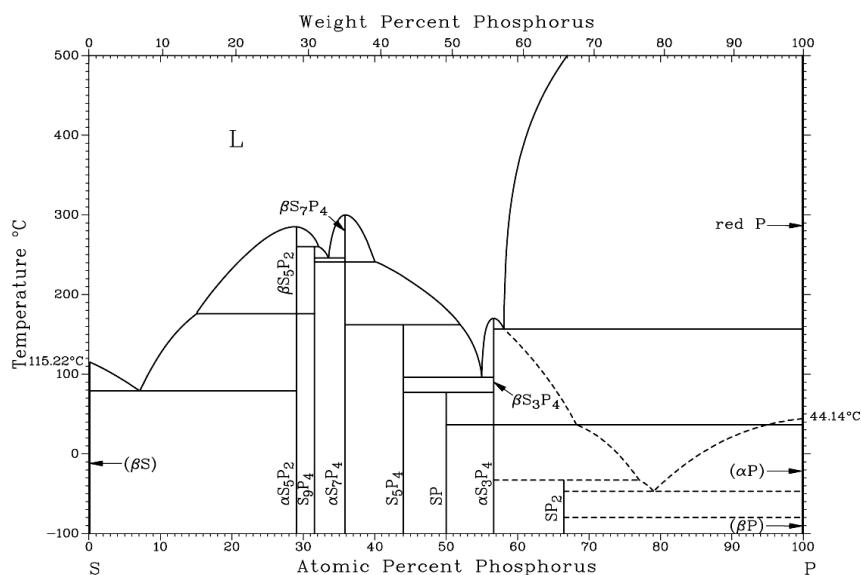


Abbildung 3.1.: Phasendiagramm Phosphor-Schwefel nach Blachnik [16], entnommen aus [58].

Abbildung 3.2 zeigt eine Übersicht der bis dato kristallographisch charakterisierten binären Phosphorsulfide. Bedauerlicherweise ist die Nomenklatur der Phosphorsulfide nicht systematisch. Stattdessen findet man in der Literatur ein verwirrendes Durcheinander an griechischen Vorsilben und römischen Zahlen als numerischen Indizes, die verwendet werden um zwischen Konstitutionsisomeren, aber auch unterschiedlichen kristallinen Modifikationen des gleichen Moleküls zu unterscheiden.

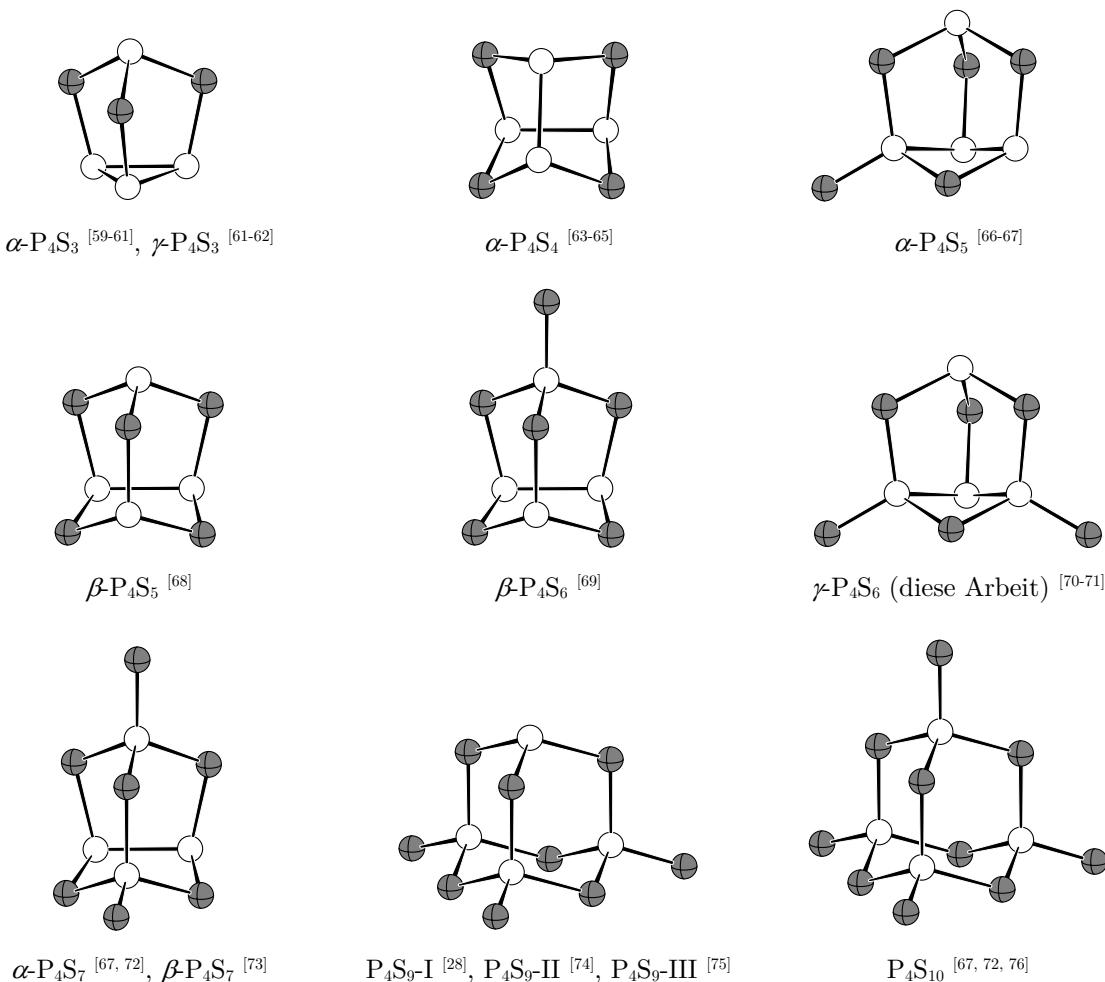
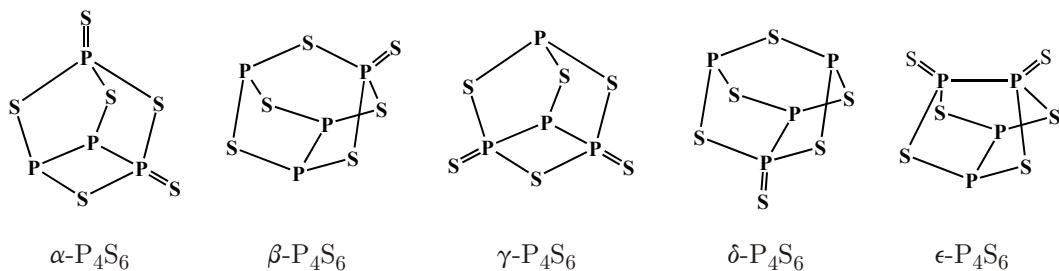


Abbildung 3.2.: Übersicht der kristallographisch charakterisierten binären Phosphorsulfide.  $\bullet$  P  $\bullet$  S

Die Darstellung der Phosphorsulfide gestaltet sich unterschiedlich schwierig. Während die kongruent schmelzenden Phosphorsulfide  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>,  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>7</sub> und P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> durch einfaches Zusammenschmelzen der Elemente in stöchiometrischen Mengen erhalten werden, sind die übrigen Phosphorsulfide nicht auf diesem Weg zugänglich.<sup>[16]</sup> So bildet sich  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub> in einer Lösung von P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> und Schwefel in CS<sub>2</sub> unter katalytischer Einwirkung von Iod an Tageslicht.<sup>[16, 77-78]</sup> Eine weitere Möglichkeit zur Synthese der Phosphorsulfide besteht in der Sulfurierung schwefelarmer Käfige mit geeigneten Sulfurierungsmitteln, wie z.B. Ph<sub>3</sub>PnS (Pn = As, Sb) oder [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>S.<sup>[63, 79]</sup> Umgekehrt eignen sich Phosphine, wie z.B. PPh<sub>3</sub> zur Desulfurierung schwefelreicher Käfige.<sup>[16, 69, 80-83]</sup> Die beschriebenen Syntheserouten führen oftmals nicht zu phasenreinen Produkten sondern zu Gemischen verschiedener Phosphorsulfide. Zu deren Identifizierung wird in erster Linie die <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie eingesetzt. Mit Ausnahme von  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> sind alle Phosphorsulfide recht luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

## 3.2 Das Phosphorsulfid $\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$

In der Literatur werden fünf Konstitutionsisomere des  $\text{P}_4\text{S}_6$  beschrieben, deren Molekülstrukturen in Abbildung 3.3 gezeigt sind. Kristallographische Daten existieren jedoch nur zu  $\beta\text{-P}_4\text{S}_6$ .<sup>[68]</sup> Im Gegensatz dazu wurden  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_6$ <sup>[83]</sup>,  $\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$ <sup>[79, 84]</sup>,  $\delta\text{-P}_4\text{S}_6$ <sup>[85]</sup> und  $\epsilon\text{-P}_4\text{S}_6$ <sup>[85]</sup> ausschließlich durch  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie charakterisiert.



**Abbildung 3.3.:** Bekannte Molekülstrukturen von  $\text{P}_4\text{S}_6$ .<sup>[68, 79, 83-85]</sup>

Die Verbindung  $\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$  wurde zum ersten Mal von *Jason* beobachtet, als er die Produkte und Mechanismen der Oxidation von Phosphor durch Schwefel bei niedrigen Temperaturen ( $<100^\circ\text{C}$ ) untersuchte.<sup>[84]</sup> 1997 konnte er zeigen, dass durch Sulfurierung von  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$  mit Triphenylarsensulfid eine alternative Möglichkeit zur Synthese von  $\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$  besteht.<sup>[79]</sup> Wie bereits oben erwähnt, erfolgte die Identifizierung und strukturelle Charakterisierung lediglich durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie. Nun ist es gelungen  $\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$  in kristalliner Form zu erhalten und röntgenographisch zu charakterisieren.<sup>[70-71]</sup>

### 3.2.1 Darstellung

Zur Darstellung von  $\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$  wurden äquimolare Mengen an Eisen(III)-chlorid und  $\text{P}_4\text{S}_3$  in einem 2:1 Lösungsmittelgemisch aus trockenem  $\text{CS}_2$  und Chloroform gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für acht Wochen in einem Schlenkrohr unter Argon aufbewahrt. Langsames Verdampfen des Lösungsmittelgemisches bei Raumtemperatur und unter Schutzgasbedingungen führte zur Bildung weniger gelber Kristalle von  $\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$ , neben größeren Mengen an unreagierten Edukten. Die Präparation der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle erfolgte in der Glovebox unter Argon.

### 3.2.2 $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie

Abbildung 3.4 zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung für die oben beschriebene Reaktion. Eine vollständige Liste der beobachteten Signale befindet sich im Anhang, siehe Tabelle A3.1. Die Zuordnung der Signale zeigt, dass es sich um ein Gemisch der Phosphorsulfide  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3$ ,  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_7$  und  $\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$  handelt. Die erhaltenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten für  $\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$  stimmen sehr gut mit denen von Jason<sup>[79]</sup> überein, siehe Tabelle 3.1.

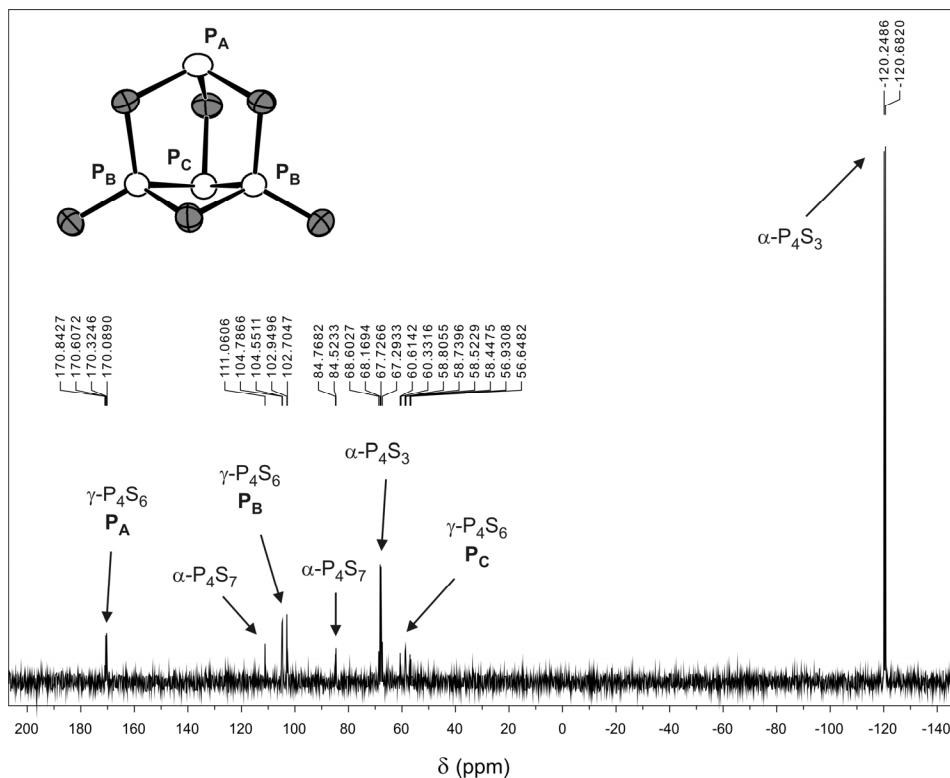


Abbildung 3.4.:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung und Zuordnung der Signale.

Tabelle 3.1.:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten für  $\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$ .

	gemessen	Literatur <sup>[79]</sup>
Spinsystem	AB <sub>2</sub> C	AB <sub>2</sub> C
$\delta_A$	170.47 ppm	169.5 ppm
$\delta_B$	103.74 ppm	103.0 ppm
$\delta_C$	58.63 ppm	58.4 ppm
$J_{AB}$	38.14 Hz	38.7 Hz
$J_{AC}$	45.78 Hz	46.7 Hz
$J_{BC}$	298.31 Hz	298.8 Hz

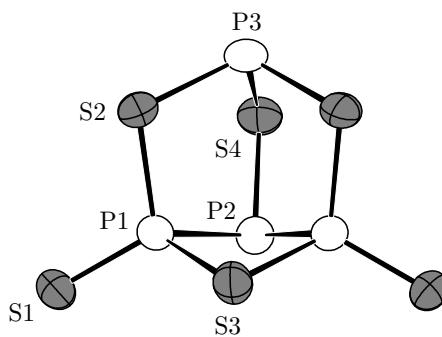
### 3.2.3 Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von  $\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$  konnte durch Röntgenstrukturanalyse an einem pseudomeroedrisch verzwilligten Einkristall bestimmt werden. Die Verzwilligung kann am Beugungsbild nicht erkannt werden, da die Reflexe beider Individuen vollständig überlagern. Alle Reflexe lassen sich mit einer orthorhombisch  $P$ -zentrierten Zelle indizieren. Die Auslöschungsbedingungen deuten auf  $Pmmn$  (Nr. 59),  $P222_1$  (Nr. 17) und  $Pmn2_1$  (Nr. 31) als mögliche Raumgruppen hin. Die Strukturlösung führt lediglich in der Raumgruppe  $Pmn2_1$  zu einem sinnvollen Strukturmodell mit einzelnen  $\text{P}_4\text{S}_6$ -Molekülen, welches sich allerdings nicht zu vernünftigen  $R$ -Werten verfeinern lässt. Die weitere Analyse des Datensatzes zeigt, dass die wahre Metrik monoklin  $P$  sein muss. Ein Indiz dafür ist, dass der interne  $R$ -Wert für die höhere Symmetrie mit 0.297 im Vergleich zur niedrigeren Symmetrie mit 0.032 deutlich schlechter ist. In der monoklinen Aufstellung ist nur die Auslöschungsbedingung für  $2_1 \parallel b$  erfüllt. Somit kommen  $P2_1$  oder  $P2_1/m$  als mögliche Raumgruppen in Frage. Aufgrund der pseudomeroedrischen Verzwilligung ist das  $|E^2-1|$ -Kriterium mit 0.814 wenig aussagekräftig. Die Strukturlösung wird deshalb zunächst in der höher- und zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/m$  durchgeführt. Die Strukturlösung mit direkten Methoden gelingt und bereits nach wenigen Verfeinerungszyklen ergibt sich ein sinnvolles Strukturmodell. Vernünftige  $R$ -Werte werden allerdings erst nach Berücksichtigung der Verzwilligung erhalten. Die nachfolgenden Zwillingsgesetze ergeben sich aus dem Symmetriebau von der scheinbaren Laue-Klasse  $2/m$   $2/m$   $2/m$  nach  $2/m$ . Der Zwillingsanteil beträgt 13.8(4)%.

$$2 \parallel a = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad m \perp a = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$2 \parallel c = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad m \perp c = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

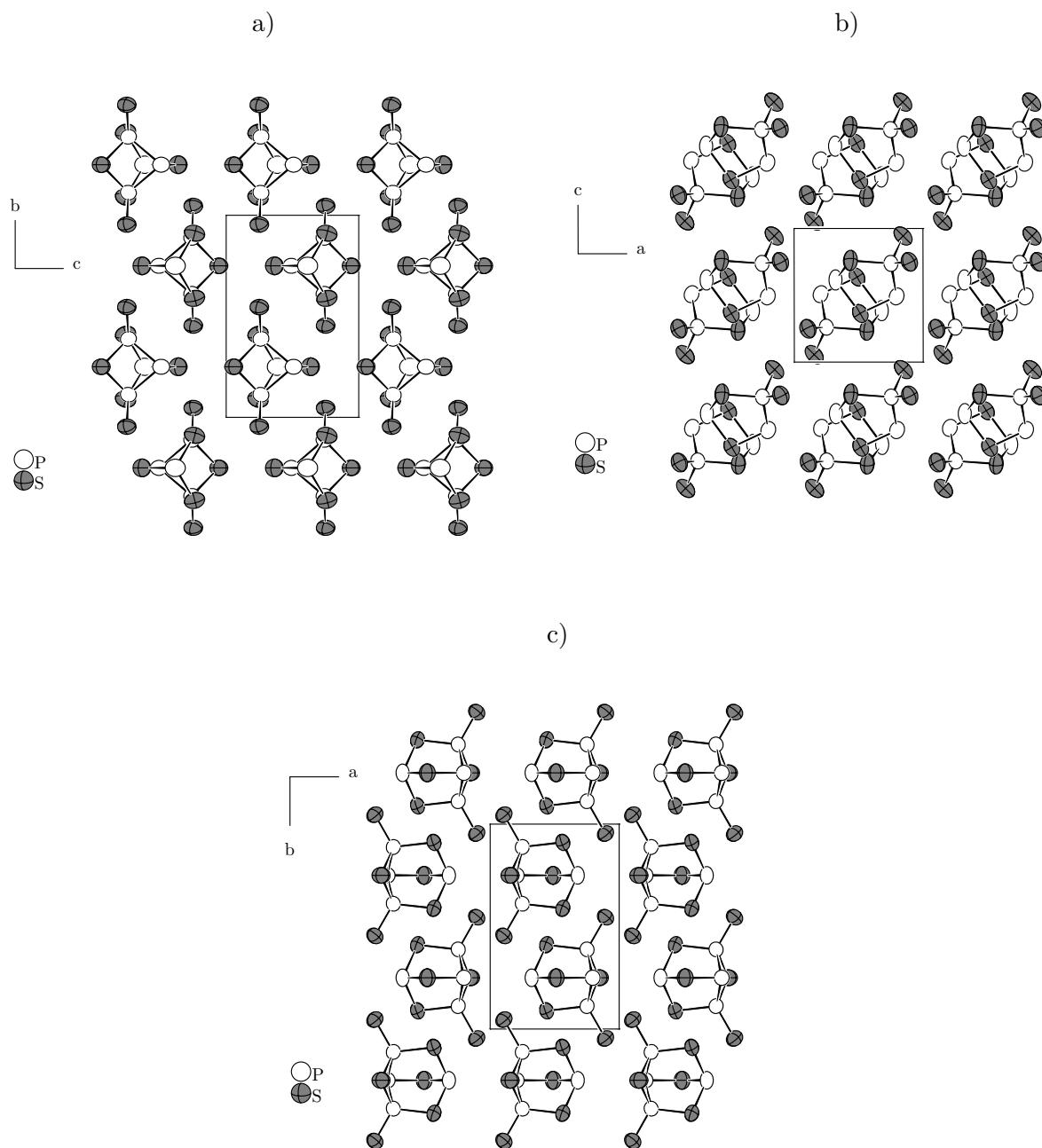
Tabelle 3.2 zeigt die kristallographischen Daten und Messparameter zu  $\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$ . Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/m$  mit  $a = 6.627(3)$  Å,  $b = 10.504(7)$  Å,  $c = 6.878(3)$  Å,  $\beta = 90.18(4)^\circ$ ,  $V = 478.8(4)$  Å<sup>3</sup> und  $Z = 2$ . Die Atomlagen und anisotropen Auslenkungsparameter können den Tabellen A3.2 und A3.3 im Anhang entnommen werden. Die intramolekularen Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A3.4 aufgelistet. Die Struktur ist aus neutralen  $\text{P}_4\text{S}_6$ -Molekülen aufgebaut.



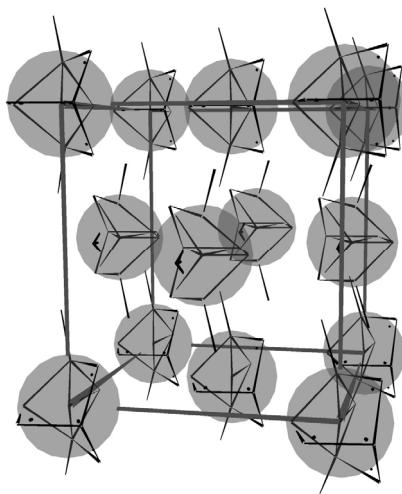
**Abbildung 3.5.:** Ein Molekül in  $\gamma\text{P}_4\text{S}_6$ . Ellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å:  $d(\text{P1-S1}) = 1.912(3)$ ,  $d(\text{P1-S2}) = 2.109(3)$ ,  $d(\text{P1-S3}) = 2.118(4)$ ,  $d(\text{P1-P2}) = 2.255(4)$ ,  $d(\text{P2-S4}) = 2.071(5)$ ,  $d(\text{P3-S2}) = 2.108(4)$ ,  $d(\text{P3-S4}) = 2.151(6)$ .

Die Molekülstruktur leitet sich wie bei den anderen Phosphorsulfiden vom  $\text{P}_4$ -Tetraeder des weißen Phosphors ab, mit zusätzlich vier verbrückenden und zwei terminalen Schwefelatomen, siehe Abbildung 3.5. Die  $\gamma\text{P}_4\text{S}_6$ -Moleküle weisen eine Spiegelebene auf, die durch die Atome P2, P3, S3 und S4 verläuft. Sie sind somit achiral und besitzen die Molekülsymmetrie  $m$  (nach Schönflies  $\text{C}_s$ ). Der Phosphor-Phosphor-Abstand  $d(\text{P1-P2})$  beträgt 2.255(4) Å. Die Abstände zwischen Phosphor- und verbrückenden Schwefelatomen liegen zwischen 2.071(5) und 2.151(6) Å. Sie sind vergleichbar mit denen in anderen Phosphorsulfiden und entsprechen einer P-S-Einfachbindung. Der exozyklische Phosphor-Schwefel-Abstand  $d(\text{P1-S1})$  beträgt 1.912(3) Å und ist etwas kürzer als in  $\alpha\text{P}_4\text{S}_5$ <sup>[67]</sup> (1.937(5) Å), aber deutlich länger als in  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ <sup>[67]</sup> (1.890(4) Å).  $\alpha\text{P}_4\text{S}_5$  besitzt im Gegensatz zu  $\gamma\text{P}_4\text{S}_6$  nur ein terminales Schwefelatom, hat aber ansonsten die gleiche Konstitution. Die kürzesten intermolekularen Abstände betragen 3.58(3) Å für  $\text{P2}\cdots\text{P3}$ -, 3.41(4) Å für  $\text{P2}\cdots\text{S1}$ - und 3.45(4) Å für  $\text{S1}\cdots\text{S3}$ -Kontakte. Demnach wirken zwischen den benachbarten Molekülen ausschließlich van-der-Waals Kräfte. In Abbildung 3.6 ist die Packung der Moleküle im Kristall entlang verschiedener Blickrichtungen dargestellt. Betrachtet man nur die Schwerpunkte der nahezu kugelförmigen Moleküle, lässt sich ihre Packung von der kubisch-dichtesten Kugelpackung ableiten, siehe Abbildung 3.7. Ein Bärnighausen Stammbaum dient zur Veranschaulichung der Symmetriebeziehungen, siehe Abbildung 3.8. Um der niedrigen Molekülsymmetrie  $m$  gerecht zu werden, wird die Raumgruppensymmetrie ausgehend vom Aristotyp der kubisch-dichtesten Kugelpackung ( $Fm\bar{3}m$ , Nr. 225) in vier Schritten ( $t3 \rightarrow t2 \rightarrow k2 \rightarrow t2$ ) nach  $P2_1/m$  (Nr. 11) abgebaut. Die Tatsache, dass die  $\gamma\text{P}_4\text{S}_6$ -Moleküle in Wirklichkeit eine anisotrope Gestalt besitzen, führt dabei zu einer deutlichen Verzerrung des Translationsgitters, insbesondere zu einer Verlängerung der  $b$ -Achse. Dagegen weicht die Lage des Schwerpunkts nur geringfügig von seinen idealen Koordinaten ab. Beides ist nicht

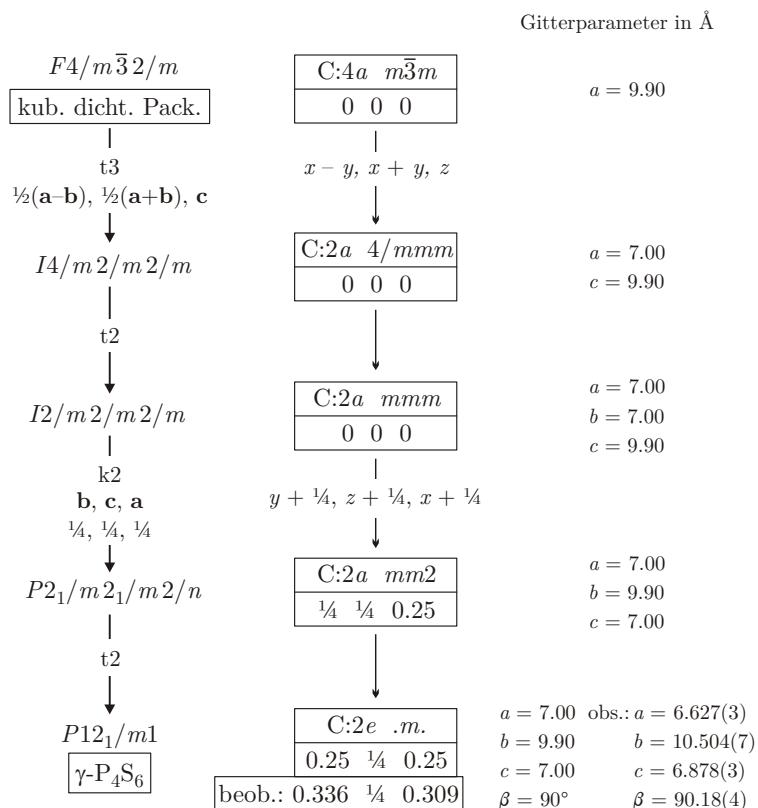
weiter überraschend, da auch in den Molekülpackungen von  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3$ ,  $\gamma\text{-P}_4\text{S}_3$ ,  $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3$  und  $\alpha\text{-As}_4\text{S}_3$  ähnliche Abweichungen von einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung auftreten.<sup>[62]</sup>



**Abbildung 3.6.:** Ausschnitte aus der Kristallstruktur von  $\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$ . Projektionen entlang a) [100], b) [010] und c) [001]. Ellipsoide sind jeweils mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.



**Abbildung 3.7.:** Die Packung der Moleküle leitet sich von der kubisch-dichtesten Kugelpackung ab. Die Schwerpunkte der  $\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$ -Moleküle (große, graue Kugeln) sitzen auf den Ecken und Flächenmitteln einer pseudo-kubischen Zelle mit  $a = 9.536 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.566 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.504 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  und  $\gamma = 92.1^\circ$ . Die Stapelrichtung der hexagonalen Schichten ist  $[1 \ 0.5 \ 0]$  (bezogen auf das monokline Koordinatensystem).



**Abbildung 3.8.:** Bärnighausen-Stammbaum zur Veranschaulichung der Symmetriebeziehung zwischen einer kubisch-dichten Kugelpackung und der Packung der Moleküle in  $\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$ . Berücksichtigt werden nur die Koordinaten der Schwerpunkte (C) der  $\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$ -Moleküle.

**Tabelle 3.2.:** Kristallographische Daten und Messparameter zu  $\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$ .

Verbindung	$\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$
Molmasse	316.24 g mol <sup>-1</sup>
Kristallfarbe	gelb
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr.11)
$a$ <sup>a)</sup>	6.627(3) Å
$b$	10.504(7) Å
$c$	6.878(3) Å
$\beta$	90.18(4)°
$V, Z$	478.8(4) Å <sup>3</sup> , 2
Absorptionskoeffizient	2.018 mm <sup>-1</sup>
$\rho_{\text{calc}}$	2.194 g cm <sup>-3</sup>
Diffaktometer	STOE IPDS I
Strahlung	Mo $K_{\alpha}$ , $\lambda = 0.71073$ Å
Temperatur	293 K
$\theta$ -Bereich	2.96 – 25.19°
$hkl$ -Bereich	-7 ≤ $h$ ≤ 7 -12 ≤ $k$ ≤ 12 -8 ≤ $l$ ≤ 8
Anzahl Reflexe	6288
unabhängige Reflexe	905
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED <sup>[34]</sup> und X-SHAPE <sup>[35]</sup>
$R_{\sigma}, R_{\text{int}}$	0.0353, 0.0525
Completeness to $\theta = 25.19^{\circ}$	99.6%
Strukturlösung	SIR92 <sup>[39]</sup>
Strukturverfeinerung	SHELXL97 <sup>[38]</sup>
Parameter	53
GooF	1.142
BASF	0.138(4)
$R_1, wR_2$ [ $I > 4\sigma(I)$ ]	0.0604, 0.1705
$R_1, wR_2$ [alle Reflexe]	0.0703, 0.1758
Restelektronendichte	1.635, -0.418 eÅ <sup>-3</sup>

<sup>a)</sup> Die Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert.

Siehe dazu die Abbildungen A3.1 und A3.2 im Anhang.

### 3.3 Die Phosphorpolysulfide $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>

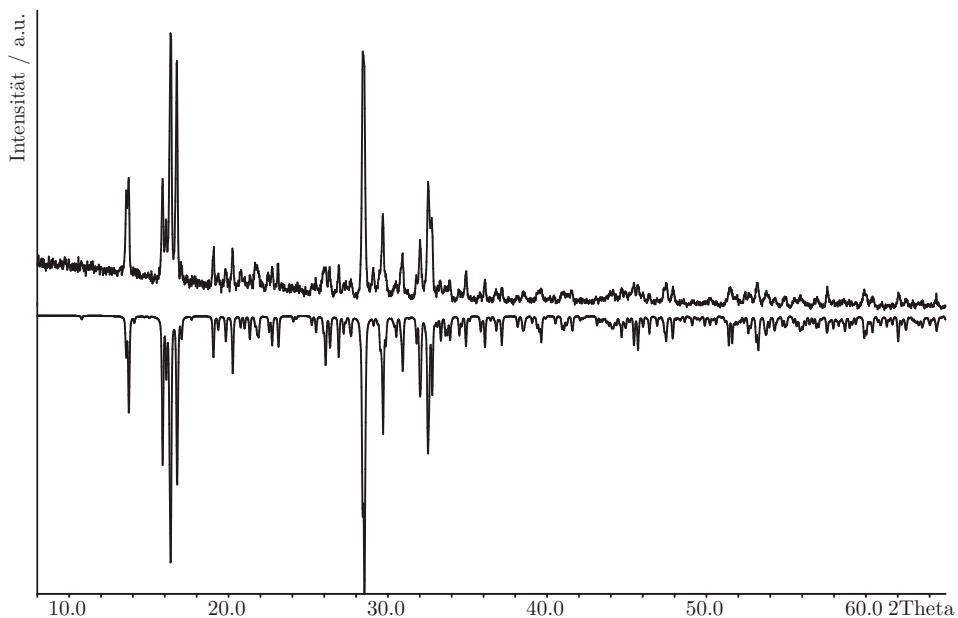
Im Phasendiagramm Phosphor-Schwefel<sup>[16]</sup> stellt Phosphorpentasulfid (P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>) mit 71.4 at%-S die Verbindung mit dem höchsten Schwefelgehalt dar. Nichtsdestotrotz gibt es in der Literatur Hinweise auf die Existenz schwefelreicherer Verbindungen.<sup>[69, 86-94]</sup> Bereits 1910 hatte Stock<sup>[86]</sup> vermutet, dass P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> nicht das schwefelreichste Phosphorsulfid sei. Démarcq<sup>[91]</sup> setzte P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> mit Schwefel im Überschuss bei 300°C um und erhielt dabei Verbindungen der Zusammensetzung PS<sub>x</sub> ( $x = 3.5 - 75$ ), die er <sup>31</sup>P-NMR spektroskopisch untersuchte. Die beobachteten Signale sprachen für das Auftreten von P-S<sub>n</sub>-P-Brücken ( $n > 1$ ), weshalb er diese Verbindungen als „Phosphorpoly-(oder per-)sulfide“ bezeichnete. In der Literatur findet man nur sehr widersprüchliche Meinungen zu den Strukturen der schwefelreichen Phosphorsulfide mit P<sub>4</sub>S<sub>m</sub> ( $m > 10$ ).<sup>[88-92]</sup> Außerdem ist es erstaunlich, dass bis dato keinerlei kristallographische Daten zu den Phosphorpolysulfiden existieren. Mehr als 150 Jahre nach der Entdeckung von P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> durch Berzelius im Jahre 1843, konnten nun erstmals die Kristallstrukturen der schwefelreichen Phosphorpolysulfide  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> mit 77.8 at%-S bestimmt werden. Zur Wahrung der Priorität wurde ein Teil der nachfolgenden Ergebnisse bereits veröffentlicht.<sup>[95]</sup>

#### 3.3.1 Darstellung

Zur Darstellung von  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> wurden stöchiometrische Mengen an P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> und Schwefel, sowie katalytische Mengen an wasserfreiem FeCl<sub>3</sub> bei 250°C in einer evakuierten Quarzampulle umgesetzt und 10 Tage bei derselben Temperatur getempert. Die Synthese führte stets zu einem Gemisch der Phosphorpolysulfide  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (Kap. 3.3.2), die beide in Form von gelben, optisch nicht voneinander unterscheidbaren Kristallen erhalten wurden. Diese konnten zwar an Luft präpariert werden, waren jedoch nicht über einen längeren Zeitraum luftstabil, was ein starker H<sub>2</sub>S-Geruch signalisierte. Die in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Kristalle mussten deshalb unter Schutzgas aufbewahrt werden. Bei der Synthese dient wasserfreies FeCl<sub>3</sub> als Mineralisator<sup>[96-98]</sup> und ist damit von entscheidender Bedeutung für das Erhalten kristalliner Produkte. Mehrere Versuchsreihen haben gezeigt, dass hierfür schon geringe Mengen (< 1:10) ausreichend sind. Ohne den Zusatz von Eisen(III)-chlorid bildeten sich stets röntgenamorphe Gläser. Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens wurde eine DTA-Messung durchgeführt, siehe Abbildung A3.3. Demnach gehen die Phosphorpolysulfide beim Aufheizen ab einer Temperatur von 288 °C vom kristallinen in den glasartigen Zustand über. Ein Rekristallisationspeak beim Abkühlen ist jedoch nicht zu beobachten.

### 3.3.2 Pulverdiffraktometrie

Die in Kapitel 3.3.1 beschriebene Syntheseroute führt stets zu einem Gemisch der Phosphorpolysulfide  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$ . Das zugehörige Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Zum Vergleich wurde aus den Einkristalldaten ein theoretisches Diffraktogramm berechnet, das die addierten Intensitäten aus beiden Verbindungen enthält. Wie zu erkennen ist, sind neben den Phosphorpolysulfiden keine weiteren kristallinen Produkte entstanden.

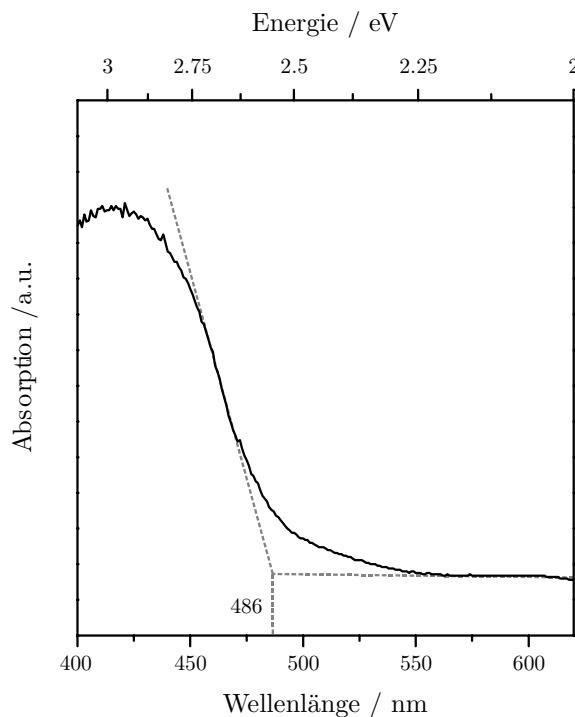


**Abbildung 3.9.:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm einer 60/40-Mischung aus  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$  (positive Intensität) i. Vgl. zu einem theoretisch berechneten Diffraktogramm (negative Intensität).

Aus den vorliegenden Intensitätsverhältnissen lässt sich darüber hinaus abschätzen, dass  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$  im Verhältnis 60/40 gebildet wurden. Allerdings gestaltet sich die Indizierung des Diffraktogramms aufgrund zahlreicher überlappender Reflexe etwas problematisch. Gerade bei größeren Beugungswinkeln wird die Zuordnung einzelner Reflexe zur jeweiligen Verbindung deutlich erschwert. Zur Verfeinerung der Gitterkonstanten wurden daher nur eindeutig zuordenbare Reflexe bis zu einem Beugungswinkel von  $2\theta < 50^\circ$  verwendet, siehe Abbildung A3.4 im Anhang. Die verfeinerten Gitterparameter sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

### 3.3.3 UV/VIS-Spektroskopie

Die Phosphorpolysulfide  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$  absorbieren Licht im sichtbaren Bereich, siehe Abbildung 3.10. Passend zur gelben Farbe der Kristalle liegt die Absorptionskante bei 486 nm (blau). Dies entspricht einer optischen Bandlücke von 2.55 eV.



**Abbildung 3.10.:** Festkörper-UV/VIS-Absorptionsspektrum einer 60/40-Mischung aus  $\alpha$ - und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$ .

Die Absorptionskante liegt bei 486 nm (2.55 eV).

### 3.3.4 Einkristallstrukturanalyse

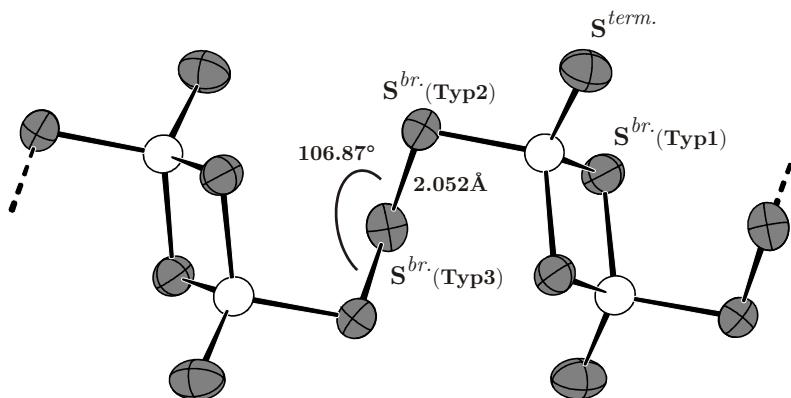
Die Strukturen von  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$  wurden durch Röntgenstrukturanalyse an je einem Einkristall bestimmt.  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit  $a = 6.526(2)$  Å,  $b = 10.817(4)$  Å,  $c = 12.580(3)$  Å,  $\beta = 93.24^\circ$ ,  $V = 886.6(4)$  Å<sup>3</sup> und  $Z = 4$ . Dagegen kristallisiert  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$  triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit  $a = 6.032(3)$  Å,  $b = 6.512(2)$  Å,  $c = 11.095(5)$  Å,  $\alpha = 82.62(4)^\circ$ ,  $\beta = 89.20(5)^\circ$ ,  $\gamma = 85.28(4)^\circ$ ,  $V = 430.7(3)$  Å<sup>3</sup> und  $Z = 2$ . Die kristallographischen Daten und Messparameter zu beiden Verbindungen sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Die Atomlagen und anisotropen Auslenkungsparameter können den Tabellen A3.5 - A3.8 im Anhang entnommen werden.

**Tabelle 3.3.:** Kristallographische Daten und Messparameter zu  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$ .

Verbindung	$\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$	$\beta\text{-P}_2\text{S}_7$
Molmasse	286.36 g mol <sup>-1</sup>	286.36 g mol <sup>-1</sup>
Kristallfarbe	gelb	gelb
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr.14)	$P\bar{1}$ (Nr.2)
$a$ <sup>a)</sup>	6.526(2) Å	6.032(3) Å
$b$	10.817(4) Å	6.512(2) Å
$c$	12.580(3) Å	11.095(5) Å
$\alpha$		82.62(4)°
$\beta$	93.24(2)°	89.20(5)°
$\gamma$		85.28(4)°
$V, Z$	886.6(4) Å <sup>3</sup> , 4	430.7(3) Å <sup>3</sup> , 2
Absorptionskoeffizient	2.050 mm <sup>-1</sup>	2.110 mm <sup>-1</sup>
$\rho_{\text{calc}}$	2.145 g cm <sup>-3</sup>	2.208 g cm <sup>-3</sup>
Diffraktometer	STOE IPDS I	
Strahlung	Mo $K_{\alpha}$ , $\lambda = 0.71073$ Å	
Temperatur	293 K	
$\theta$ -Bereich	2.47 – 25.15°	3.16 – 25.79°
$hkl$ -Bereich	-7 ≤ $h$ ≤ 7 -12 ≤ $k$ ≤ 12 -14 ≤ $l$ ≤ 14	-7 ≤ $h$ ≤ 7 -7 ≤ $k$ ≤ 7 -13 ≤ $l$ ≤ 13
Anzahl Reflexe	8088	6122
unabhängige Reflexe	1544	1557
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED <sup>[34]</sup> und X-SHAPE <sup>[35]</sup>	
$R_{\sigma}, R_{\text{int}}$	0.0667, 0.0643	0.0353, 0.0525
Completeness to $\theta$	97.8%	93.8%
Strukturlösung	SIR92 <sup>[39]</sup>	
Strukturverfeinerung	SHELXL97 <sup>[38]</sup>	
Parameter	82	82
GooF	0.836	0.974
$R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0303, 0.0470	0.0223, 0.0477
$R_1, wR_2$ [alle Reflexe]	0.0693, 0.0529	0.0294, 0.0490
Restelektronendichte	0.280, -0.278	0.445, -0.192 eÅ <sup>-3</sup>

<sup>a)</sup> Die Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert. Siehe dazu Kap. 3.3.2

Die Strukturen der Phosphorpolysulfide  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$  unterscheiden sich wesentlich von denen der gewöhnlichen Phosphorsulfide. Im Gegensatz dazu bestehen sie nicht aus diskreten käfigartigen Molekülen, sondern aus neutralen Polymersträngen. Darüber hinaus treten, wie es die Bezeichnung „Phosphorpolysulfide“ bereits vermuten lässt, kovalente S-S-Bindungen auf. Sieht man von minimalen Unterschieden in den Bindungslängen und -winkeln ab, sind die Polymere in  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$  identisch: Jedes Phosphoratom ist tetraedrisch von vier Schwefelatomen umgeben. Zwei  $\text{PS}_4$ -Tetraeder teilen sich eine gemeinsame Kante und bilden  $\text{P}_2\text{S}_6$ -Einheiten. Diese werden durch Schwefelatome zu polymerem „*catena*- $\text{P}_2\text{S}_7$ “ verknüpft, siehe Abbildung 3.11. Hierbei sollte man anmerken, dass das Auftreten von  $\text{P}_2\text{S}_6$ -Einheiten aus kantenverknüpften  $\text{PS}_4$ -Tetraedern relativ selten ist. So findet man in der Literatur nur wenige Beispiele, wie etwa die Verbindungen  $M_2\text{P}_2\text{S}_6$  mit  $M = \text{Ag, Tl, K, Rb oder Cs}$ .<sup>[99-102]</sup> Darüber hinaus wird in Kapitel 8 mit  $(\text{HgI})_2\text{P}_2\text{S}_6$  noch eine weitere, neue Verbindung vorgestellt. Wesentlich häufiger treten aber die als Hexathiohypodisphospat-Anionen bekannten, ethanalogen  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Einheiten auf.<sup>[103]</sup>



**Abbildung 3.11.:** Ausschnitt aus einem „*catena*- $\text{P}_2\text{S}_7$ “ Polymer in  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  mit direkten S-S-Bindungen und drei unterschiedlichen Typen verbrückender Schwefelatome  $\text{S}^{br.}$  (Typ1 = P-S-P, Typ2 = P-S-S und Typ3 = S-S-S). Sieht man von minimalen Abweichungen in den Bindungslängen und -winkeln ab sind die Polymere in  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$  identisch. Ellipsoide entsprechen 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

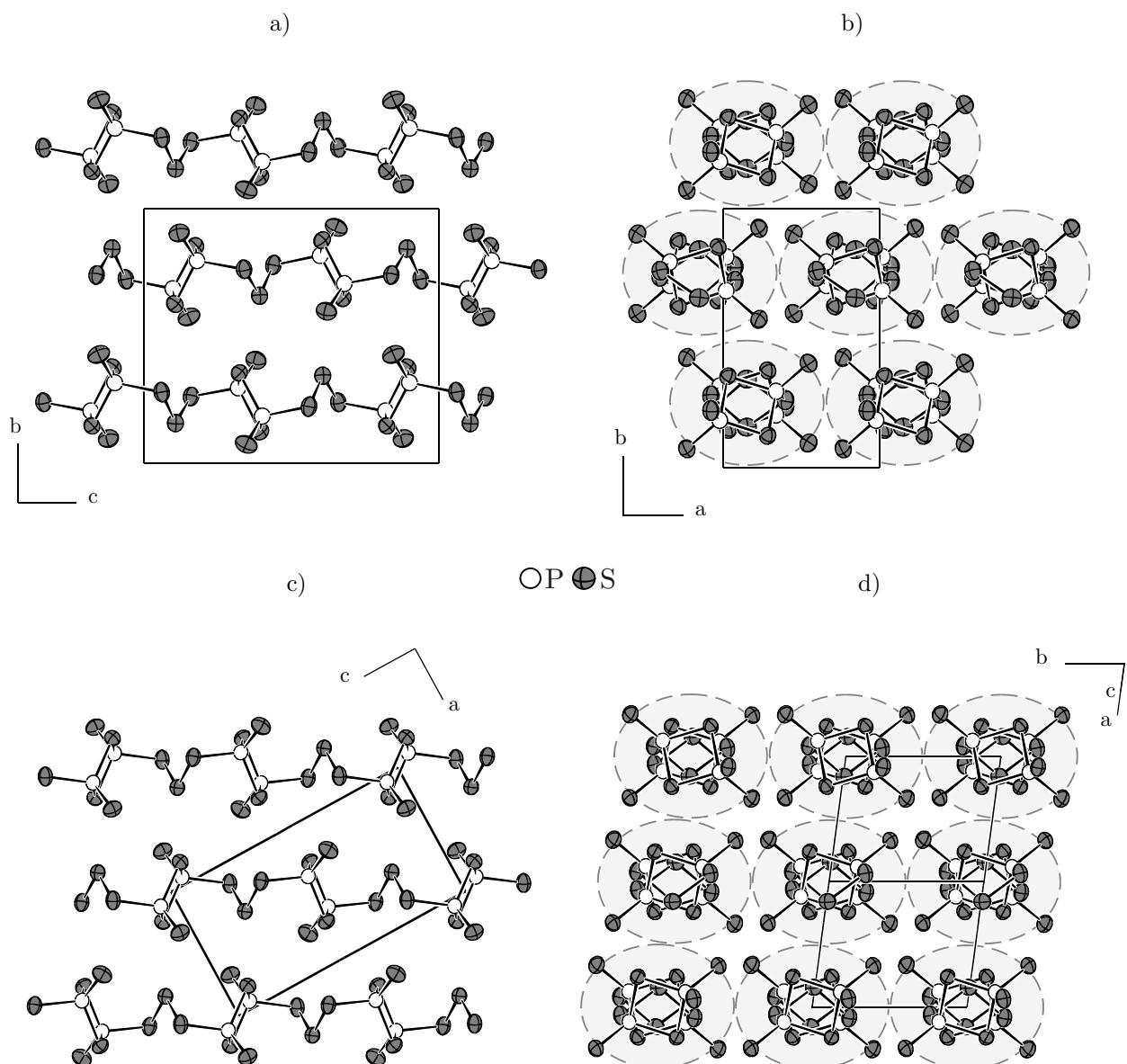
Abbildung 3.11 zeigt außerdem, dass man zwischen drei Typen von verbrückenden Schwefelatomen unterscheiden muss. Während  $\text{S}^{br.}$  (Typ 1) zwei Phosphoratome verbrückt, verbrückt  $\text{S}^{br.}$  (Typ 2) ein Phosphor- und ein Schwefelatom und  $\text{S}^{br.}$  (Typ 3) verbrückt zwei Schwefelatome. Dadurch ergeben sich auch drei unterschiedliche Oxidationsstufen: -II für  $\text{S}^{br.}$  (Typ 1), -I für  $\text{S}^{br.}$  (Typ 2) und 0 für  $\text{S}^{br.}$  (Typ 3). Das terminale Schwefelatom  $\text{S}^{term.}$  besitzt die Oxidationsstufe -II und Phosphor +V. Vergleicht man die Bindungslängen und -winkel in beiden Verbindungen sind lediglich minimale Unterschiede festzustellen, siehe Tabelle 3.4.

**Tabelle 3.4.:** Interatomare Abstände (in Å) und ausgewählte Bindungswinkel (in °) in  $\alpha$ - und  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.

	$\alpha$ -P <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	$\beta$ -P <sub>2</sub> S <sub>7</sub>
P -S <sup>term.</sup>	1.914(2)- 1.916(2)	1.912(1)- 1.919(1)
P -S <sup>br.</sup> (Typ 1)	2.110(2)- 2.122(2)	2.113(1)- 2.122(1)
P -S <sup>br.</sup> (Typ 2)	2.099(2)- 2.101(2)	2.100(1)- 2.102(1)
S <sup>br.</sup> (Typ 2) -S <sup>br.</sup> (Typ 3)	2.050(2)- 2.052(2)	2.050(1)- 2.501(1)
$\angle$ (S-S-S)	106.87(7)	105.84(5)

Die Abweichungen für die Bindungswinkel (max. 1.7°) fallen etwas größer aus als für die Bindungslängen, wo sie innerhalb der dreifachen Standardabweichung liegen. Die Schwefel-Schwefel-Abstände innerhalb einer verbrückenden S<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Einheit variieren nur geringfügig zwischen 2.050(2) und 2.052(2) Å und sind typisch für eine kovalente Schwefel-Schwefel-Einfachbindung. Der Winkel  $\angle$ (S-S-S) beträgt 106.87(7)° in  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und 105.84(5)° in  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>. Sehr ähnliche Bindungsverhältnisse liegen nicht nur in orthorhombischem Schwefel  $\alpha$ -S<sub>8</sub><sup>[104]</sup> vor, sondern auch in den S<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Einheiten von [(TiCl<sub>2</sub>)(1,3-P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>)]<sub>2</sub><sup>[105]</sup>. Darin beträgt der Schwefel-Schwefel-Abstand 2.046(3) bzw. 2.057(4) Å und der Winkel  $\angle$ (S-S-S) ist 108.3(2)°. Erwartungsgemäß sind die Abstände zwischen Phosphor- und terminalen Schwefelatomen  $d$ (P-S<sup>term.</sup>) deutlich kürzer als diejenigen zwischen Phosphor- und verbrückenden Schwefelatomen  $d$ (P-S<sup>br.</sup>). Sie liegen bei  $1.912(1) \leq d(\text{P-S}^{\text{term.}}) \leq 1.919(2)$  Å bzw. bei  $2.099(2) \leq d(\text{P-S}^{\text{br.}}) \leq 2.122(2)$  Å, entsprechend einer formalen Phosphor-Schwefel-Doppelbindung bzw. einer -Einfachbindung. Eine vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel ist in Tabelle A3.9 im Anhang aufgeführt.

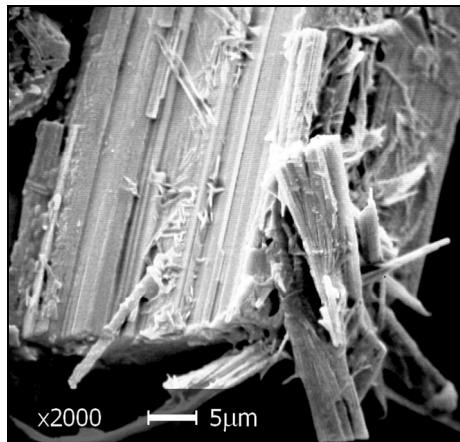
Wie bereits erwähnt sind die Polymere in  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> identisch. Aber worin unterscheiden sich nun beide Verbindungen? Abbildung 3.12 zeigt Ausschnitte aus den Kristallstrukturen mit Blickrichtung jeweils senkrecht und parallel zur Polymerachse. Man kann erkennen, dass die Polymere zwar in beiden Verbindungen parallel verlaufen, sie sich jedoch in ihrer Packung voneinander unterscheiden. Während  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> eine hexagonale Stabpackung aufweist, sind die Polymere in  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> in Form einer tetragonalen Stabpackung angeordnet. Dieser Umstand wird als „Packungspolymorphie“ bezeichnet. Sie tritt vor allem bei Molekülverbindungen auf, wobei sich die polymorphen Formen oder Modifikationen lediglich in der Packung ihrer identischen Moleküle voneinander unterscheiden. Ein Vergleich der röntgenographischen Dichten  $\rho_{\text{X-ray}}(\alpha\text{-P}_2\text{S}_7) = 2.145 \text{ g cm}^{-3}$  und  $\rho_{\text{X-ray}}(\beta\text{-P}_2\text{S}_7) = 2.208 \text{ g cm}^{-3}$  zeigt, dass die tetragonale Stabpackung eine etwas bessere Raumerfüllung besitzt. Obwohl der Unterschied nur gering ist, sollte man anmerken, dass für gewöhnlich die hexagonale Stabpackung eine höhere Packungsdichte aufweist.<sup>[106]</sup>



**Abbildung 3.12.:** Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (a, b) und  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (c, d) mit Blick senkrecht und parallel zur Polymerachse.  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> zeigt eine hexagonale Stabpackung,  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> eine tetragonale Stabpackung. Ellipsoide sind jeweils mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Diese Abweichung ist offensichtlich auf eine nicht ideale Packung der *catena*-P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>-Polymere bzw. deren nicht ideale Stabform zurückzuführen. In beiden Modifikationen werden die Polymere durch van der Waals'sche Kräfte zusammengehalten. Die kürzesten interpolymeren Abstände treten zwischen S<sup>term</sup> und S<sup>br.</sup>(Typ 1) bzw. S<sup>br.</sup>(Typ 3) auf. Sie betragen etwa 3.3 Å und sind damit deutlich kürzer als die Summe der van der Waals Radien (360 pm) [107]. Dagegen sind die interpolymeren Abstände zu S<sup>br.</sup>(Typ 2) in beiden Modifikationen signifikant länger (~3.55 Å).

Unter dem Rasterelektronenmikroskop lässt sich die faserförmige Morphologie der Phosphorpolysulfide erkennen, siehe Abbildung 3.13.



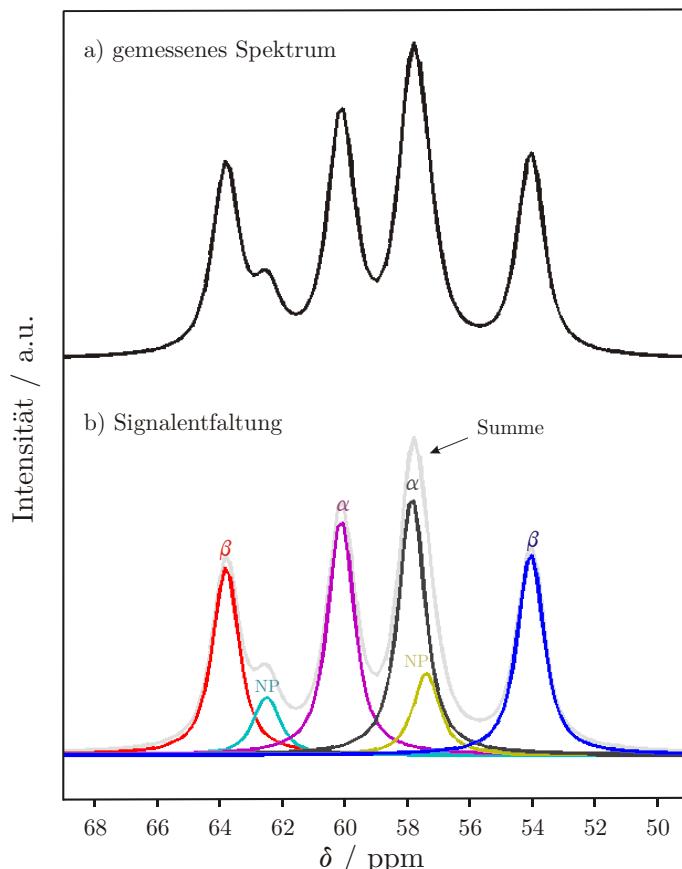
**Abbildung 3.13.:** REM-Aufnahme einer polykristallinen Probe von  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.

### 3.3.5 $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektroskopie

Weiterhin wurden die Phosphorpolysulfide  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Aufgrund ihrer Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff konnte jedoch kein gewöhnliches Lösungsmittel-NMR-Spektrum aufgenommen werden. Stattdessen erfolgte die Messung an einer polykristallinen Probe. Das aufgenommene  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR Spektrum ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Die Signalentfaltung ergibt insgesamt sechs Signale, von denen jeweils zwei Signale annähernd die gleiche Intensität besitzen, siehe Tabelle 3.5. Folglich handelt es sich um drei Signalpaare. Deren Zuordnung erfolgt unter Berücksichtigung der kristallographischen Daten. Geht man davon aus, dass die Phosphorkerne nicht miteinander koppeln, sind wegen der vier kristallographisch unabhängigen Phosphorlagen (je zwei in  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>), vier Signale im Spektrum zu erwarten. Davon sollten jeweils zwei Signale die gleiche Intensität aufweisen, da sowohl in  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> als auch in  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, beide Phosphoratome auf Lagen mit gleicher Zähligkeit sitzen. Außerdem sollte das Intensitätsverhältnis zwischen den beiden Signalpaaren etwa 60/40 betragen, da laut Pulverdiffraktometrie eine 60/40-Mischung aus  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> vorliegt. Nach diesen Überlegungen lassen sich die Signale bei 60.1 und 57.9 ppm (~50% rel. Int.) der  $\alpha$ -Modifikation zuordnen, während die Signale bei 63.8 und 54.0 ppm (~40% rel. Int.) zur  $\beta$ -Modifikation gehören. Das dritte Signalpaar bei 62.5 und 57.4 ppm (~10% rel. Int.) stammt vermutlich von einer Verunreinigung, die röntgenographisch nicht erfasst wurde. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie bestätigt damit die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen.

**Tabelle 3.5.:**  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Signale (in ppm) und Intensitäten für eine 60/40-Mischung aus  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$ .

$\delta$ / ppm	63.78	62.49	60.11	57.85	57.38	54.05
Intensität / a.u.	1	0.39	1.26	1.37	0.43	1.07



**Abbildung 3.14.:** a)  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektrum einer 60/40-Mischung aus  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$ . b) Die Signalentfaltung ergibt sechs Signale, von denen jeweils zwei nahezu identische Intensitäten besitzen. Demnach liegen drei Signalpaare vor, die der  $\alpha$  bzw.  $\beta$ -Modifikation, sowie einem röntgenographisch nicht-detektierbaren Nebenprodukt (NP) zugeordnet werden können.

### 3.3.6 Raman-Spektroskopie

Darüber hinaus wurden die Phosphorpolysulfide  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$  raman-spektroskopisch charakterisiert, siehe Abbildung 3.15. Zahlreiche scharfe Banden sind ein Beleg für die hohe Kristallinität der Probe und verdeutlichen wiederum den Einfluss des Mineralisators ( $\text{FeCl}_3$ ) bei der Synthese. Das Spektrum lässt sich grob in drei Bereiche unterteilen: erstens, der Bereich von  $690$  -  $710$   $\text{cm}^{-1}$  mit den P-S-Streckschwingungen terminal gebundener Schwefelatome, zweitens, der P-S- und S-S-Valenzschwingungsbereich nicht-terminal gebundener Schwefelatome von  $390$  -  $530$   $\text{cm}^{-1}$  und drittens, der Bereich der Deformationsschwingungen unterhalb von  $280$   $\text{cm}^{-1}$ . Eine vollständige Liste der gemessenen Frequenzen befindet sich in Tabelle 3.6. Durch Vergleich mit den Schwingungsfrequenzen für  $\text{K}_2\text{P}_2\text{S}_6$  <sup>[101]</sup> und  $\alpha\text{-S}_8$  wurde eine vorläufige Zuordnung der Valenzschwingungen vorgenommen. Demnach stammen die Banden bei  $391$ ,  $396$  und  $413$   $\text{cm}^{-1}$  von den Valenzschwingungen des  $\text{P}_2\text{S}_2$ -Rings und die höherfrequenten Banden bei  $449$ ,  $475$  und  $527$   $\text{cm}^{-1}$  von den Valenzschwingungen der verbrückenden  $\text{S}_3$ -Einheit. Eine finale Zuordnung aller auftretenden Banden ist Gegenstand laufender Untersuchungen und bedarf einer sehr aufwändigen theoretischen Berechnung der Schwingungsmoden.

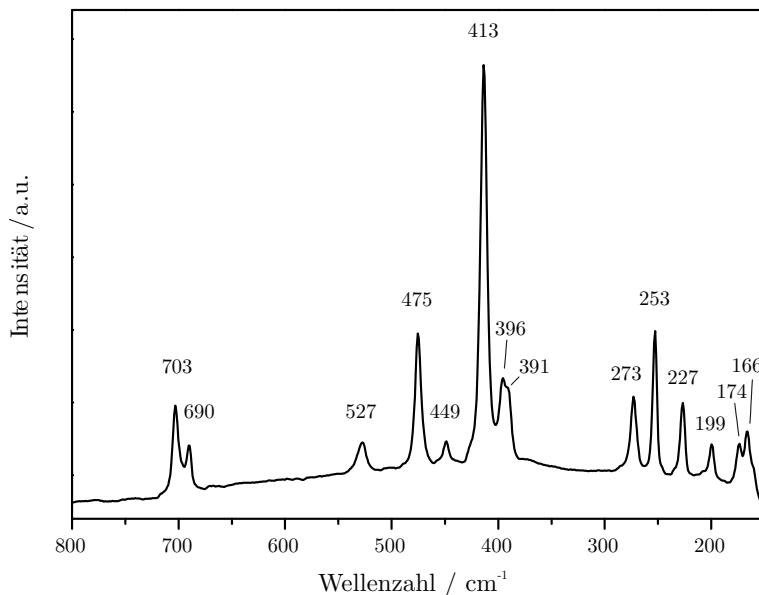


Abbildung 3.15.: Raman-Spektrum einer 60/40-Mischung von  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$ . Auflösung:  $2\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabelle 3.6.:** Raman-Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) für eine 60/40-Mischung aus  $\alpha$ - und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$ .

Nr.	Raman-Frequenz (in $\text{cm}^{-1}$ )	Zuordnung
1	166 (w)	$\delta$
2	174 (vw)	$\delta$
3	199 (vw)	$\delta$
4	227 (w)	$\delta$
5	253 (m)	$\delta$
6	273 (w)	$\delta$
7	391 (vw, sh)	$\nu(\text{P}_2\text{S}_2\text{-Ring})$
8	396 (w)	$\nu(\text{P}_2\text{S}_2\text{-Ring})$
9	413 (vs)	$\nu(\text{P}_2\text{S}_2\text{-Ring})$
10	449 (vw)	$\nu(\text{S-S-S})$
11	475 (m)	$\nu(\text{S-S-S})$
12	527 (vw)	$\nu(\text{S-S-S})$
13	690 (vw)	$\nu(\text{P-S}^{term})$
14	703 (w)	$\nu(\text{P-S}^{term})$

## 4 Addukte der Kupfer(I)-halogenide mit Phosphorchalkogeniden

### 4.1 Einleitung und Literaturüberblick

Kupfer(I)-halogenide werden mittlerweile seit über einem Jahrzehnt erfolgreich als präparative Hilfsmittel zur Synthese von neutralen und niedrig geladenen Molekülen von Elementen der fünften und sechsten Hauptgruppe eingesetzt.<sup>[1-2, 108]</sup> Basierend auf früheren Untersuchungen von *Milius* und *Rabenau*<sup>[3]</sup>, sowie *Möller* und *Jeitschko*<sup>[4]</sup>, ist es gelungen eine ganze Reihe von Phosphorpolymeren, (Poly)chalkogenen und Phosphorchalkogenid-Molekülen in die Kupfer(I)-halogenid-Matrix einzubauen, siehe Tabelle 4.1. Bemerkenswert ist, dass mit Hilfe dieses Synthesekonzepts auch sehr ungewöhnliche Phosphorchalkogenid-Moleküle zugänglich sind, die bis dato in binärer Form nicht bekannt waren. Hierzu zählen beispielsweise die „ufosananalogen“  $P_8Se_3$ -Moleküle in  $(CuX)_2P_8Se_3$  ( $X = Br, I$ )<sup>[7-8]</sup>, sowie der auf herkömmliche Weise nicht zugängliche  $\beta P_4Se_4$ -Käfig, der im Addukt  $(CuI)_3P_4Se_4$ <sup>[9]</sup> stabilisiert werden konnte. Besonders in letzterem Fall zeigt sich der Einfluss der Synthesebedingungen auf die gebildeten Produkte. So führt eine Temperaturerniedrigung von 400 °C auf 270 °C während des Temperns zur Bildung von  $(CuI)catena-P_4Se_4$ .<sup>[109]</sup> Darin werden norbornananaloge  $P_4Se_3$ -Einheiten über Selenatome zu neutralen, polymeren *catena*- $P_4Se_4$ -Strängen verknüpft, die über Phosphor an rautenförmige  $[Cu_2I_2]$ -Einheiten koordinieren. Neben der enormen strukturellen Flexibilität der Kupfer(I)-halogenide scheint vor allem das Vorliegen von weichen  $d^{10}$ -Kationen entscheidend zu sein. Wie aus den bisherigen Untersuchungen hervorgeht, übernimmt die Kupfer(I)-halogenid-Matrix in den Addukten im Wesentlichen zwei Funktionen. Zum einen hat sie einen stabilisierenden Einfluss auf die eingelagerten Moleküle, und zum anderen ermöglicht sie als sozusagen „festes Lösungsmittel“ die dreidimensionale Packung der Moleküle in Form einer Kristallstruktur.<sup>[1]</sup> Weiterhin bemerkenswert ist die Tatsache, dass in den Verbindungen, die Moleküle fast ausschließlich über Phosphoratome an die Kupfer(I)-halogenid-Matrix gebunden sind. Offensichtlich besitzt Kupfer in den Addukten eine deutliche geringere Chalkophilie, als man vielleicht erwarten könnte. Angesichts der mittlerweile sehr großen Zahl an Kupfer(I)-halogenid-Addukten mit Phosphorchalkogeniden wird im Folgenden auf eine detaillierte Beschreibung der Strukturen verzichtet. Es sei jedoch auf die Übersicht in Tabelle 4.1 mit den entsprechenden Literaturzitaten verwiesen. Dabei fällt auf, dass gerade in letzter Zeit sehr viele Kupfer(I)-halogenid-Addukte mit  $P_4Q_3$ -Käfigmolekülen ( $Q = S, Se$ ) synthetisiert werden konnten.<sup>[110-113]</sup>

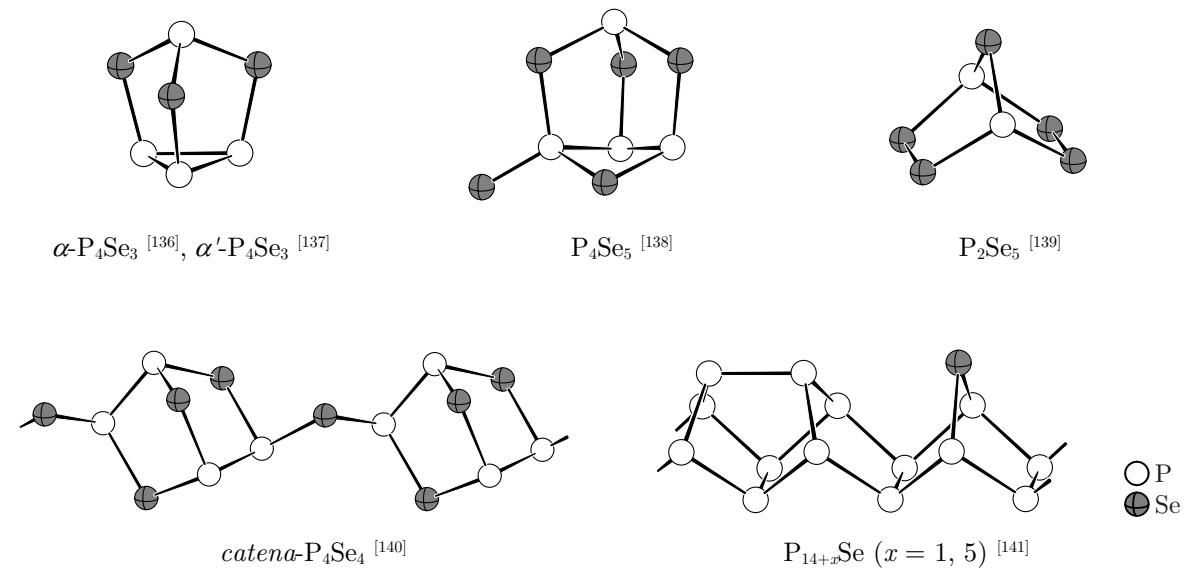
**Tabelle 4.1.** Bekannte Kupfer(I)-halogenid-Addukte mit Phosphorpolymeren, (Poly)chalkogenen und Phosphorchalkogeniden. <sup>a)</sup> Darstellung via Festkörpersynthese (FK) bzw. Diffusionsmethode (DF).

Verbindung	Kristallsystem	Raumgr.	Molekül	Jahr	Synth. <sup>a)</sup>	Lit.
<b>Phosphorpolymere</b>						
$(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$	monoklin	$P2_1/c$	${}^1_\infty[\text{P}_{14}]$	1997	FK	[6]
$(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$	monoklin	$P2_1$	${}^1_\infty[\text{P}_{12}]$	1995	FK	[5]
$(\text{CuX})_8\text{P}_{12}$ , $X = \text{I, Br}$	monoklin	$P2_1/c$	${}^1_\infty[\text{P}_{12}]$	1986, 1997	FK	[4, 114]
$(\text{CuI})_2\text{CuP}_{15}$	monoklin	$P2_1/n$	${}^1_\infty[\text{P}_{15}]^-$	1995	FK	[115]
$(\text{CuBr})_{10}\text{Cu}_2\text{P}_{20}$	triklin	$P\bar{1}$	${}^1_\infty[\text{P}_{20}]^{2-}$	1997	FK	[116]
<b>(Poly)chalkogene</b>						
$(\text{CuX})\text{Te}$ , $X = \text{I, Br, Cl}$	tetragonal	$I4_1/amd$	${}^1_\infty[\text{Te}]$	1976- 1991	FK	[117-123]
$(\text{CuX})\text{Se}_2$ , $X = \text{Br, Cl}$	monoklin	$P2_1/n$	${}^1_\infty[\text{Se}]$	1988, 1999	FK	[124-125]
$(\text{CuX})\text{Te}_2$ , $X = \text{I, Br, Cl}$	monoklin	$P2_1/c$	${}^1_\infty[\text{Te}]$	1976, 1989	FK	[126-127]
$(\text{CuX})\text{STe}$ , $X = \text{Br, Cl}$	monoklin	$P2_1/n$	${}^1_\infty[\text{STe}]$	1996	FK	[128]
$(\text{CuX})\text{SeTe}$ , $X = \text{I, Br, Cl}$	monoklin	$P2_1/n$	${}^1_\infty[\text{SeTe}]$	1995	FK	[129-130]
$(\text{CuI})\text{Se}_3$	trigonal	$R\bar{3}m$	$\text{Se}_6$	1987	FK	[3]
$(\text{CuBr})\text{Se}_3$	orthorhombisch	$Pnma$	$\text{Se}_6$	1979	FK	[131-132]
$(\text{CuX})(Q1/Q2)_3$ ,	trigonal	$R\bar{3}m$	$(Q1/Q2)_6$	1997	FK	[133]
$X = \text{I, Br; } Q1 = \text{Se, } Q2 = \text{S, Te}$						
<b>Phosphorchalkogenide</b>						
$(\text{CuI})_3(\text{P}_4\text{Q}_4)$ , $Q = \text{S, Se}$	hexagonal	$P6_3cm$	$\text{P}_4\text{Q}_4$	1999, 2002	FK	[9, 134]
$(\text{CuBr})_3(\text{P}_4\text{Se}_4)$	monoklin	$P2_1$	$\text{P}_4\text{Se}_4$	2003	FK	[135]
$(\text{CuI})_5(\text{P}_{16}\text{S})$	monoklin	$P2_1$	${}^1_\infty[\text{P}_{16}\text{S}]$	2007	FK	[10]
$(\text{CuI})_5(\text{P}_{16}\text{Se})$	monoklin	$P2_1/c$	${}^1_\infty[\text{P}_{16}\text{Se}]$	2007	FK	[10]
$(\text{CuI})_8(\text{P}_{14}\text{Q})$ , $Q = \text{S, Se}$	ungeklärt	moduliert	${}^1_\infty[\text{P}_{14}\text{Q}]$	2007	FK	[10]
$(\text{CuI})(\text{P}_4\text{Se}_4)$	orthorhombisch	$Cmca$	${}^1_\infty[\text{P}_4\text{Se}_4]$	1999	FK	[109]
$(\text{CuX})_2(\text{P}_8\text{Se}_3)$ , $X = \text{I, Br}$	orthorhombisch	$Pbcm$	$\text{P}_8\text{Se}_3$	2000, 2004	FK	[7-8]
$(\text{CuI})(\text{P}_4\text{Se}_3)_2$	triklin	$P\bar{1}$	$\text{P}_4\text{Se}_3$	2010	DF	[112]
$(\text{CuI})(\text{P}_4\text{Q}_3)$ , $Q = \text{S, Se}$	orthorhombisch	$Cmca$	$\text{P}_4\text{Q}_3$	2007, 2010	DF	[110, 112-113]
$(\text{CuBr})(\text{P}_4\text{S}_3)$	orthorhombisch	$Cmca$	$\text{P}_4\text{S}_3$	2010	DF	[111]
$(\text{CuCl})(\text{P}_4\text{Se}_3)$	monoklin	$P2_1/c$	$\text{P}_4\text{Se}_3$	2010	DF	[112-113]
$(\text{CuBr})_2(\text{P}_4\text{S}_3)_2$	triklin	$P\bar{1}$	$\text{P}_4\text{S}_3$	2010	DF	[112]
$(\text{CuI})_3(\text{P}_4\text{Q}_3)$ , $Q = \text{S, Se}$	orthorhombisch	$Pnma$	$\text{P}_4\text{Q}_3$	2007, 2010	DF	[110, 112]
$(\text{CuBr})_3(\text{P}_4\text{S}_3)$	orthorhombisch	$Pnma$	$\text{P}_4\text{S}_3$	2010	DF	[111]
$(\text{CuI})_3(\text{P}_4\text{Se}_3)_2$	orthorhombisch	$Pnma$	$\text{P}_4\text{Se}_3$	2010	DF	[112-113]
$(\text{CuX})_3(\text{P}_4\text{Q}_3)_2$ ,	orthorhombisch	$Pnma$	$\text{P}_4\text{Q}_3$	2007, 2010	DF	[110, 112-113]
$X = \text{Br, Cl; } Q = \text{S, Se}$						
$(\text{CuBr})_7(\text{P}_4\text{S}_3)_3$ , $X = \text{Br, Cl}$	hexagonal	$P6_3mc$	$\text{P}_4\text{S}_3$	2007, 2010	DF	[110-111]

Dieser Anstieg ist hauptsächlich auf die sogenannte „Diffusionsmethode“ zurückzuführen, die zur Darstellung der Verbindungen verwendet wurde.<sup>[110-113]</sup> Hierzu werden die binären Phosphorchalkogenide zunächst in Lösung gebracht, und anschließend vorsichtig mit einer zweiten Lösung der Kupfer(I)-halogenide in Acetonitril überschichtet. Die zweiphasigen Reaktionslösungen werden nun für einige Zeit bei Raumtemperatur aufbewahrt, bis es an der Phasengrenze infolge der Diffusion zur Ausbildung von Kristallen kommt.<sup>[110-113]</sup> In aller Regel führt die Diffusionsmethode zu kinetisch stabilen Produkten, während sich bei der klassischen, lösungsmittelfreien Hochtemperatursynthese die thermodynamisch stabilen Produkte bilden. Es sei an dieser Stelle noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, dass alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Addukte auf dem Wege der klassischen Festkörpersynthese erhalten wurden und die Diffusionsmethode nicht zum Einsatz kam. Nachdem in Kapitel 3.1 bereits ein Überblick über die Polymorphie der binären Phosphorsulfide gegeben wurde, folgt nun ein Überblick über die Phosphorselenide. Im Anschluss daran werden die beiden neuen, polymorphen Kupfer(I)-halogenid-Phosphorselenid-Addukte  $\alpha$ - und  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) vorgestellt.

## 4.2 Polymorphie der Phosphorselenide

Im Gegensatz zu den Phosphorsulfiden (s.h. Kap. 3.1) sind nur sehr wenige Phosphorselenide strukturell charakterisiert. Ein Hauptgrund hierfür ist die ausgeprägte Neigung zur Glasbildung in weiten Mischungsbereichen von Phosphor und Selen. Abbildung 4.1 zeigt eine Übersicht der bis dato kristallographisch charakterisierten binären Phosphorselenide.



**Abbildung 4.1.:** Übersicht der bis dato kristallographisch charakterisierten binären Phosphorselenide.

Wie die Phosphorsulfide sind auch die meisten Phosphorselenide aus käfigartigen Molekülen aufgebaut. Ganz analog lassen sich die Molekülstrukturen vom  $\text{P}_4$ -Tetraeder des weißen Phosphors ableiten. Allerdings gibt es auch Ausnahmen, wie die Verbindungen  $\text{P}_2\text{Se}_5$  [139] und *catena*- $\text{P}_4\text{Se}_4$  [140] zeigen. Letztere besteht aus polymeren Strängen, in denen  $\text{P}_4\text{Se}_3$ -Einheiten über Selenbrücken verknüpft werden. Die Konstitution der  $\text{P}_4\text{Se}_3$ -Einheiten entspricht derjenigen in Norbornan (Bicyclo[2.2.1]heptan). Auch in  $\text{P}_2\text{Se}_5$  treten norbornanaloge Baueinheiten auf, allerdings sind diese nicht miteinander verknüpft. Darüber hinaus existieren mit  $\text{P}_{14+x}\text{Se}$  ( $x = 1, 5$ ) [141] auch sehr phosphorreiche Verbindungen. Diese bestehen aus polymeren Phosphor-Selen-Strängen, die eine große strukturelle Ähnlichkeit zu Hittorfsschem Phosphor [142-143] oder faserförmigem roten Phosphor [144] besitzen.

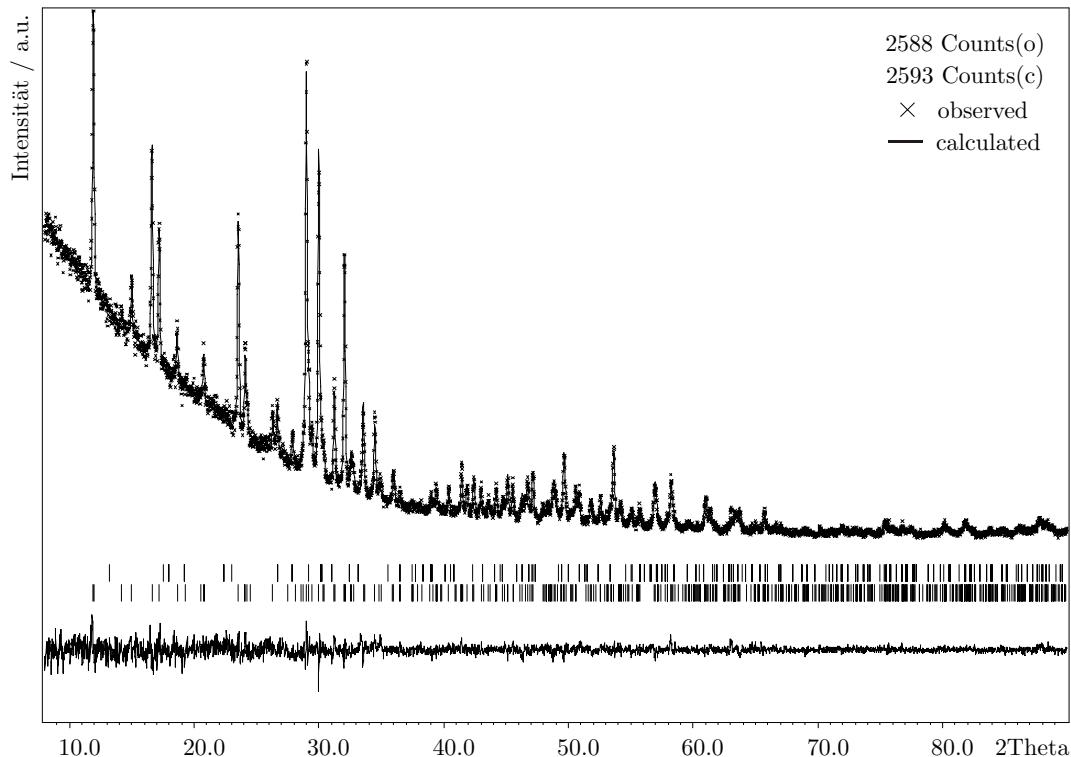
## 4.3 Das Addukt $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>)

### 4.3.1 Darstellung

Zur Darstellung von  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) wurden stöchiometrische Mengen an Kupfer(I)-bromid, rotem Phosphor und grauem Selen in einer evakuierten Quarzampulle bei 300°C umgesetzt und anschließend zwei Wochen bei derselben Temperatur getempert. Nach dem langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur befand sich in der Ampulle ein orange-brauner Feststoff. Das zugehörige Pulverdiffraktogramm zeigt, dass neben dem Produkt auch geringe Mengen an Cu<sub>3</sub>PSe<sub>4</sub> <sup>[145]</sup> entstanden sind, siehe Abbildung A4.1 im Anhang. Alle bisherigen Versuche,  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) phasenrein darzustellen, waren nicht erfolgreich. Ebenso ist es bisher nicht gelungen, geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu züchten. Aus diesem Grund wurde die Struktur auf der Basis von Pulverdaten mit Hilfe der Rietveld-Methode <sup>[52-53]</sup> bestimmt, siehe Kapitel 4.3.2. Zur Optimierung der Synthesebedingungen wurde unter anderem der Einfluss der Temperatur und der Temperdauer auf die Produktbildung untersucht. So führte zum Beispiel zweiwöchiges Tempern bei 350°C zur Bildung größerer Mengen an Cu<sub>3</sub>PSe<sub>4</sub>. Erniedrigte man hingegen die Temperatur auf 250°C, bildete sich sogar eine dritte Phase. Wie sich später herausstellte, handelte es sich dabei um  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>), siehe Kapitel 4.4. Für die Einkristallzucht erschien es sinnvoll, die Proben über einen längeren Zeitraum zu Tempern. Allerdings brachte auch eine Verdopplung der Temperdauer (4 Wochen, 300°C) keine Verbesserung und es wurde lediglich ein pulverförmiges Produkt erhalten.  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) ist über mehrere Wochen luftstabil. Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens wurde eine DTA-Messung im Temperaturbereich von 25 - 400 °C durchgeführt, siehe Abbildung A4.3 im Anhang. Daraus geht hervor, dass sich die Verbindung beim Erhitzen zersetzt. (Onset bei 321°C, Peak bei 337°C)

### 4.3.2 Rietveld-Verfeinerung und Strukturbeschreibung

Die Struktur von  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) wurde anhand von Pulverdaten mit Hilfe der Rietveld-Methode bestimmt. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm wurde mit einem STOE STADI P Diffraktometer aufgenommen. Als Strahlung diente CuK<sub>α1</sub> ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ), die durch einen Germanium-Einkristall monochromatisiert wurde. Mittels eines ortsempfindlichen Detektors (PSD) wurden die Reflexintensitäten im Bereich von  $8^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0.02^\circ$  bestimmt. Die Datenreduktion erfolgte mit dem Programm *WinXPOW*.<sup>[31]</sup> Zur Strukturverfeinerung nach *Rietveld* wurde das Programm *JANA2006*<sup>[32]</sup> benutzt. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung, einschließlich der kristallographischen Daten für  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Der zugehörige Differenzplot ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Lage- und Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang, siehe Tabelle A4.1. Im Folgenden wird zunächst auf die konkrete Vorgehensweise bei der Rietveld-Verfeinerung eingegangen. Danach folgt die Strukturbeschreibung von  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>).



**Abbildung 4.2.:** Rietveld-Anpassung für  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>). Die Messpunkte sind als Kreuze dargestellt, die berechneten Daten als durchgezogene Linie. Markierungen „|“ geben die Reflexlagen für die beiden Phasen Cu<sub>3</sub>PSe<sub>4</sub> (oben) und  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) (unten) an, darunter ist die Differenzkurve gezeichnet.

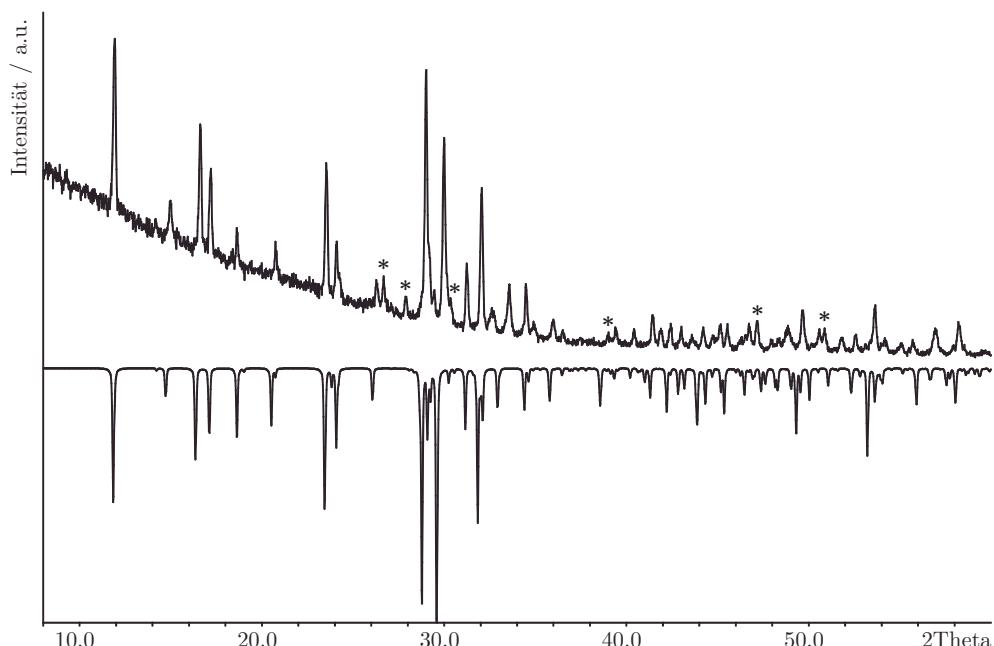
**Tabelle 4.2.:** Kristallographische Daten und Messparameter für  $\alpha$ -(CuBr)(P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) (*Cmce*). Bei der Rietveld-Verfeinerung wurde die Nebenphase Cu<sub>3</sub>PSe<sub>4</sub> berücksichtigt.

Verbindung	CuBrP <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	Cu <sub>3</sub> PSe <sub>4</sub>
Molmasse	583.17 g mol <sup>-1</sup>	537.50 g mol <sup>-1</sup>
Kristallfarbe	orange	schwarz
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmce</i> (Nr.64)	<i>Pmn2</i> <sub>1</sub> (Nr.31)
<i>a</i> <sup>a)</sup>	14.7122(9) Å	7.695(3) Å
<i>b</i>	11.7356(9) Å	6.652(2) Å
<i>c</i>	12.3787(8) Å	6.373(1) Å
<i>V, Z</i>	2137.3(3) Å <sup>3</sup> , 8	326.2(2) Å <sup>3</sup> , 2
Absorptionskoeffizient	28.665 mm <sup>-1</sup>	38.983 mm <sup>-1</sup>
$\rho_{\text{calc}}$	3.625 g cm <sup>-3</sup>	5.471 g cm <sup>-3</sup>
Pulverdiffraktometer	STOE STADI P, Graphitmonochromator, Si als ext. Standard	
Strahlung	Cu <i>K</i> <sub>α1</sub> , $\lambda = 1.540598$ Å	
Temperatur	293(2) K	
2 <i>θ</i> -Bereich	8.00 – 90.00°	
2 <i>θ</i> -Inkrement	0.02°	
Anzahl der Messpunkte	4100	
Profilfunktion (cut-off)	Pseudo-Voigt (8x FWHM)	Lorentz (8x FWHM)
<i>GU</i> / <i>GV</i> / <i>GW</i> / <i>LX</i> / <i>LY</i>	105(12) / - / 17(2) / 6.6(4) / -	- / - / - / 14(1) / -
Untergrundfunktion	10 Legendre Polynome	
Strukturverfeinerung	JANA2006 <sup>[32]</sup> (Least-Squares-Verfahren)	
Parameter (Restraints)	45 (0)	
Profilparameter	21	
Strukturparameter	24	0
Relativer Phasenanteil	0.948(3)	0.052(3)
Profil- <i>R</i> -Werte <i>R<sub>p</sub></i> , <i>R<sub>wp</sub></i>	0.0407, 0.0564	
<i>R<sub>F</sub></i> , <i>wR<sub>F</sub></i> [ <i>I</i> >3σ( <i>I</i> )]	0.0441, 0.0488	0.0446, 0.0486
<i>R<sub>F</sub></i> , <i>wR<sub>F</sub></i> [alle]	0.0483, 0.0496	0.0487, 0.0494
GooF	1.10	
Berar's Korrektur	durchgeführt (1.536)	

<sup>a)</sup> Die Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert, siehe Abbildungen A4.1 und A4.2 im Anhang.

### Gang der Rietveld-Analyse

Nachdem unklar war, wie viele und welche Produkte bei der Umsetzung entstanden waren, wurde zunächst eine Phasenanalyse durchgeführt. Hierzu wurde mit dem Programm "PatternFitting" aus den gemessenen Rohdaten ein Peak-File erstellt, welches anschließend mit den Einträgen in der *pdf*-Pulverdatenbank verglichen wurde. Die Suche mit dem Programm "Search/Match" ergab, dass ein Teil der Reflexe eindeutig von  $\text{Cu}_3\text{PSe}_4$  stammte und mindestens eine weitere, nicht identifizierbare Phase entstanden war. Im nächsten Schritt wurden die Reflexe von  $\text{Cu}_3\text{PSe}_4$  aus dem Peak-File gelöscht und alle Übrigen mit dem Programm "Index&Refine" indiziert. Unter Verwendung des *Visser*-Algorithmus<sup>[146]</sup> wurde eine orthorhombisch *C*-zentrierte Zelle gefunden, mit der alle übrigen Reflexe indiziert werden konnten, siehe Abbildung A4.1. Die verfeinerten Gitterparameter lauten  $a = 14.711(3)$  Å,  $b = 11.736(2)$  Å,  $c = 12.376(2)$  Å und  $V = 2136.8(5)$  Å<sup>3</sup>. In Anbetracht der Metrik lag die Vermutung nahe, dass es sich um  $(\text{CuBr})(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$  handeln könnte und die Verbindung möglicherweise isotyp zu  $(\text{CuI})(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$ <sup>[109]</sup> kristallisiert. Für die Isotypie spricht, dass die Pulverdiffraktogramme der beiden Verbindungen ein nahezu identisches Reflexmuster zeigen, siehe Abbildung 4.3. Erwartungsgemäß sind die Reflexe für  $(\text{CuI})(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$ <sup>[109]</sup> zu etwas kleineren Beugungswinkeln verschoben und auch die relativen Intensitäten weichen geringfügig voneinander ab.



**Abbildung 4.3.:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $\alpha$ -(CuBr)(catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) (positive Intensität) im Vergleich zu einem theoretisch berechneten Diffraktogramm von (CuI)(catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>)<sup>[109]</sup> (negative Intensität). Beide Verbindungen besitzen ein nahezu identisches Reflexmuster. Mit „\*“ markierte Reflexe stammen von  $\text{Cu}_3\text{PSe}_4$ <sup>[145]</sup>.

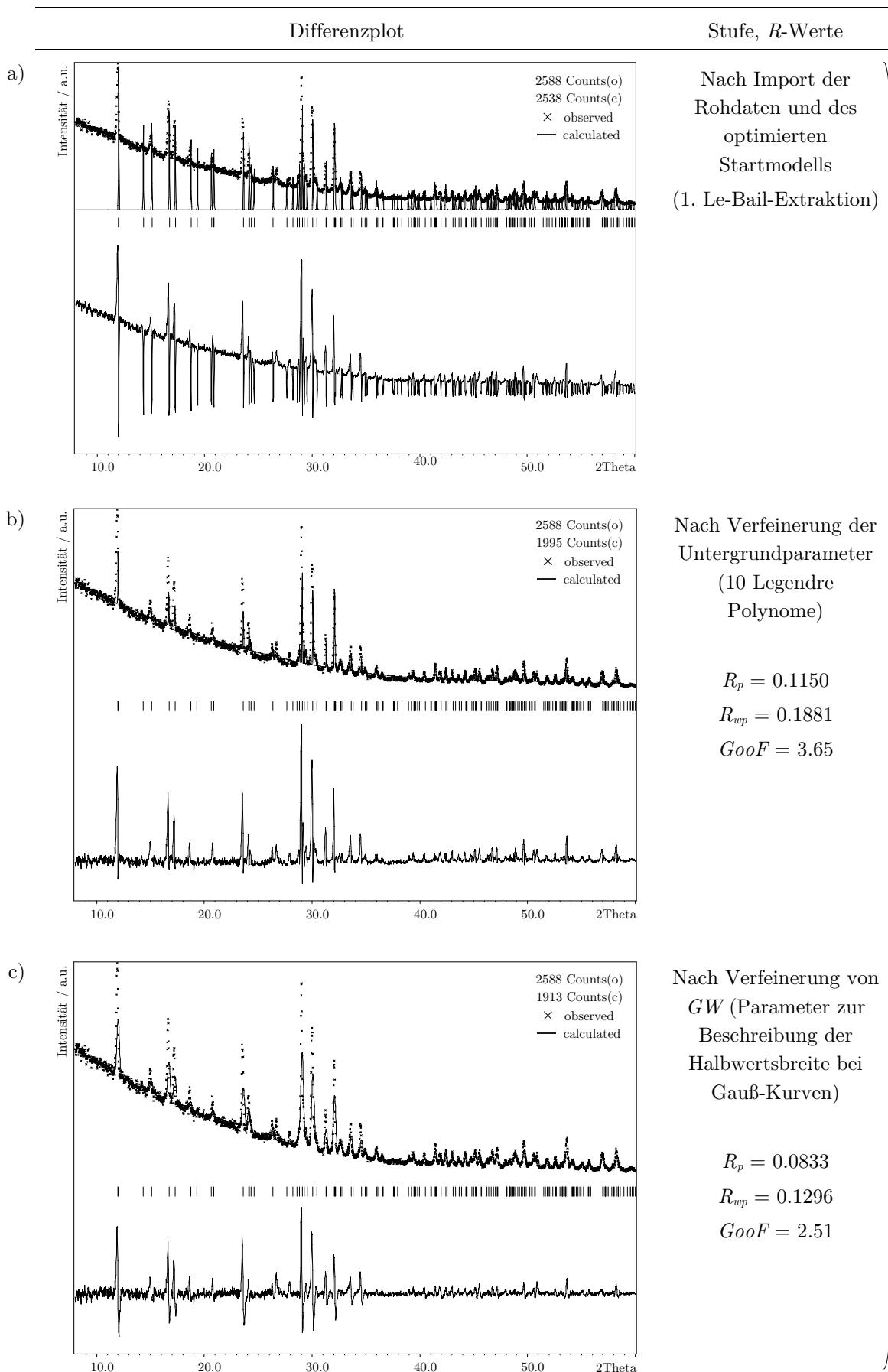
Für die Rietveld-Verfeinerung war es daher naheliegend, die vermeintlich isotype Struktur von  $(\text{CuI})(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$  [109] als Startmodell zu verwenden. Hierzu wurden die gemessenen Rohdaten, gemeinsam mit den Strukturparametern des Startmodells in das Programm *JANA2006* [32] importiert. Dabei war es wichtig, alle bereits vorhandenen Informationen in das Startmodell zu integrieren, nämlich die Substitution von Iod durch Brom, sowie die bei der Indizierung gefundenen und verfeinerten Gitterparameter. Eine sinnvolle Strategie war es außerdem, nicht alle Parameter auf einmal zu verfeinern, sondern diese Schritt für Schritt freizugeben, siehe Tabelle 4.3.

**Tabelle 4.3.:** Reihenfolge zur Freigabe einzelner Parameter bei der Rietveld-Verfeinerung von  $\alpha$ - $(\text{CuBr})(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$ .

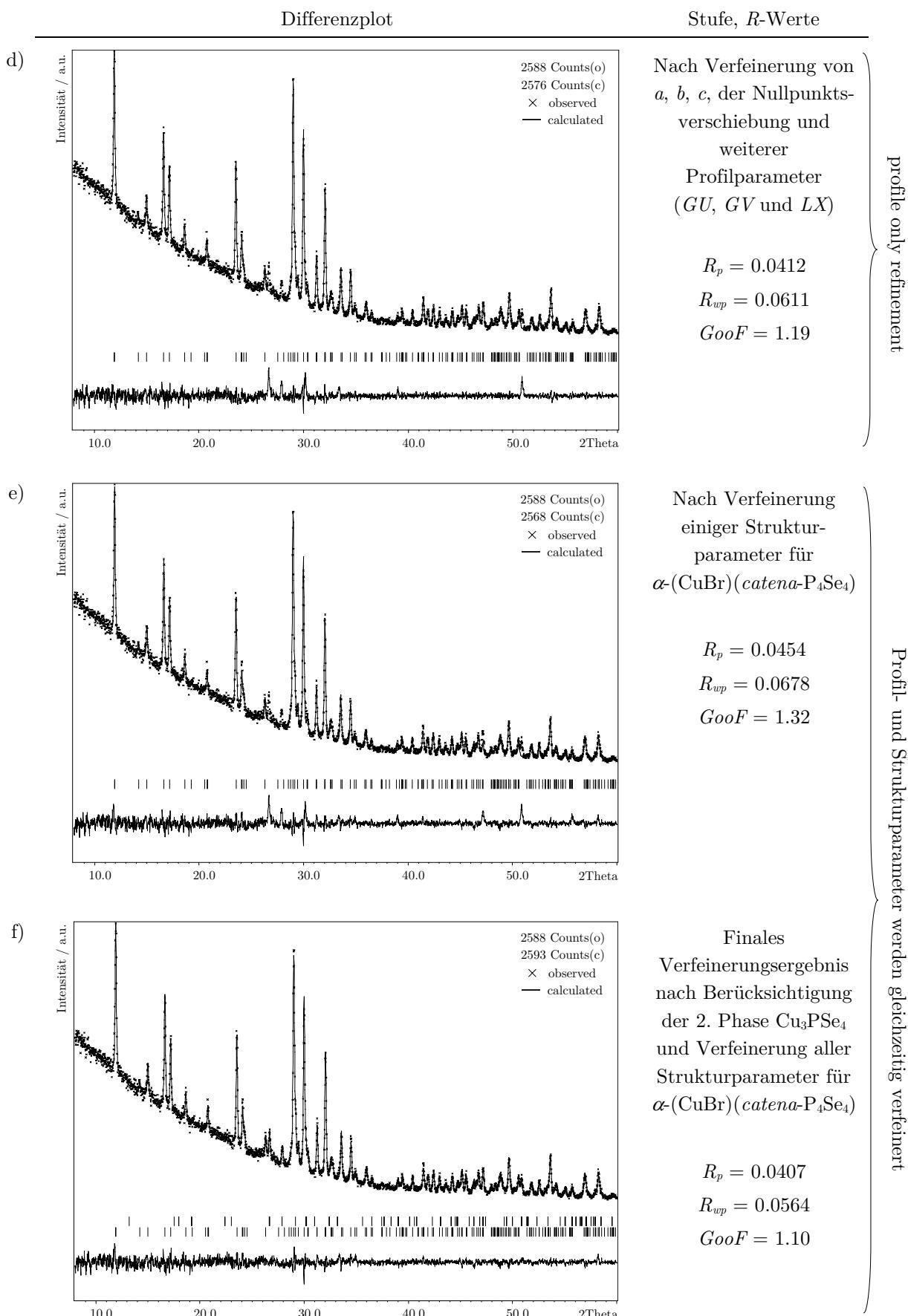
Parameter
Skalierungsfaktor
Untergrundparameter ( <i>bckg1-10</i> )
Gauß-Profilparameter ( <i>GU</i> )
Gitterkonstanten ( <i>a, b, c</i> )
Nullpunktsverschiebung
Weitere Pseudo-Voigt-Profilparameter ( <i>GV, GW, LX</i> )
Wenige Strukturparameter (Atomlagen <i>x, y, z</i> )
Weitere Strukturparameter (isotrope Auslenkungsparameter <i>U<sub>iso</sub></i> )
Berücksichtigung der 2. Phase „ $\text{Cu}_3\text{PSe}_4$ “ <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Aufgrund des relativ geringen Phasenanteils (ca. 5%) war es nicht möglich die Strukturparameter für  $\text{Cu}_3\text{PSe}_4$  zu verfeinern.

Zunächst wurde deshalb ein sogenanntes „profile only refinement“ durchgeführt, bei dem ausschließlich die Untergrund- und Profilparameter verfeinert wurden. Hierbei sollte man anmerken, dass auch die Gitterparameter zu den Profilparametern zählen. Erst nach optimaler Anpassung an das gemessene Profil wurden die Strukturparameter (Atomlagen, Auslenkungsparameter, etc.) zur Verfeinerung freigegeben. In Tabelle 4.4 wird der Gang der Rietveld-Verfeinerung anhand ausgewählter Verfeinerungsschritte vorgestellt. Wie die Differenzkurven zeigen, gelingt die Anpassung an das gemessene Profil im Laufe der Verfeinerung immer besser und die Verfeinerung konvergiert zu vernünftigen *R*-Werten.

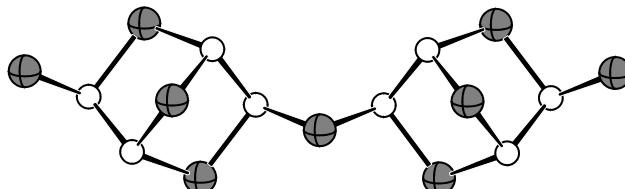
**Tabelle 4.4.:** Gang der Rietveld-Verfeinerung anhand ausgewählter Verfeinerungsschritte.

profile only refinement, d.h. es werden nur Profilparameter verfeinert, keine Strukturparameter

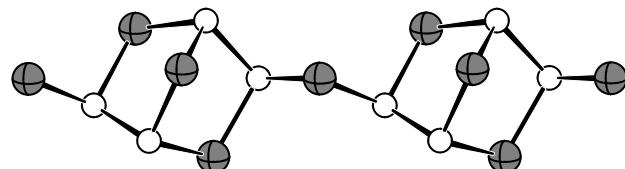


### Strukturbeschreibung

$\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) kristallisiert isotyp zu (CuI)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>)<sup>[109]</sup> in der Raumgruppe *Cmce* (Nr. 64) mit  $a = 14.7122(9)$  Å,  $b = 11.7356(9)$  Å,  $c = 12.3787(8)$  Å,  $V = 2137.3(3)$  Å<sup>3</sup> und  $Z = 8$ . Es handelt sich um ein Addukt aus neutralen *catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>-Strängen und [Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]-Rauten. Die Phosphorselenide bestehen aus norbornananalogen P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>-Einheiten, die über einzelne Selenatome zu 1D unendlichen Polymeren verknüpft sind, siehe Abbildung 4.4.



a) *catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> in  $\alpha$ -(CuBr)(P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>)

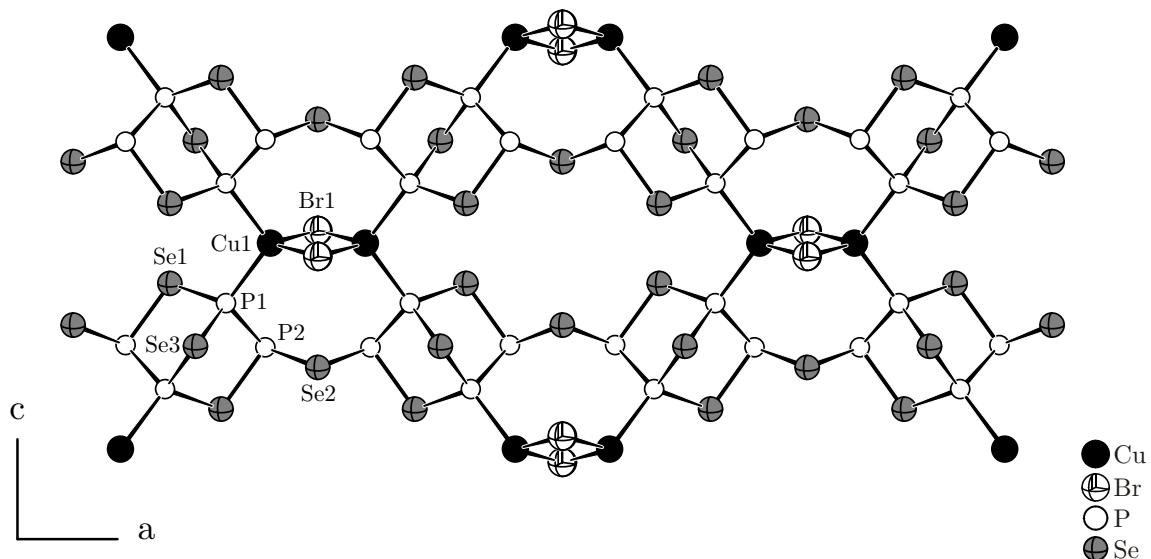


b) *catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>

**Abbildung 4.4.:** Vergleich der P-Se-Polymere in a)  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) und b) *catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub><sup>[140]</sup>.

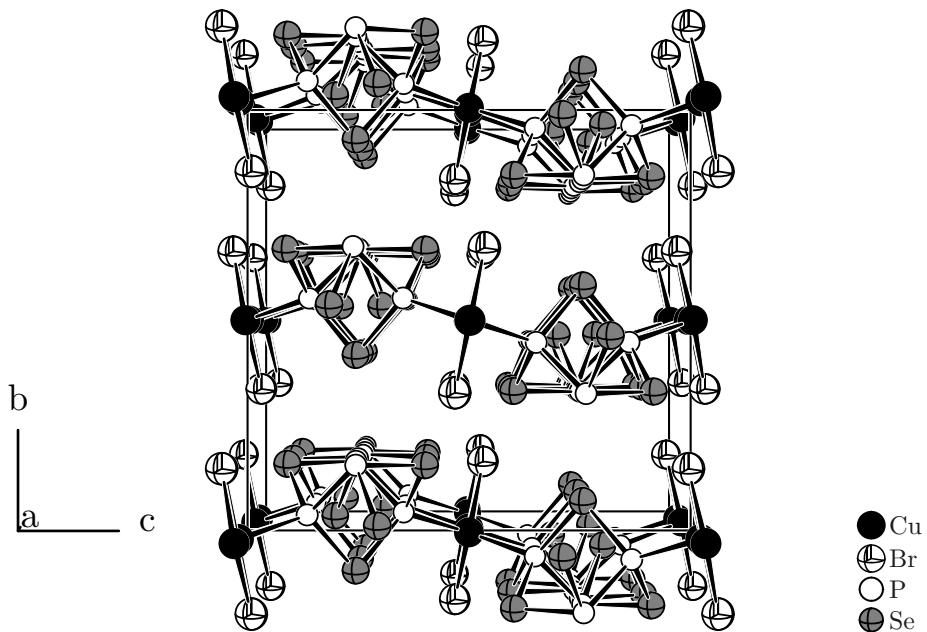
Die Stränge in  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) sind achiral, da eine Spiegelebene senkrecht zur Polymerachse verläuft.

Der Phosphor-Phosphor-Abstand  $d(P1-P2)$  beträgt 2.25(3) Å und ist typisch für eine P-P-Einfachbindung. Legt man die 2-fache Standardabweichung zugrunde, ist er identisch zu dem in (CuI)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>)<sup>[109]</sup> mit  $d(P1-P2) = 2.218(1)$  Å. Analoges gilt auch für die Phosphor-Selen-Abstände, die im Bereich zwischen 2.22(2) und 2.30(2) Å liegen. Die Bindungswinkel weichen ebenfalls nur geringfügig (max. 2.2°) von denen in (CuI)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>)<sup>[109]</sup> ab. Offenbar hat der Austausch des Halogens in (CuX)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) ( $X = \text{Br, I}$ ) kaum Einfluss auf die Bindungsverhältnisse in den P-Se-Polymeren. Senkrecht zur Polymerachse befindet sich eine kristallographische Spiegelebene. Damit sind die Stränge, im Gegensatz zu denen in *catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub><sup>[140]</sup>, achiral, siehe Abbildung 4.4. In  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) verlaufen sie entlang  $a$  und bilden das Motiv einer hexagonalen Stabpackung. Dazwischen befindet sich Kupfer(I)-bromid in Form von [Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]-Rauten, die die Stränge zu Schichten parallel zur (010)-Ebene verknüpfen, siehe Abbildung 4.5.



**Abbildung 4.5.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>). Rautenförmige [Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]-Einheiten verknüpfen die *catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Stränge zu Schichten parallel (010). Cu1 besitzt eine verzerrt-tetraedrische Koordinationssphäre, bestehend aus zwei Bromatomen und zwei Brückenkopf-Phosphoratomen. Abstände in Å:  $d(\text{Cu1-Br1}) = 2.43(1)$ ,  $d(\text{Cu1-P1}) = 2.32(2)$ ,  $d(\text{P1-Se1}) = 2.23(2)$ ,  $d(\text{P1-Se3}) = 2.22(2)$ ,  $d(\text{P1-P2}) = 2.25(3)$ ,  $d(\text{P2-Se1}) = 2.28(2)$ ,  $d(\text{P2-Se2}) = 2.30(2)$  und  $d(\text{Cu1-Cu1}^{\#1}) = 2.84(2)$ . Symmetriecode:  $\#1: -x, -y, 1-z$ . Ellipsoide entsprechen 75% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Dem Kupfer kommt eine verzerrt-tetraedrische Koordinationssphäre zu. Diese besteht jeweils aus zwei Brückenkopf-Phosphor-Atomen aus unterschiedlichen Strängen, sowie zwei Bromatomen. Die Bindungswinkel um Cu1 sind relativ nahe am idealen Tetraederwinkel und variieren zwischen 104.8(5)° und 114.9(5)°. Der Kupfer-Phosphor-Abstand  $d(\text{Cu1-P1}) = 2.32(2)$  Å ist etwas länger, der Kupfer-Halogen-Abstand  $d(\text{Cu1-Br1}) = 2.43(1)$  Å dagegen deutlich kürzer als in (CuI)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>)<sup>[109]</sup> mit  $d(\text{Cu1-P1}) = 2.2827(6)$  Å bzw.  $d(\text{Cu1-I1}) = 2.6363(3)$  Å. Dies zeugt von einem sinnvollen Strukturmodell und ist ein weiterer Beleg für die Richtigkeit der Verfeinerungsergebnisse. Die Stapelung der Schichten erfolgt entlang der *b*-Achse gemäß der Stapelfolge ABAB, siehe Abbildung 4.6. Zwischen ihnen wirken lediglich van der Waals'sche Kräfte. Eine vollständige Liste mit den interatomaren Abständen und Bindungswinkeln für  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) befindet sich im Anhang, siehe Tabelle A4.2. Bedauerlicherweise sind die aus der Rietveld-Verfeinerung erhaltenen Bindungslängen und -winkel etwas ungenauer, als die einer „typischen“ Einkristallstrukturanalyse.



**Abbildung 4.6.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>). Blick entlang *a*. Die Phosphorselenide bilden das Motiv einer hexagonalen Stabpackung. Dazwischen befinden sich [Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]-Rauten, die die Stränge zu Schichten parallel (010) verknüpfen. Diese werden entlang der *b*-Achse gemäß der Stapelfolge ABAB gestapelt.

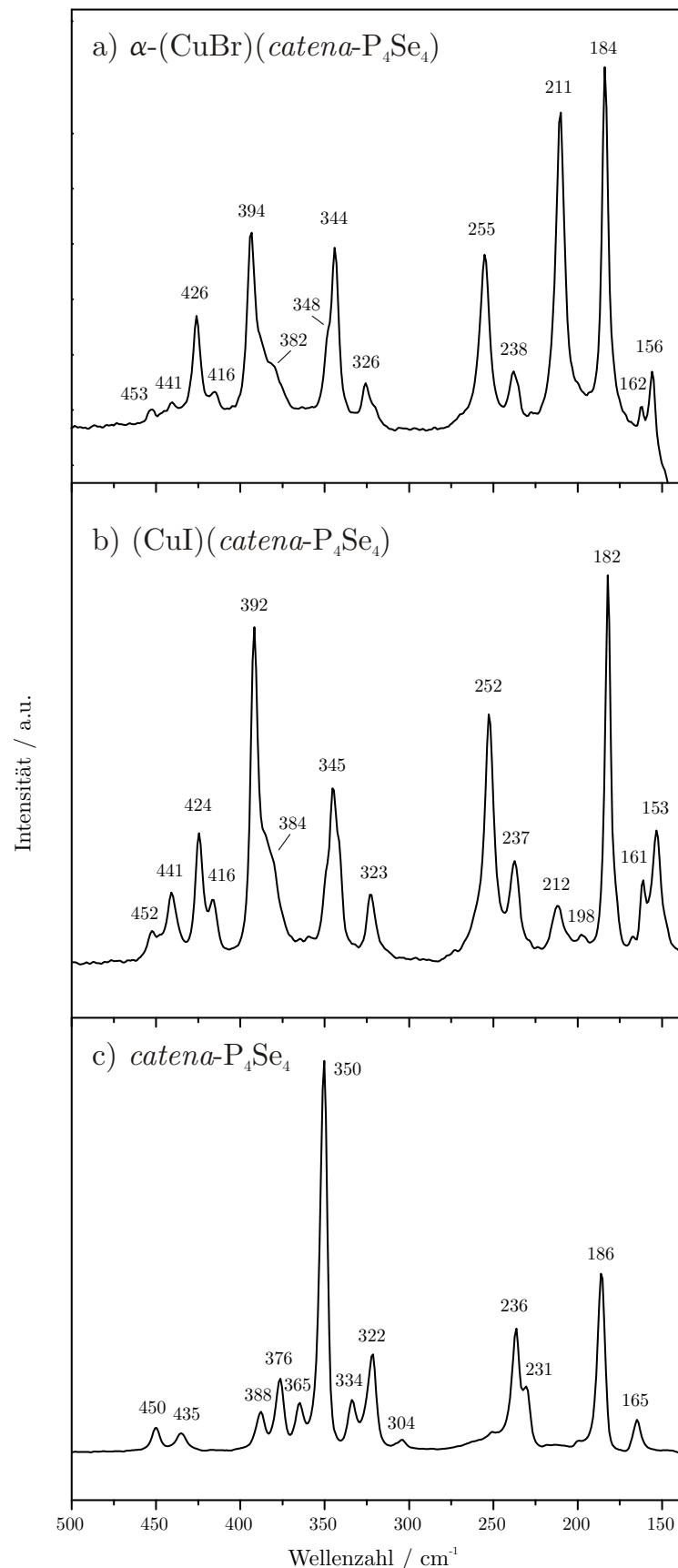
### 4.3.3 Raman-Spektroskopie

Das Raman-Spektrum von  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) wird dominiert von den Schwingungsmoden der Phosphor-Selen-Polymeren, siehe Abbildung 4.7a. Der P-Se-Valenzschwingungsbereich liegt zwischen 320 und 450 cm<sup>-1</sup>. Die Deformationsschwingungen treten bei kleineren Wellenzahlen (< 250 cm<sup>-1</sup>) auf. In diesem Bereich sind auch die Cu-P- und Cu-Br-Valenzschwingungen zu erwarten.<sup>[8, 147-153]</sup> Dementsprechend kann eine Überlagerung dieser Banden nicht ausgeschlossen werden, was deren Zuordnung erheblich erschwert. Wie *Bowmaker et al.* für eine ganze Reihe von Kupfer(I)-halogenid-Phosphin- und -Amin-Addukten zeigen konnte, korrelieren die Frequenzen von terminalen Cu-*X*-Streckschwingungen mit den Cu-*X*-Bindungslängen und sind darüber hinaus weitgehend unabhängig vom jeweiligen Liganden.<sup>[150]</sup> Weiterführende Untersuchungen von *Sarfati* und *Nilges* zeigen, dass diese Korrelation auch für Kupfer(I)-halogenid-Addukte mit Polychalkogenen und Phosphorchalkogeniden gilt.<sup>[8, 152-153]</sup> Demnach wäre bei einem Abstand  $d(\text{Cu-Br}) = 2.43(1)\text{\AA}$  eine Schwingungsfrequenz  $\nu(\text{Cu-Br}) \approx 180 \text{ cm}^{-1}$  zu erwarten. Streng genommen gilt dieser Wert aber nur für terminale Cu-*X*-Streckschwingungen, in  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) liegen jedoch verbrückende [Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]-Einheiten vor. Für eine endgültige

Zuordnung erscheint deshalb der Vergleich mit der isotopen Verbindung  $(\text{CuI})(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$  [109] sinnvoll, siehe Abbildung 4.7b. Abgesehen von marginalen Unterschieden in den Wellenzahlen (siehe Tabelle 4.5), sind die beiden Spektren identisch. Nur die Bande bei  $211\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum von  $\alpha\text{-(CuBr)(catena-P}_4\text{Se}_4)$  zeigt eine deutlich höhere Intensität. Sie wird daher als Cu-Br-Streckschwingung identifiziert. Damit decken sich die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie auch mit den kristallographischen Daten, wonach sich der Austausch des Halogens ( $\text{I} \leftrightarrow \text{Br}$ ) nur geringfügig auf die Bindungsverhältnisse in den P-Se-Polymeren auswirkt. Vergleicht man dagegen die Spektren der  $\text{CuX}$ -Addukte ( $X = \text{Br, I}$ ) mit dem von „matrix-freiem“  $\text{catena-P}_4\text{Se}_4$  [109, 140] sind auf den ersten Blick nur wenige Gemeinsamkeiten zu erkennen, siehe Abbildung 4.7c. Dabei hätte man durchaus eine größere Übereinstimmung erwarten können, da die P-Se-Polymeren sehr ähnlich aufgebaut sind, siehe Abbildung 4.4. Dementsprechend ist von einer starken Wechselwirkung zwischen den Strängen und der umgebenden Kupfer(I)-halogenid-Matrix auszugehen.

**Tabelle 4.5.:** Raman-Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) für  $\alpha\text{-(CuBr)(catena-P}_4\text{Se}_4)$  und  $(\text{CuI})(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$  [109].

$\alpha\text{-(CuBr)(catena-P}_4\text{Se}_4)$	$(\text{CuI})(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$ diese Arbeit	$(\text{CuI})(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$ nach [109]
156 (w)	153 (m)	154 (m)
162 (vw)	161 (w)	162 (w)
184 (vs)	182 (vs)	183 (vs)
	198 (vw)	
211 (vs)	212 (vw)	213 (vw)
238 (w)	237 (w)	238 (w)
255 (m)	252 (s)	254 (s)
326 (vw)	323 (w)	324 (w)
344 (m)	345 (m)	346 (m)
348 (w, sh)		
382 (w, sh)	384 (m, sh)	385 (m, sh)
394 (m)	392 (vs)	393 (vs)
416 (vw)	416 (vw)	418 (w)
426 (w)	424 (m)	426 (m)
441 (vw)	441 (w)	442 (w)
453 (vw)	452 (vw)	454 (vw)



**Abbildung 4.7.:** Vergleich der Raman-Spektren von a)  $\alpha\text{-}(\text{CuBr})(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$ ,

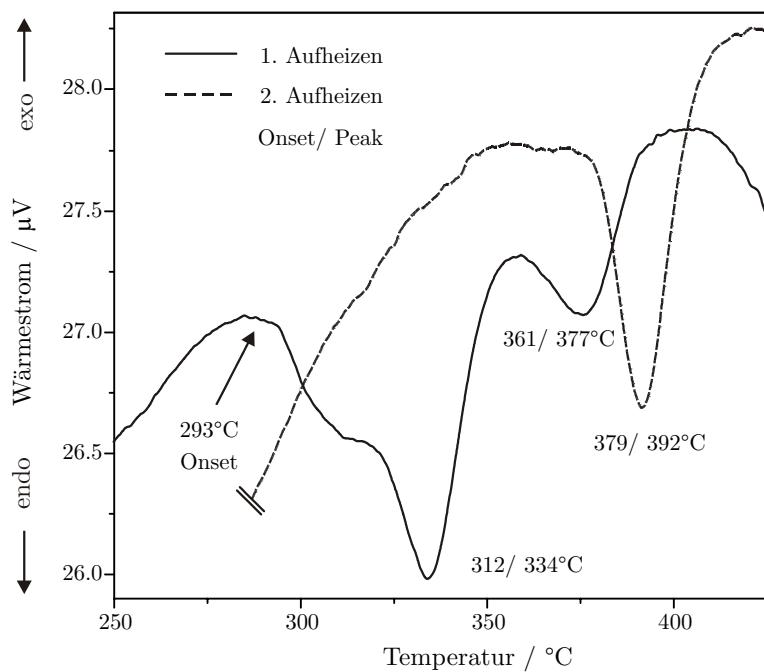
b)  $(\text{CuI})(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$  und c)  $\text{catena-P}_4\text{Se}_4$ .<sup>†</sup> Die Auflösung ist  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>†</sup> Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Spektren (b, c) stimmen sehr gut mit der Literatur überein.<sup>[109, 140]</sup>

## 4.4 Das Addukt $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>)

### 4.4.1 Darstellung und thermische Analyse

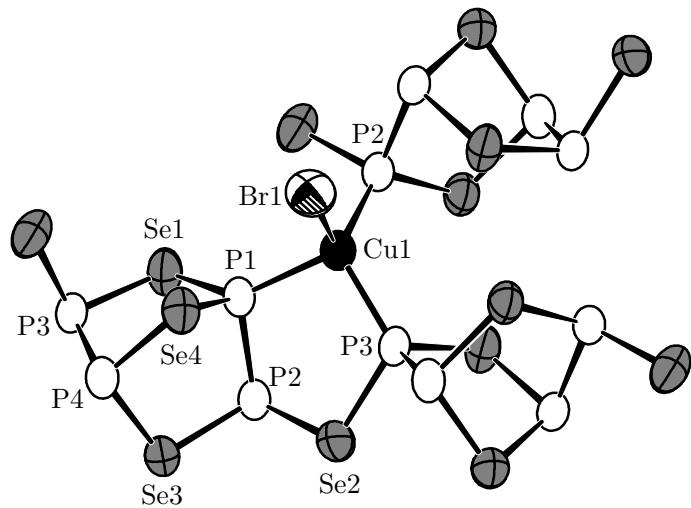
Zum ersten Mal wurde  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) beobachtet, als Kupfer(I)-bromid, roter Phosphor und Selen im Verhältnis 1 : 4 : 4 in einer evakuierten Quarzampulle bei 250 °C umgesetzt und anschließend eine Woche bei derselben Temperatur getempert wurden. Die Hauptprodukte bei dieser Reaktion waren jedoch  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) und Cu<sub>3</sub>PSe<sub>4</sub> [145], siehe Kapitel 4.3. Daraufhin wurde versucht die Synthesebedingungen zugunsten von  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) zu optimieren. Dabei stellte sich heraus, dass die beste Vorgehensweise darin besteht, das Reaktionsgemisch kurzzeitig (ca. 1h) bei 600 °C aufzuschmelzen und anschließend 14 Tage bei 280 °C zu tempern. Zwar führte die Synthese ebenfalls nicht zu phasenreinem  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>), allerdings war die Ausbeute wesentlich höher und die Verunreinigung durch Cu<sub>3</sub>PSe<sub>4</sub> geringer.  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) bildete sich gar nicht mehr, siehe Abbildungen A4.4 und A4.5 im Anhang. Es stellte sich die Frage nach einer möglichen Phasenumwandlung zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>). Zur Klärung dieser Frage und zur Untersuchung des thermischen Verhaltens wurde eine DTA-Messung im Temperaturbereich von 25 - 500 °C durchgeführt, siehe Abbildung 4.8. Tatsächlich findet man Hinweise dafür, dass sich die  $\beta$ -Form beim Aufheizen zunächst in die  $\alpha$ -Form umwandelt, bevor diese sich zu Cu<sub>3</sub>PSe<sub>4</sub> zersetzt. Im Thermogramm könnte die Schulter bei 293 °C (Onset) während des 1. Aufheizens der Phasenumwandlung von  $\alpha$ → $\beta$  entsprechen. Der darauffolgende endotherme Effekt bei 334 °C wäre folglich als Zersetzungsspeak für  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) zu interpretieren und würde auch sehr gut mit dem bereits in Kapitel 4.3.1 gefundenen Wert von 337 °C übereinstimmen. Darüber hinaus tritt während des 1. Aufheizens ein weiterer endothermer Effekt bei 377 °C auf. Dieser stammt von Cu<sub>3</sub>PSe<sub>4</sub>, das von Anfang an in der Probe enthalten war, aber auch durch die Zersetzung gebildet wurde. Nachdem sich  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) vollständig zersetzt haben, ist dieser Peak beim 2. Aufheizen erwartungsgemäß zu etwas höherer Temperatur verschoben (392 °C Peak) und auch die integrale Intensität ist im Vergleich zum 1. Aufheizen höher. Um Cu<sub>3</sub>PSe<sub>4</sub> als Zersetzungssprodukt zu verifizieren wurde nach der DTA-Messung ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen, das dies zweifelsfrei belegt. Im Übrigen sind die orangen Kristalle von  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) über mehrere Wochen an Luft stabil.



**Abbildung 4.8.:** Ausschnitt aus der DTA-Messung von  $\beta\text{-}(\text{CuBr})(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$ . Dargestellt sind die 1. und 2. Aufheizkurve. Die entsprechenden Abkühlkurven zeigen keinerlei thermische Effekte und bleiben daher unberücksichtigt.

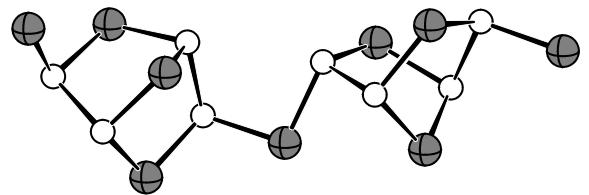
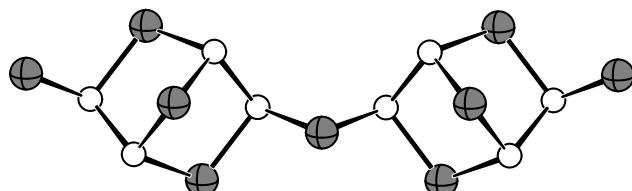
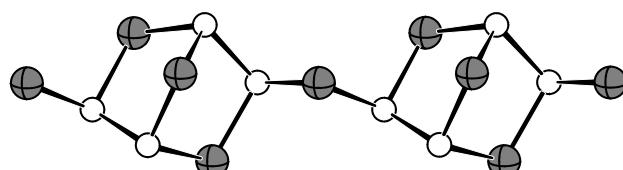
#### 4.4.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) wurde durch Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall bestimmt. Die kristallographischen Daten und Messparameter sind in Tabelle 4.6 aufgeführt. Die Atomlagen und Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang, siehe Tabellen A4.3 und A4.4.  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $a = 8.843(3)$  Å,  $b = 8.623(2)$  Å,  $c = 13.398(3)$  Å,  $\beta = 98.87(3)$  Å,  $V = 1009.4(5)$  Å<sup>3</sup> und  $Z = 4$ . Bei der Verbindung handelt es sich um ein Addukt aus neutralen *catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Strängen und [CuBr]-Hanteln, siehe Abbildung 4.9.



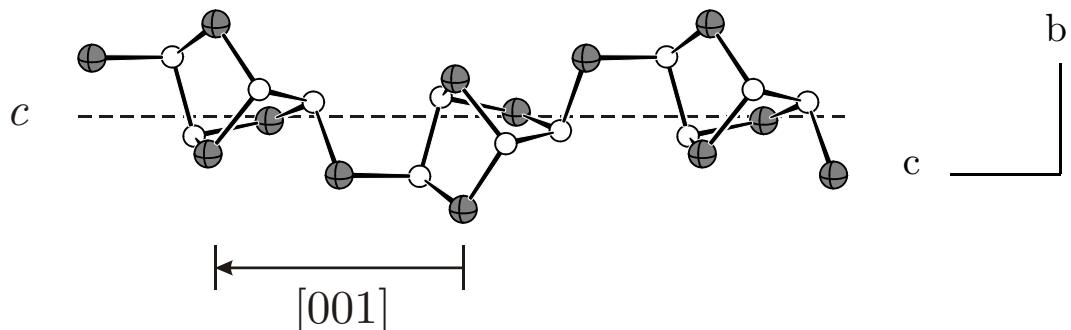
**Abbildung 4.9.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>). [CuBr]-Hanteln koordinieren an Phosphoratome der *catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>-Stränge. Abstände in Å:  $d(\text{Cu1-Br1}) = 2.378(1)$ ,  $d(\text{Cu1-P1}) = 2.299(2)$ ,  $d(\text{Cu1-P2}) = 2.278(3)$ ,  $d(\text{Cu1-P3}) = 2.268(2)$ ,  $d(\text{P1-P2}) = 2.218(3)$ ,  $d(\text{P3-P4}) = 2.216(4)$ ,  $d(\text{P1-Se1}) = 2.267(3)$ ,  $d(\text{P1-Se4}) = 2.230(2)$ ,  $d(\text{P2-Se2}) = 2.286(3)$ ,  $d(\text{P2-Se3}) = 2.274(2)$ ,  $d(\text{P3-Se1}) = 2.257(2)$ ,  $d(\text{P3-Se2}) = 2.278(2)$ ,  $d(\text{P4-Se3}) = 2.259(2)$ ,  $d(\text{P4-Se4}) = 2.260(2)$ . Ellipsoide sind mit 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Die Stränge bestehen wie die der  $\alpha$ -Form aus norbornananalogen P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>-Einheiten, die durch einzelne Selenatome zu 1D unendlichen Polymeren verknüpft sind. Im Falle von  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) beobachtet man aber zusätzlich eine „Verdrillung“ der Stränge. Damit stellen die Polymere einen dritten, bislang noch unbekannten Typ von *catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> dar, siehe Abbildung 4.10.

a) *catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>* in  $\beta$ -(CuBr)(P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>)b) *catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>* in  $\alpha$ -(CuBr)(P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>)c) *catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>*

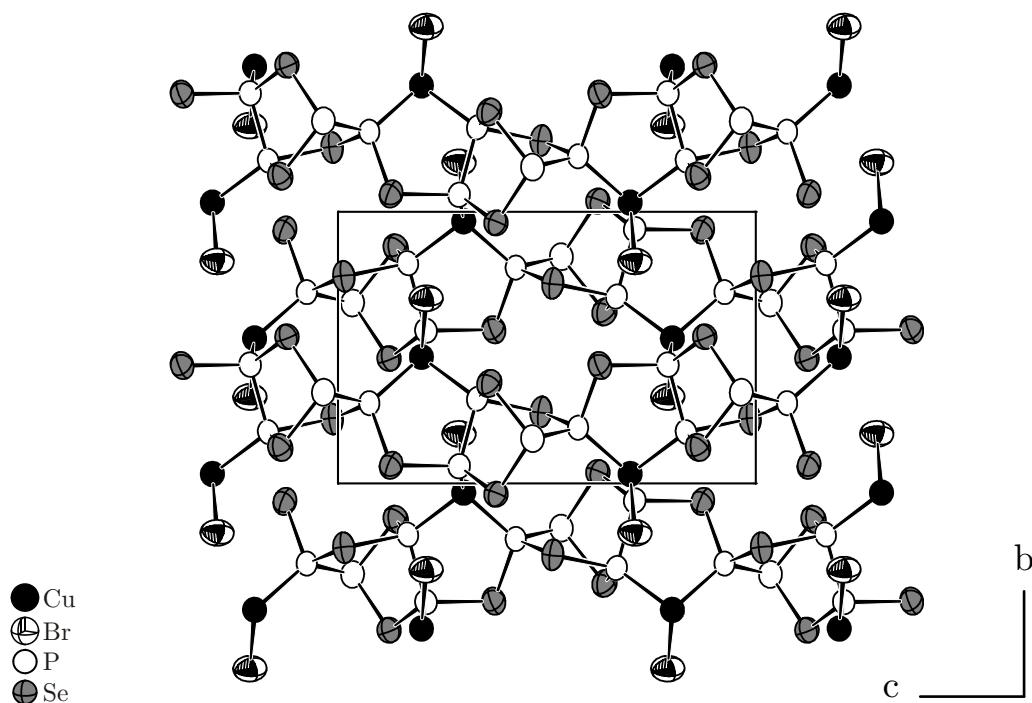
**Abbildung 4.10.:** Vergleich der unterschiedlichen Typen von *catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>*-Polymeren in a)  $\beta$ -(CuBr)(*catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>*), b)  $\alpha$ -(CuBr)(*catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>*) und c) *catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>*<sup>[140]</sup>.

Aus kristallographischer Sicht lässt sich die „Verdrillung“ auf eine *c*-Gleitspielebene zurückführen, die parallel zur Polymerachse verläuft, siehe Abbildung 4.11. Folglich sind die Stränge achiral.



**Abbildung 4.11.:** Achiraler *catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>*-Strang in  $\beta$ -(CuBr)(*catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>*). Parallel zur Polymerachse verläuft eine *c*-Gleitspielebene. Die Gleitrichtung [001] ist identisch zur Verlaufsrichtung der Polymere.

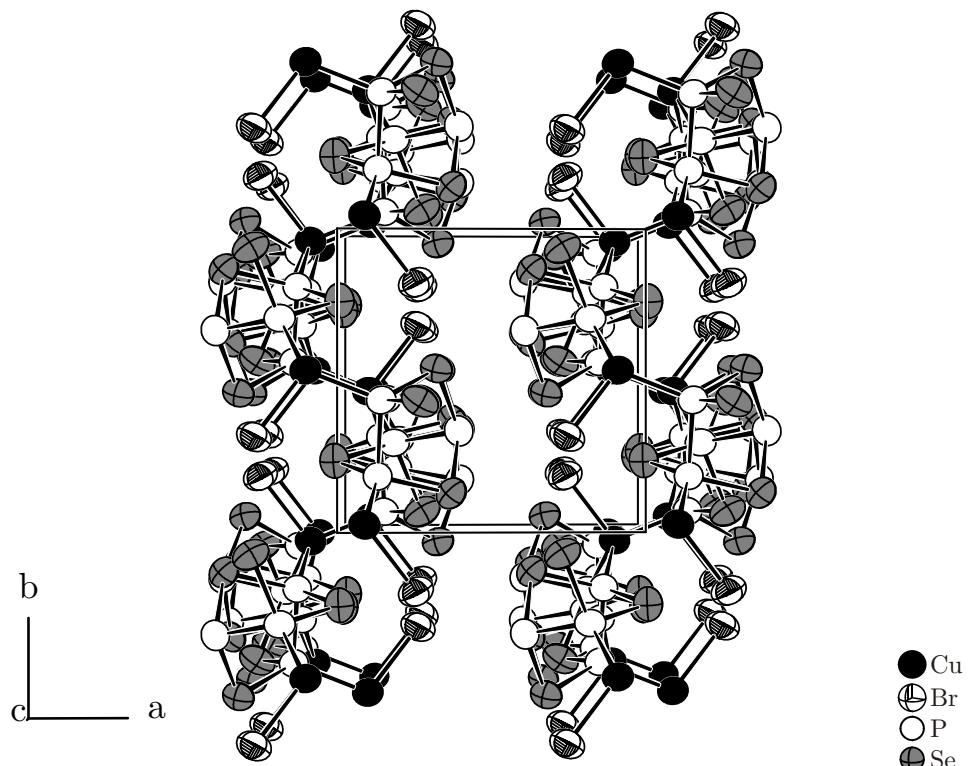
Die Phosphor-Phosphor-Abstände  $d(P1-P2) = 2.218(3)$  Å und  $d(P3-P4) = 2.216(4)$  Å sind typisch für eine P-P-Einfachbindung. Im Rahmen des Fehlers sind sie identisch zu dem in  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>), siehe Kapitel 4.3.2. Gleiches gilt für die Phosphor-Selen-Abstände, die im Bereich zwischen 2.230(2) und 2.286(3) Å liegen. Auch die Bindungswinkel stimmen relativ gut mit denen in  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) überein, lediglich der Winkel  $\angle(P2-Se2-P3) = 99.31(8)^\circ$  am verbrückenden Selenatom weicht etwas stärker davon ab, siehe Abbildung 4.9. So ist der entsprechende Winkel der  $\alpha$ -Form um ca. 13° kleiner und beträgt lediglich 86.9(6)°. Dies zeugt von einer gewissen strukturellen Flexibilität der *catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>-Polymere in den Addukten. In  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) verlaufen die Stränge parallel zueinander in Richtung [001] und bilden das Motiv einer tetragonalen Stabpackung. Dazwischen befindet sich Kupfer(I)-bromid in Form von isolierten [CuBr]-Hanteln, die die Stränge zu Schichten parallel zur (100)-Ebene verknüpfen, siehe Abbildung 4.12.



**Abbildung 4.12.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>). Ellipsoide sind mit 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. [CuBr]-Hanteln verknüpfen die *catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Stränge zu Schichten parallel (100).

Dem Kupfer kommt hierbei eine verzerrt-tetraedrische Koordinationssphäre zu. Diese besteht jeweils aus einem Bromatom, einem Brückenkopf-Phosphoratom, sowie zwei Nicht-Brückenkopf-Phosphor-Atomen aus unterschiedlichen Strängen, siehe Abbildung 4.9.

Die Bindungswinkel um Cu1 sind relativ nahe am idealen Tetraederwinkel und variieren zwischen  $97.19(8)^\circ$  und  $119.61(9)^\circ$ . Die Kupfer-Phosphor-Abstände betragen  $2.299(2)$  Å für  $d(\text{Cu1-P1})$ ,  $2.278(3)$  Å für  $d(\text{Cu1-P2})$ , sowie  $2.268(2)$  Å für  $d(\text{Cu1-P3})$ . Damit sind sie im Vergleich zur  $\alpha$ -Form mit  $d(\text{Cu-P}) = 2.32(2)$  Å etwas kürzer. Analoges gilt für den Kupfer-Halogen-Abstand mit  $d(\text{Cu1-Br1}) = 2.378(1)$  Å. Die Stapelung der leicht „gewellten“ Schichten erfolgt entlang der  $a$ -Achse gemäß der Stapelfolge AA, siehe Abbildung 4.13.



**Abbildung 4.13.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) mit Blick entlang  $c$ . Die Phosphorselenide bilden das Motiv einer tetragonalen Stabpackung. Dazwischen befinden sich [CuBr]-Hanteln, die die Stränge zu Schichten parallel (100) verknüpfen. Die Stapelung der Schichten erfolgt entlang der  $a$ -Achse gemäß der Stapelfolge AA.

Die kürzesten Abstände zwischen den Schichten betragen  $3.62(2)$  Å für P-P-,  $3.69(4)$  Å für P-Se-,  $3.59(6)$  Å für P-Br-,  $3.66(3)$  Å für Se-Br- und  $3.63(4)$  Å für Se-Se-Kontakte. Damit sind sie etwas kürzer als die Summe der entsprechenden van der Waals Radien <sup>[107]</sup>, nur der P-P-Kontakt ist minimal länger. Eine vollständige Liste mit den interatomaren Abständen und Bindungswinkeln für  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) befindet sich im Anhang, siehe Tabelle A4.5.

**Tabelle 4.6.:** Kristallographische Daten und Messparameter für  $\beta$ -(CuBr)(P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>).

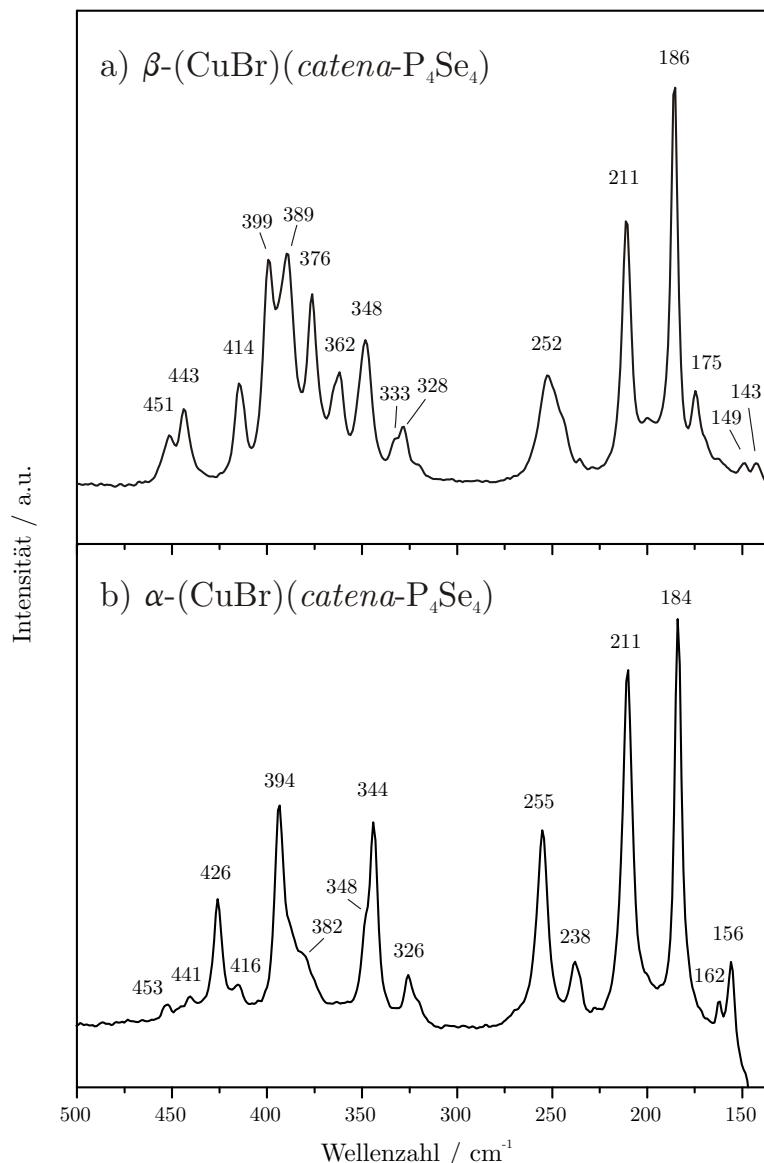
Verbindung	CuBrP <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>
Molmasse	583.17 g mol <sup>-1</sup>
Kristallfarbe	orange
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (Nr.14)
<i>a</i> <sup>a)</sup>	8.843(3) Å
<i>b</i>	8.623(2) Å
<i>c</i>	13.398(3) Å
$\beta$	98.87(3)°
<i>V, Z</i>	1009.4(5) Å <sup>3</sup> , 4
Absorptionskoeffizient	21.105 mm <sup>-1</sup>
$\rho_{\text{calc}}$	3.837 g cm <sup>-3</sup>
Diffraktometer	STOE IPDS I
Strahlung	MoK <sub>α</sub> , $\lambda = 0.71073$ Å
Temperatur	293 K
$\theta$ -Bereich	2.33 – 25.41°
<i>hkl</i> -Bereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Anzahl Reflexe	9535
unabhängige Reflexe	1775
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED <sup>[34]</sup> und X-SHAPE <sup>[35]</sup>
$R_{\sigma}, R_{\text{int}}$	0.0526, 0.0759
Completeness to $\theta = 25.41^\circ$	95.5%
Strukturlösung	SIR92
Strukturverfeinerung	SHELXL97 <sup>[38]</sup>
Parameter	91
GooF	0.953
$R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0354, 0.0745
$R_1, wR_2$ [alle Reflexe]	0.0519, 0.0785
Restelektronendichte	1.066, -0.697 eÅ <sup>-3</sup>

<sup>a)</sup> Die Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert.

Siehe dazu die Abbildungen A4.4 und A4.5 im Anhang.

### 4.4.3 Raman-Spektroskopie

Darüber hinaus wurde  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) ramanspektroskopisch untersucht. Nachdem die Probe relativ stark mit Cu<sub>3</sub>PSe<sub>4</sub> verunreinigt war, wurde die Messung an wenigen Einkristallen der Verbindung durchgeführt, die vorher unter dem Lichtmikroskop isoliert wurden. Das aufgenommene Spektrum ist in Abbildung 4.14a gezeigt. Die gemessenen Frequenzen und deren relative Intensitäten befinden sich in Tabelle 4.7.



**Abbildung 4.14.:** Raman-Spektren von a)  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) und b)  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>).

Die Auflösung ist 2  $\text{cm}^{-1}$ .

Ebenso wie das Spektrum der  $\alpha$ -Form wird es dominiert von den Schwingungsmoden der Phosphor-Selen-Polymeren. Der P-Se-Valenzschwingungsbereich liegt zwischen 320 und 460  $\text{cm}^{-1}$ . Die Deformationsschwingungen treten bei kleineren Wellenzahlen ( $< 250 \text{ cm}^{-1}$ ) auf. In diesem Bereich sind auch die Cu-P- und Cu-Br-Valenzschwingungen zu erwarten.<sup>[8, 147-153]</sup> Nach *Bowmaker et al.*<sup>[148-150]</sup> sollte die terminale Cu-Br-Streckschwingung mit  $d(\text{Cu-Br}) = 2.378(1) \text{ \AA}$  bei etwa 200  $\text{cm}^{-1}$  auftreten. Im Spektrum wird sie bei etwas größerer Wellenzahl (211  $\text{cm}^{-1}$ ) wiedergefunden. Nachdem die Phosphor-Selen-Polymeren in  $\alpha$ - und  $\beta$ -( $\text{CuBr}(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$ ) recht ähnlich aufgebaut sind und außerdem beide in einer CuBr-Matrix vorliegen, könnte man erwarten, dass beide Polymorphe ein ähnliches Spektrum zeigen. Tatsächlich beobachtet man beim Vergleich der beiden Spektren vor allem im Deformationsbereich ( $< 250 \text{ cm}^{-1}$ ) eine sehr gute Übereinstimmung, siehe Abbildung 4.14. Für den Valenzschwingungsbereich ( $> 300 \text{ cm}^{-1}$ ) gilt das allerdings nicht. Dieser ist im Spektrum von  $\beta$ -(CuBr)(*catena-P*<sub>4</sub>*Se*<sub>4</sub>) deutlich linienreicher, was wohl auf die niedrigere Raumgruppensymmetrie ( $\alpha = \text{Cmce}$ ,  $\beta = \text{P}2_1/c$ ) und die damit einhergehende größere Zahl an Schwingungsfreiheitsgraden zurückzuführen ist.

**Tabelle 4.7.:** Raman-Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) für  $\beta$ -(CuBr)(*catena-P*<sub>4</sub>*Se*<sub>4</sub>).

Nr.	Raman-Frequenz (in $\text{cm}^{-1}$ )	Intensität
1	143	sehr schwach
2	149	sehr schwach
3	175	schwach
4	186	sehr stark
5	211	stark
6	252	schwach, breit
7	328	sehr schwach
8	333	sehr schwach
9	348	mittel
10	362	schwach
11	376	mittel
12	389	stark
13	399	stark
14	414	schwach
15	443	schwach
16	451	sehr schwach

## 5 Addukte der Kupfer(I)-halogenide mit Phosphorchalkogenidhalogeniden

### 5.1 Einleitung

Nachdem bereits eine Vielzahl von Addukten der Kupfer(I)-halogenide mit Phosphorchalkogeniden literaturbekannt war (s.h. Kap. 4.1), sollte untersucht werden, ob sich dieses Synthesekonzept auch auf Phosphorchalkogenidhalogenide übertragen lässt. Ihr Einsatz anstelle von Phosphorchalkogeniden erscheint durchaus vielversprechend, da die Phosphorchalkogenidhalogenid-Moleküle gleich über mehrere potentielle Koordinationstellen verfügen. So wäre es prinzipiell denkbar, dass die Moleküle nicht nur über Phosphor- oder Chalkogenatome, sondern auch über Halogenatome an die Kupfer(I)-halogenid-Matrix koordinieren, was die Wahrscheinlichkeit einer Adduktbildung weiter erhöht. Für den Einsatz der Phosphorchalkogenidhalogenide spricht weiterhin, dass in der Literatur<sup>[10]</sup> bereits über Adduktverbindungen mit Gold(I)-iodid berichtet wurde, siehe dazu auch Kapitel 9.2. Allerdings sind die von *Bräu* beschriebenen Verbindungen  $(\text{AuI})(\text{P}_4\text{Q}_3\text{I}_2)$  mit  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$  die ersten und bislang einzigen Beispiele hierfür. Sie können durch zweiwöchiges Tempern von Gold(I)-iodid, Phosphor, Schwefel bzw. Selen und Iod im molaren Verhältnis 1 : 4 : 3 : 2 in einer evakuierten Quarzampulle bei 200 °C erhalten werden. Die Kristallstrukturen der beiden Addukte sind isotyp, sie bestehen aus  $\text{P}_4\text{Q}_3\text{I}_2$ -Molekülen ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ), die an lineare Gold(I)-iodid-Zickzack-Ketten gebunden sind, siehe Abbildung 5.1. Die Moleküle sind isostrukturell zu denen in  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_2$ <sup>[20-21]</sup> bzw.  $\alpha'\text{-P}_4\text{Se}_3\text{I}_2$ <sup>[22]</sup> und ihre Koordination an die AuI-Zickzack-Ketten erfolgt ausschließlich über Nicht-Brückenkopf-Phosphoratome.

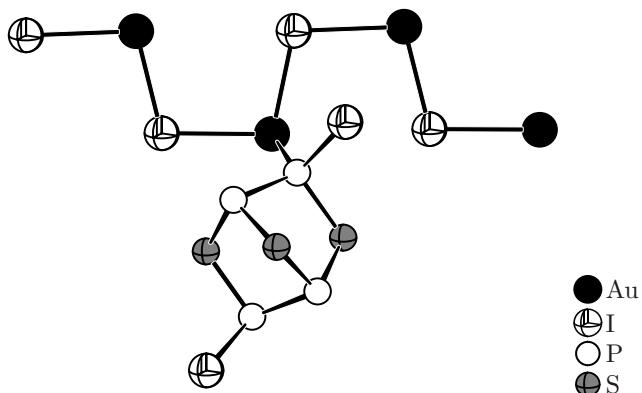
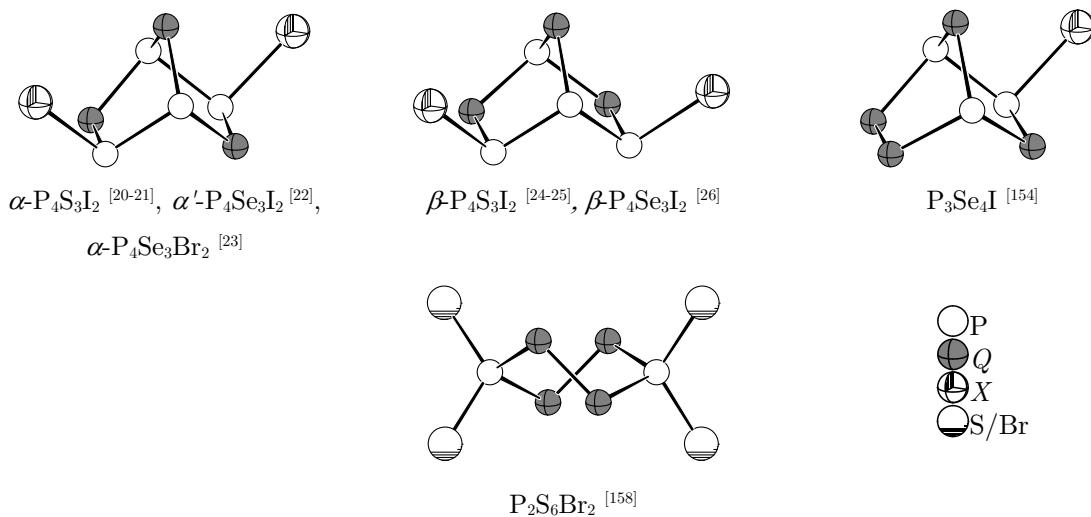


Abbildung 5.1.: Strukturausschnitt aus  $(\text{AuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$ .<sup>[10]</sup>

Das nachfolgende Kapitel gibt zunächst einen kurzen Überblick über die bekannten Phosphorchalkogenidhalogenide. Im Anschluss daran werden die neuen Kupfer(I)-halogenid-Adduktverbindung ( $\text{CuI}(\text{P}_4\text{Q}_3\text{I}_2)$  mit  $Q = \text{S}, \text{Se}$  vorgestellt.

## 5.2 Polymorphie der Phosphorchalkogenidhalogenide

Alle bisher bekannten Phosphorchalkogenidhalogenide sind aus kleinen Molekülen aufgebaut. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, haben sie die allgemeine Zusammensetzung  $\text{P}_4\text{Q}_3\text{X}_2$  ( $Q = \text{S}, \text{Se}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und treten in einer  $\alpha$ -Form, sowie einer dazu konstitutionsisomeren  $\beta$ -Form auf.<sup>[19-27]</sup> In beiden Isomeren bilden die Phosphor- und Chalkogenatome ein norbornanaloges Grundgerüst, das zusätzlich über zwei terminale Halogenatome verfügt. Darüber hinaus sind Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{P}_3\text{Se}_{4-n}\text{S}_n\text{X}$  ( $n = 0, 1, 2; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) bekannt.<sup>[154-156]</sup> Ihre Molekülstruktur leitet sich formal von  $\alpha$ - oder  $\beta$ - $\text{P}_4\text{Q}_3\text{X}_2$  ab, indem eine  $\text{PX}$ -Gruppe durch ein Chalkogenatom substituiert wird. Eine absolute Ausnahme stellt dagegen das Phosphorthiobromid  $\text{P}_2\text{S}_6\text{Br}_2$ <sup>[157-158]</sup> dar. Es ist das einzige literaturbekannte Phosphorchalkogenidhalogenid der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{P}_2\text{Q}_6\text{X}_2$ . Abbildung 5.2 zeigt eine Übersicht über die bisher kristallographisch charakterisierten Phosphorchalkogenidhalogenide und die darin auftretenden Moleküle. Auffällig ist, dass mit Ausnahme von  $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{Br}_2$ <sup>[23]</sup> und  $\text{P}_2\text{S}_6\text{Br}_2$ <sup>[158]</sup> ausschließlich die Iodide kristallographisch charakterisiert wurden. Die Existenz der isomorphen Chloride und Bromide wurde mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen.



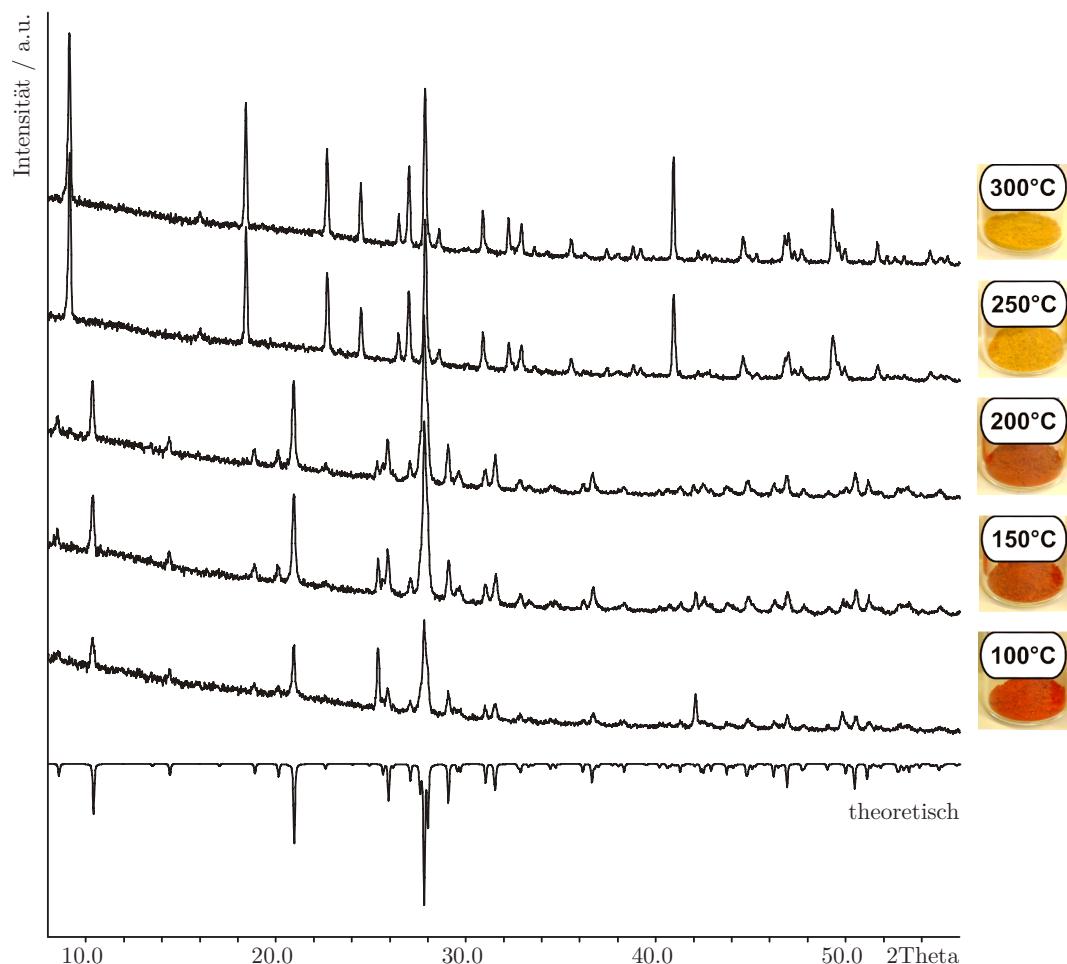
**Abbildung 5.2.:** Moleküle in kristallographisch charakterisierten Phosphorchalkogenidhalogeniden. Die Vorsilbe  $\alpha'$ - steht für eine alternative Packungsvariante der  $\alpha\text{-P}_4\text{Q}_3\text{X}_2$ -Moleküle. Terminale Positionen in  $\text{P}_2\text{S}_6\text{Br}_2$  sind jeweils zur Hälfte mit Schwefel und Brom besetzt.

## 5.3 Das Addukt ( $\text{CuI}(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$ )

### 5.3.1 Darstellung

Rotorange, stäbchenförmige Kristalle von  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$  bildeten sich in einem Ansatz, bei dem Kupfer(I)-iodid, roter Phosphor, Schwefel und Iod im Verhältnis 1 : 4 : 3 : 2 in einer evakuierten Quarzampulle bei 250 °C umgesetzt wurden. Das Hauptprodukt bei dieser Reaktion war jedoch gelbes  $(\text{CuI})_3(\text{P}_4\text{S}_4)$  [134]. Daraufhin wurde versucht, die Synthesebedingungen zugunsten von  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$  zu optimieren. Es zeigte sich, dass niedrigere Temperaturen ( $< 250$  °C) die Produktbildung begünstigen und weniger  $(\text{CuI})_3(\text{P}_4\text{S}_4)$  gebildet wird. Allerdings war es problematisch eine Temperatur zu finden, die einerseits so niedrig war, dass kein  $(\text{CuI})_3(\text{P}_4\text{S}_4)$  mehr gebildet wurde, andererseits aber immer noch ausreichte, damit die Edukte überhaupt miteinander reagierten.

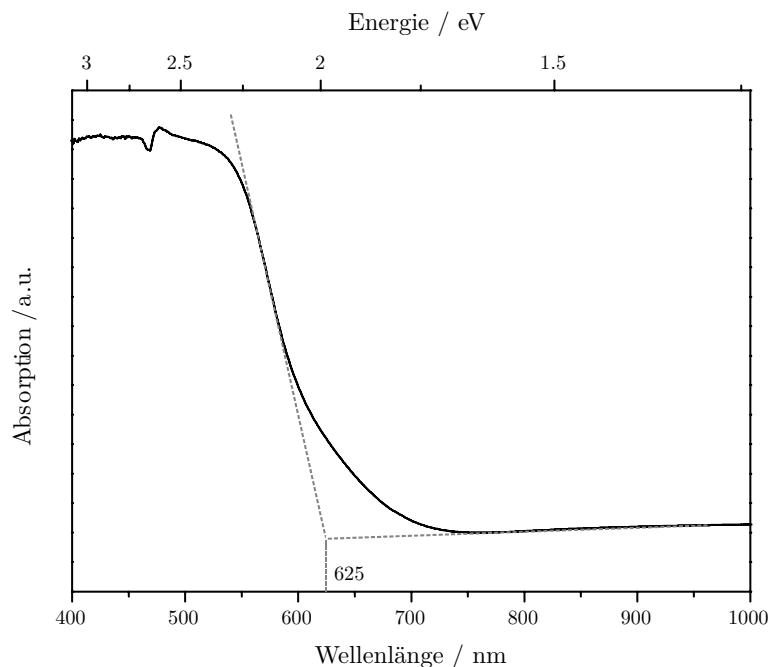
Eine alternative Synthesestrategie bestand deshalb darin, nicht von den Elementen, sondern von  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_2$  [19-21] auszugehen und dieses im Verhältnis 1 : 1 mit Kupfer(I)-iodid umzusetzen. Hierbei wurden fünf verschiedene Temperaturen im Bereich zwischen 100 °C und 300 °C untersucht, die Temperdauer betrug jeweils 10 Tage. Wie die Pulverdiffraktogramme in Abbildung 5.3 zeigen, bildete sich bei hohen Temperaturen ( $\geq 250$  °C) gelbes  $(\text{CuI})_3(\text{P}_4\text{S}_4)$ , während bei niedrigen Temperaturen ( $\leq 150$  °C) keine vollständige Umsetzung der Edukte stattfand. Dennoch ist es durchaus bemerkenswert, dass eine für Festkörperreaktionen sehr niedrige Temperatur von 100 °C bereits ausreichte, um größere Mengen an  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$  zu bilden. Die zusätzlichen Linien in den entsprechenden Diffraktogrammen stammen von den Edukten Kupfer(I)-iodid und  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_2$ , wobei letzteres auch für die intensive rote Farbe dieser Proben verantwortlich ist. Das beste Ergebnis wurde bei 200 °C erzielt. Hier bildete sich nahezu phasenreines, orangefarbenes  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$ . Letzte Verunreinigungen konnten durch nochmaliges Tempern bei 200 °C für weitere 5 Tage beseitigt werden. Die Verbindung ist über mehrere Wochen an Luft stabil und zersetzt sich beim Erhitzen ab einer Temperatur von 260 °C, siehe Abbildung A5.1 im Anhang.



**Abbildung 5.3.:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme für die Umsetzung von CuI mit  $a$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>I<sub>2</sub> bei verschiedenen Temperaturen. Die Temperdauer betrug jeweils 10 Tage. Das aus den Einkristalldaten berechnete Diffraktogramm ist mit negativer Intensität dargestellt. Bei steigender Temperatur ändert sich die Farbe der Proben von rot nach gelb. Nahezu phasenreines, oranges (CuI)(P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>I<sub>2</sub>) wird durch 10 tägliches Temperiern bei 200°C erhalten.

### 5.3.2 UV/VIS-Spektroskopie

$(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$  absorbiert Licht im sichtbaren Bereich, siehe Abbildung 5.4. Die Absorptionskante liegt bei 625 nm, was einer optischen Bandlücke von 1.98 eV entspricht. Somit handelt es sich um einen optischen Halbleiter.



**Abbildung 5.4.:** Festkörper-UV/VIS-Absorptionsspektrum von  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$ .

Die Absorptionskante liegt bei 625 nm (1.98 eV).

### 5.3.3 Einkristallstrukturanalyse

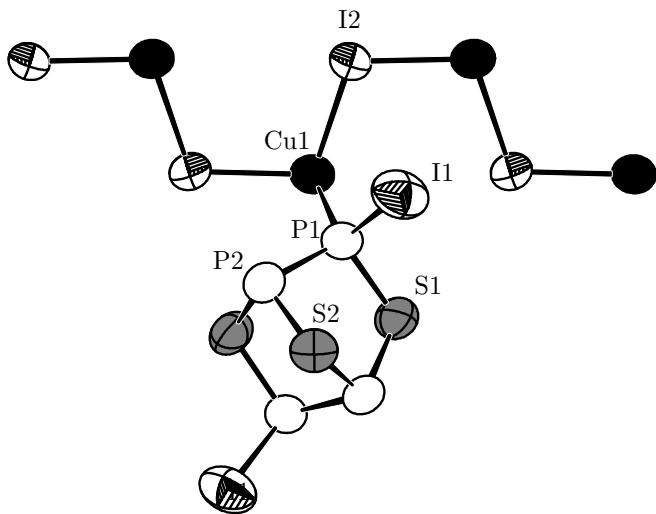
Die Struktur von  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$  wurde durch Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall bestimmt. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Cmce* (Nr. 64) mit  $a = 20.585(4)$  Å,  $b = 6.927(2)$  Å,  $c = 14.950(6)$  Å und  $Z = 8$ . Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die Atomlagen und anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang, siehe Tabelle A5.1 bzw. A5.2. Die Verbindung kristallisiert isotyp zu  $(\text{AuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$  [10].

**Tabelle 5.1.:** Kristallographische Daten und Messparameter zu  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$ .

Verbindung	$\text{CuI}_3\text{P}_4\text{S}_3$
Molmasse	664.30 g mol <sup>-1</sup>
Kristallfarbe	orangerot
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmce</i> (Nr.64)
<i>a</i> <sup>a</sup>	20.585(4) Å
<i>b</i>	6.927(2) Å
<i>c</i>	14.950(6) Å
<i>V, Z</i>	2417(1) Å <sup>3</sup> , 8
Absorptionskoeffizient	10.461 mm <sup>-1</sup>
$\rho_{\text{calc}}$	3.651 g cm <sup>-3</sup>
Diffaktometer	STOE IPDS I
Strahlung	Mo $K_{\alpha}$ , $\lambda = 0.71073$ Å
Temperatur	293 K
$\theta$ -Bereich	1.98 – 25.53°
<i>hkl</i> -Bereich	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Anzahl Reflexe	15497
unabhängige Reflexe	1163
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED <sup>[34]</sup> und X-SHAPE <sup>[35]</sup>
$R_{\sigma}, R_{\text{int}}$	0.0187, 0.0399
Completeness to $\theta = 25.53^{\circ}$	99.5%
Strukturlösung	SIR92 <sup>[39]</sup>
Strukturverfeinerung	SHELXL97 <sup>[38]</sup>
Parameter	54
GooF	0.999
$R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0217, 0.0453
$R_1, wR_2$ [alle Reflexe]	0.0305, 0.0473
Restelektronendichte	0.569, -0.548 eÅ <sup>-3</sup>

<sup>a</sup> Die Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert.

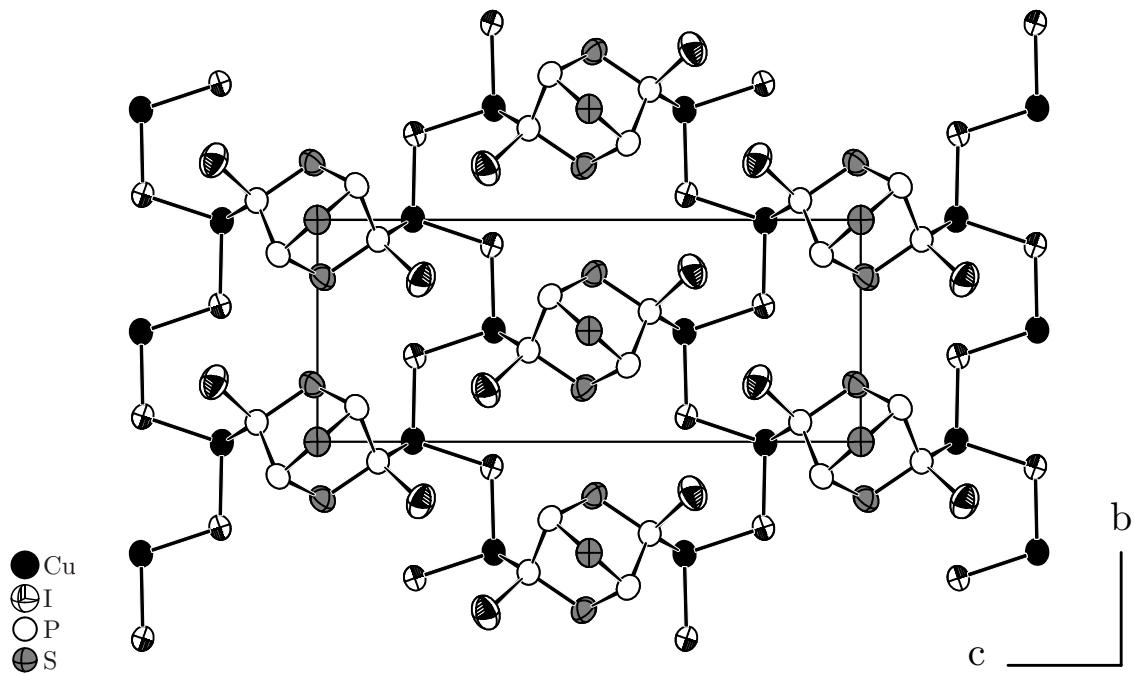
Siehe dazu die Abbildungen A5.2 und A5.3 im Anhang.



**Abbildung 5.5.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$ . Zu  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_2$  [21] isostrukturelle Moleküle koordinieren an  ${}^1_{\infty}[\text{CuI}]$ -Zickzack-Ketten. Abstände in Å:  $d(\text{Cu1-I2}) = 2.641(1)$ ,  $d(\text{Cu1-I2}^i) = 2.595(1)$ ,  $d(\text{Cu1-P1}) = 2.302(1)$ ,  $d(\text{P1-S1}) = 2.102(2)$ ,  $d(\text{P2-S1}) = 2.136(2)$ ,  $d(\text{P2-S2}) = 2.103(2)$ ,  $d(\text{P1-P2}) = 2.217(2)$  und  $d(\text{P1-I1}) = 2.453(1)$ . Symmetriecode: i:  $x, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$ . Ellipsoide sind mit 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

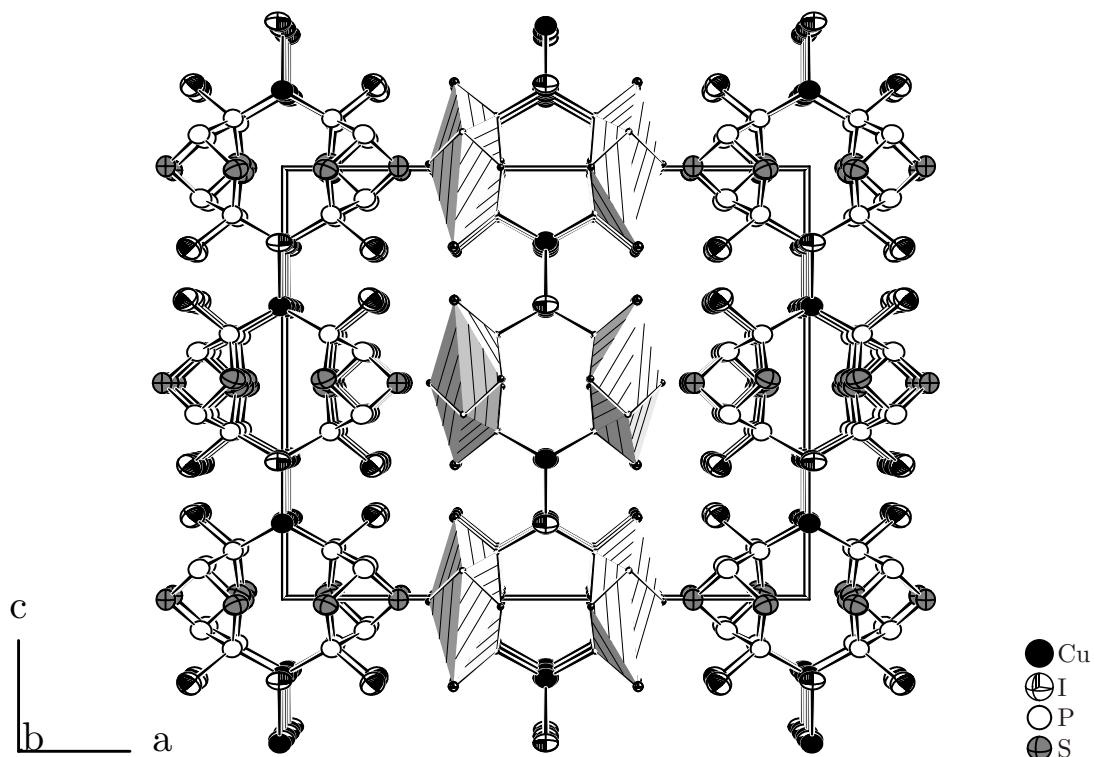
Es handelt sich um ein Addukt aus neutralen  $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2$ -Molekülen und Kupfer(I)-iodid, siehe Abbildung 5.5. Die Moleküle sind isostrukturell zu denen in  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_2$  [21]. Die Phosphor- und Schwefelatome bilden ein norbornananaloges Grundgerüst, an das zusätzlich zwei Iodatome exoständig gebunden sind. Die Molekülsymmetrie ist  $\text{C}_2$  und wird im Gegensatz zu  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_2$  [21] von der Raumgruppensymmetrie vorgegeben. Vergleicht man die Bindungslängen und –winkel mit denen in  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_2$  [21] sind im Rahmen des Fehlers keine nennenswerten Unterschiede festzustellen. Die P-P, P-S und P-I Abstände betragen  $2.217(2)$  Å, ave:  $2.112(2)$  Å und  $2.453(1)$  Å und befinden sich damit in einem für diese Bindungen typischen Bereich.

Die Kupfer(I)-iodid-Teilstruktur in  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$  besteht aus  ${}^1_{\infty}[\text{CuI}]$ -Zickzack-Ketten. Diese Ketten verlaufen entlang [010] und bilden das Motiv einer tetragonalen Stabpackung. Die Kupfer-Iod-Abstände innerhalb einer Kette betragen  $d(\text{Cu1-I2}) = 2.595(1)$  Å und  $d(\text{Cu1-I2}^i) = 2.641(1)$  Å, der kürzeste Kupfer-Kupfer-Abstand liegt bei  $d(\text{Cu-Cu}) = 4.283(1)$  Å. Somit können cuprophile Wechselwirkungen zwischen den  $\text{d}^{10}$ -Kationen definitiv ausgeschlossen werden. Jedes Kupferatom ist tetraedrisch von zwei Iodatomen der Kette und zwei nicht-verbrückenden Phosphoratomen aus unterschiedlichen Molekülen umgeben. Umgekehrt ist auch jedes Molekül an zwei Kupferatome aus unterschiedlichen Ketten gebunden. Der Abstand  $d(\text{Cu1-P1}) = 2.302(1)$  Å ist dabei etwas länger als der in  $(\text{CuI})(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$  [109] mit  $d(\text{Cu-I}) = 2.281(1)$  Å. Durch diese Art der Verknüpfung entstehen Schichten, die parallel zur (100)-Ebene verlaufen, siehe Abbildung 5.6.



**Abbildung 5.6.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$ . Die  $^1\text{[CuI]}$ -Zickzack-Ketten und  $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2$ -Moleküle sind zu Schichten verknüpft. Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Stapelung dieser Schichten erfolgt entlang der  $a$ -Achse gemäß der Stapelfolge ABAB, siehe Abbildung 5.7. Die kürzesten Abstände zwischen den Schichten betragen 3.703(2) Å für  $\text{P}_2\cdots\text{S}_2$ -, 4.087(1) Å für  $\text{P}_2\cdots\text{I}_1$ -, 4.220(1) Å für  $\text{S}_2\cdots\text{I}_1$ - und 3.758(1) Å für  $\text{I}_1\cdots\text{I}_1'$ -Kontakte. Damit sind sie etwas größer als die Summe der entsprechenden van der Waals Radien<sup>[107]</sup>, nur der  $\text{I}\cdots\text{I}$ -Kontakt ist kürzer. Eine vollständige Liste mit den interatomaren Abständen und Bindungswinkeln für  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$  befindet sich im Anhang, siehe Tabelle A5.3.



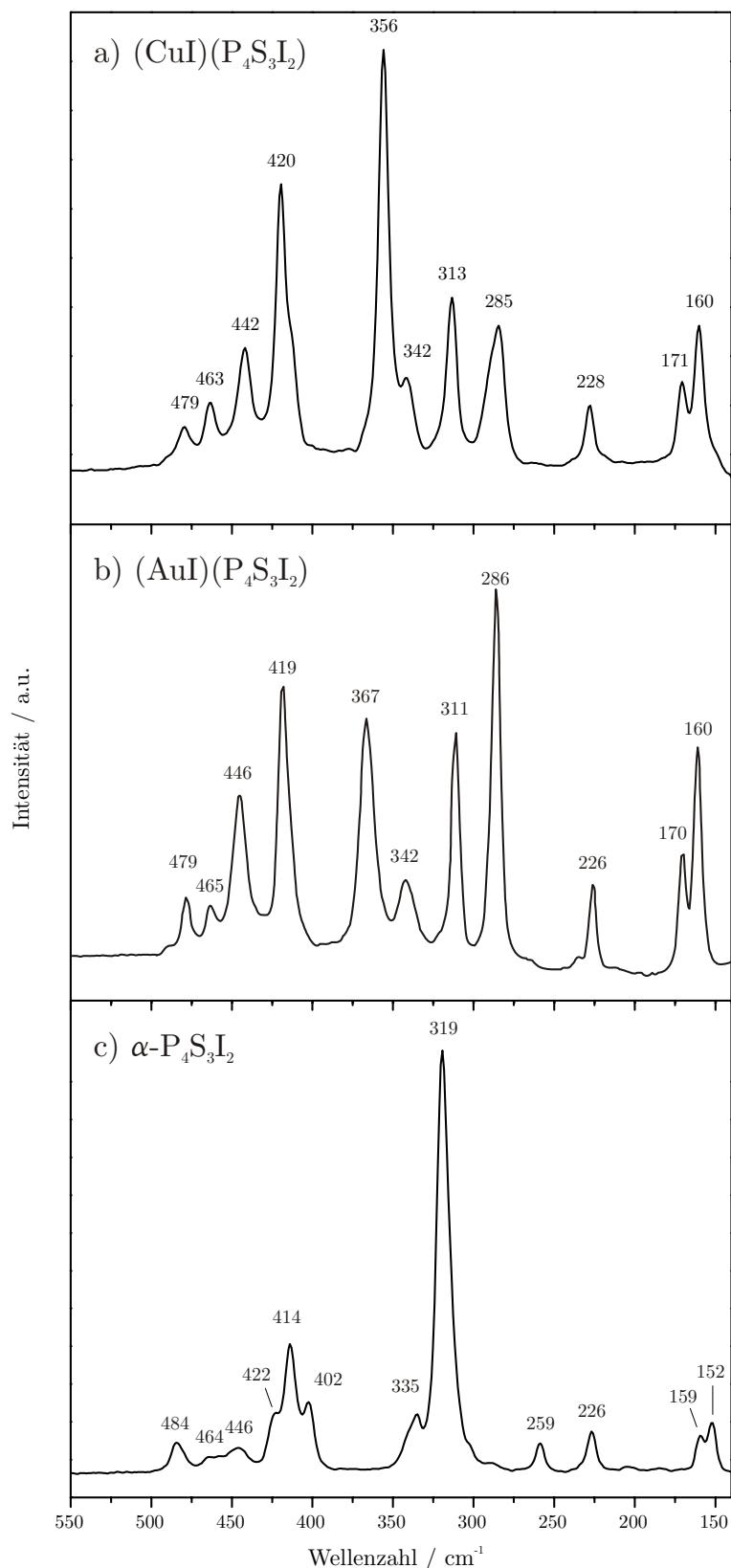
**Abbildung 5.7.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$ . Die Stapelung der Schichten erfolgt entlang der  $a$ -Achse gemäß der Stapelfolge ABAB. Jede zweite Schicht ist um eine halbe Translationsperiode in  $b$ -Richtung verschoben. Zur Übersichtlichkeit sind die  $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2$ -Moleküle der mittleren Schicht als Polyeder gezeichnet.

### 5.3.4 Raman-Spektroskopie

Die Verbindung  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$  wurde darüber hinaus ramanspektroskopisch charakterisiert. Das aufgenommene Spektrum ist in Abbildung 5.8a dargestellt. Die gemessenen Frequenzen sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Das Addukt zeigt eine Reihe von Linien im Bereich zwischen  $160 \text{ cm}^{-1}$  und  $480 \text{ cm}^{-1}$ . Bemerkenswert ist die exzellente Übereinstimmung mit dem Raman-Spektrum der isotypen Goldverbindung  $(\text{AuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$  <sup>[10]</sup>, siehe Abbildung 5.8b. Die Lage der jeweiligen Banden ist beinahe identisch, einzig die Bande bei  $356 \text{ cm}^{-1}$  wird in  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$  bei etwas kleinerer Wellenzahl wiedergefunden. Auch die relativen Intensitäten stimmen weitgehend überein. Lediglich die beiden Banden bei  $285 \text{ cm}^{-1}$  und  $356 \text{ cm}^{-1}$  besitzen im Vergleich zur isotypen Goldverbindung eine „vertauschte“ Intensität. Während die Bande bei  $285 \text{ cm}^{-1}$  deutlich an Intensität verliert, nimmt sie für die Bande bei  $356 \text{ cm}^{-1}$  stark zu. Wie die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie zeigen, wirkt sich der Austausch des  $d^{10}$ -Kations in den Addukten  $(M^{+1}\text{I})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$  ( $M = \text{Cu, Au}$ ) nur geringfügig auf die Bindungsverhältnisse in den  $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2$  Molekülen aus. Im Gegensatz dazu macht der Vergleich mit dem Spektrum von  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_2$  <sup>[159]</sup> deutlich, wie sehr sich die Bindungsverhältnisse durch die Koordination an die Metallatome ändern. So führt ein „Entfernen“ der Kupfer(I)-iodid-Matrix zu einem deutlich anderen Spektrum, siehe Abbildung 5.8c.

**Tabelle 5.2.:** Raman-Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) für  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$  und  $(\text{AuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$  <sup>[10]</sup>.

Nr.	$(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$	$(\text{AuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$ nach <sup>[10]</sup>
1	160 (m)	160 (s)
2	171 (w)	170 (w)
3	228 (vw)	226 (w)
4	285 (m)	286 (vs)
5	313 (m)	311 (s)
6	342 (vw)	342 (vw)
7	<b>356 (vs)</b>	<b>367 (s)</b>
8	420 (s)	419 (s)
9	442 (w)	446 (m)
10	463 (vw)	465 (vw)
11	479 (vw)	479 (vw)



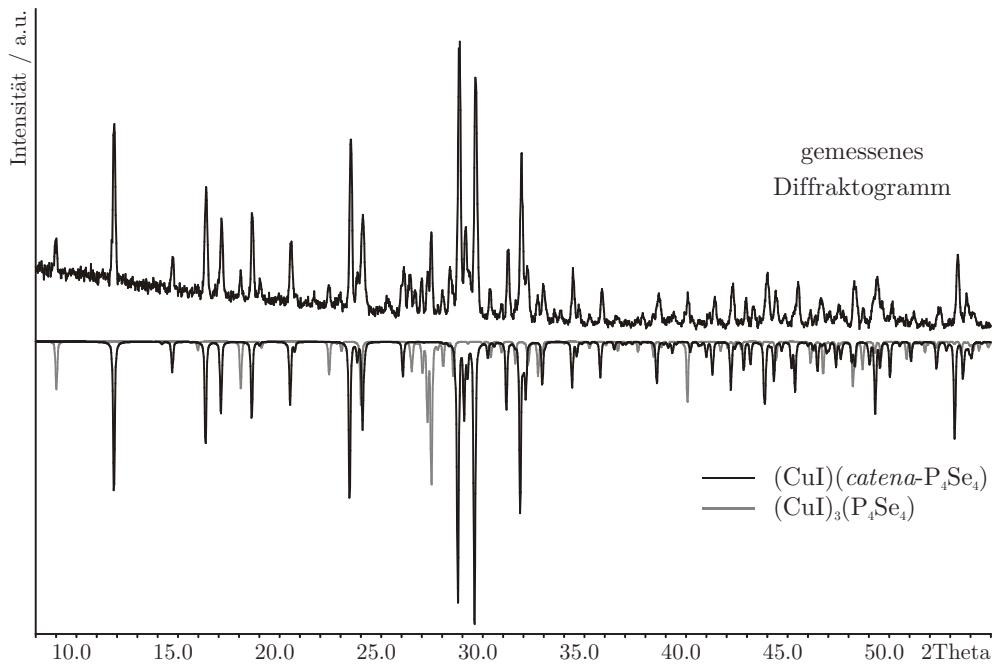
**Abbildung 5.8.:** Raman-Spektren von a)  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$ , b)  $(\text{AuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$  und c) „matrix-freiem“  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_2$ .<sup>†</sup> Die Auflösung ist  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>†</sup> Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Spektren (b, c) stimmen sehr gut mit der Literatur überein.<sup>[10, 159]</sup>

## 5.4 Das Addukt ( $\text{CuI}(\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2)$ )

### 5.4.1 Darstellung

$(\text{CuI})(\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2)$  wurde zum ersten Mal beobachtet als Kupfer(I)-iodid, roter Phosphor, Selen und Iod im Verhältnis 1 : 4 : 3 : 2 in einer evakuierten Quarzampulle bei 250 °C umgesetzt wurden. Die Ausbeute war jedoch äußerst gering. Wie das zugehörige Pulverdiffraktogramm in Abbildung 5.9 zeigt, bildeten sich in erster Linie die bereits bekannten Kupfer(I)-iodid-Addukte  $(\text{CuI})(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$  [109] und  $(\text{CuI})_3(\text{P}_4\text{Se}_4)$  [9]. Die Zielverbindung  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2)$  wurde in Form sehr weniger, aber relativ gut ausgebildeter, oranger stäbchenförmiger Kristalle erhalten. Die Optimierung der Synthesebedingungen gestaltete sich schwierig. Pfitzner *et. al.* berichteten bereits über die Temperaturabhängigkeit bei der Synthese von  $(\text{CuI})(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$  bzw.  $(\text{CuI})_3(\text{P}_4\text{Se}_4)$ . [9, 109] Während sich bei höheren Temperaturen stets  $(\text{CuI})_3(\text{P}_4\text{Se}_4)$  bildete, führte eine Temperaturerniedrigung zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten von  $(\text{CuI})(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$ .



**Abbildung 5.9.:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm für die Umsetzung von CuI : P : Se : I im Verhältnis 1 : 4 : 3 : 2 bei 250°C. Die Temperdauer betrug zwei Wochen. Im Vergleich dazu, die aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramme für  $(\text{CuI})(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$  [109] und  $(\text{CuI})_3(\text{P}_4\text{Se}_4)$  [9]. Die gewünschte Verbindung  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2)$  wird im Pulverdiffraktogramm nicht wiedergefunden. Unter dem Lichtmikroskop konnten jedoch einige Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse isoliert werden.

Das gleiche Bild ergab sich auch für die hier beschriebene Umsetzung. Durch Variation der Temperatur konnte zwar erreicht werden, dass sich mehr oder weniger  $(\text{CuI})(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$  bzw.  $(\text{CuI})_3(\text{P}_4\text{Se}_4)$  bildete, jedoch hatte dies keinen Einfluss auf die Bildung von  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2)$ . Bisher ist es nicht gelungen größere Mengen der Substanz herzustellen. Auch die Syntheseroute, analog zu  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$ , bei der Kupfer(I)-iodid im Verhältnis 1 : 1 mit  $\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2$  umgesetzt wurde, führte nicht zum gewünschten Ergebnis. Offenbar herrscht zwischen den drei Addukten ein sehr enges Gleichgewicht, wobei das neue Addukt  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2)$  aus energetischer Sicht am ungünstigsten zu liegen scheint.

## 5.4.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2)$  wurde durch Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall bestimmt. Das Beugungsbild lässt sich mit einer tetragonal *P*-zentrierten Zelle indizieren, allerdings zeigt die weitere Analyse des Datensatzes mit *XPREP* [36], dass die tatsächliche Metrik orthorhombisch sein muss. Ein Indiz dafür ist, dass der interne *R*-Wert für die höhere Symmetrie mit 0.562 im Vergleich zur niedrigeren Symmetrie mit 0.027 deutlich schlechter ist. Im orthorhombischen Kristallsystem sind die Auslöschungsbedingungen für  $b \perp a$ ,  $2_1 \parallel a$ ,  $c \perp b$ ,  $2_1 \parallel b$ ,  $a \perp c$  und  $2_1 \parallel c$  erfüllt und weisen auf *Pbca* (Nr. 61) als einzige mögliche Raumgruppe hin. Die Lösung mit direkten Methoden gelingt und bereits nach wenigen Verfeinerungszyklen ergibt sich ein sinnvolles Strukturmodell, bestehend aus einer Kupferlage, drei Iod-, vier Phosphor- und drei Selenlagen. Unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter konvergiert die Verfeinerung zu ausgezeichneten Gütefaktoren von  $R_1 = 0.0286$  und  $wR_2 = 0.0357$  für alle Reflexe. Auch die abschließende Strukturanalyse mit *Platon* [43] bestätigt *Pbca* (Nr. 61) als richtige Raumgruppe und liefert keinerlei Hinweise auf eine höhere Symmetrie. Eine mögliche Verzwilligung infolge der pseudo-tetragonalen Metrik wird nicht beobachtet.

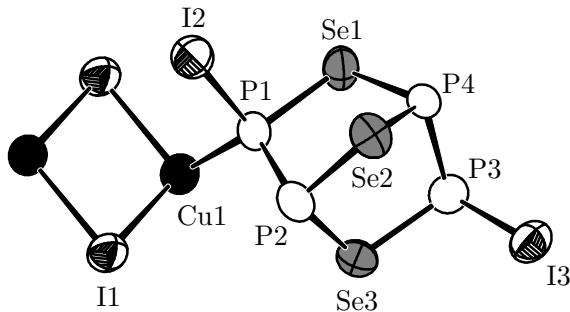
Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Die Atomlagen und anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang, siehe Tabelle A5.4 bzw. A5.5.  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2)$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61) mit  $a = 12.021(1)$  Å,  $b = 14.784(2)$  Å,  $c = 14.774(1)$  Å,  $V = 2625.6(4)$  Å<sup>3</sup> und  $Z = 8$ . Die Verbindung kristallisiert folglich nicht isotyp zu  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$ , das im vorherigen Kapitel beschrieben wurde. Analog dazu handelt es sich jedoch um ein Addukt aus neutralen  $\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2$ -Molekülen und Kupfer(I)-iodid.

**Tabelle 5.3.:** Kristallographische Daten und Messparameter zu  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2)$ .

Verbindung	$\text{CuI}_3\text{P}_4\text{Se}_3$
Molmasse	805.00 g mol <sup>-1</sup>
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr.61)
<i>a</i>	12.021(1) Å
<i>b</i>	14.784(2) Å
<i>c</i>	14.774(1) Å
<i>V, Z</i>	2625.6(4) Å <sup>3</sup> , 8
Absorptionskoeffizient	17.471 mm <sup>-1</sup>
$\rho_{\text{calc}}$	4.073 g cm <sup>-3</sup>
Diffraktometer	STOE IPDS I
Strahlung	Mo <i>K</i> <sub>α</sub> , $\lambda = 0.71073$ Å
Temperatur	293 K
$\theta$ -Bereich	2.58 – 25.49°
<i>hkl</i> -Bereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Anzahl Reflexe	33523
unabhängige Reflexe	2359
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED <sup>[34]</sup> und X-SHAPE <sup>[35]</sup>
$R_{\sigma}, R_{\text{int}}$	0.0237, 0.0439
Completeness to $\theta = 25.49^{\circ}$	96.4%
Strukturlösung	SIR92 <sup>[39]</sup>
Strukturverfeinerung	SHELXL97 <sup>[38]</sup>
Parameter	100
GooF	0.916
$R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0194, 0.0344
$R_1, wR_2$ [alle Reflexe]	0.0286, 0.0357
Restelektronendichte	0.475, -0.538 eÅ <sup>-3</sup>

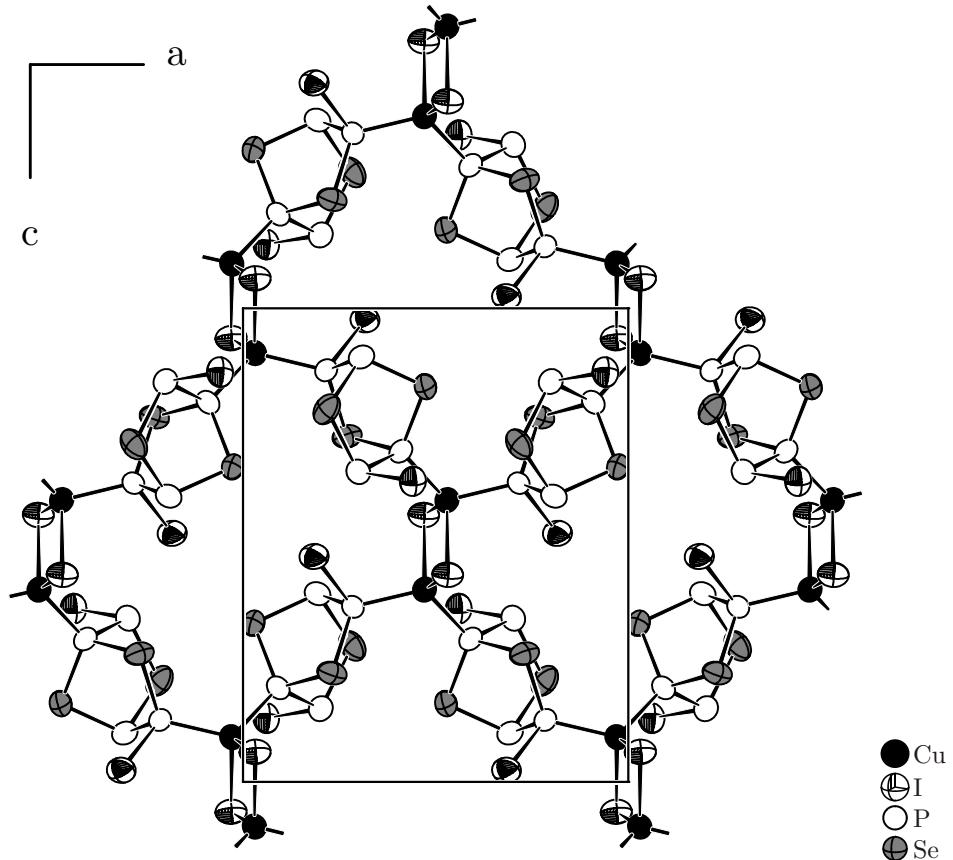
Die Moleküle sind isostrukturell zu denen in  $\alpha'$ - $\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2$  <sup>[22]</sup> und besitzen ein norbornananaloges Phosphor-Selen-Grundgerüst, an das zusätzlich zwei Iodatome exoständig gebunden sind, siehe Abbildung 5.10.

Die Molekülsymmetrie wird nicht durch die Raumgruppensymmetrie vorgegeben, sie ist jedoch wie im „freien“ Molekül annähernd  $C_2$ . Legt man die dreifache Standardabweichung zugrunde, sind die Bindungslängen identisch zu denen in  $\alpha'$ - $P_4Se_3I_2$  [22]. Sie betragen durchschnittlich 2.215(4) Å für P-P, 2.262(6) Å für P-Se sowie 2.466(2) Å für P-I. Auch die Bindungswinkel weichen lediglich geringfügig (max. 4°) von denen in  $\alpha'$ - $P_4Se_3I_2$  [22] ab.



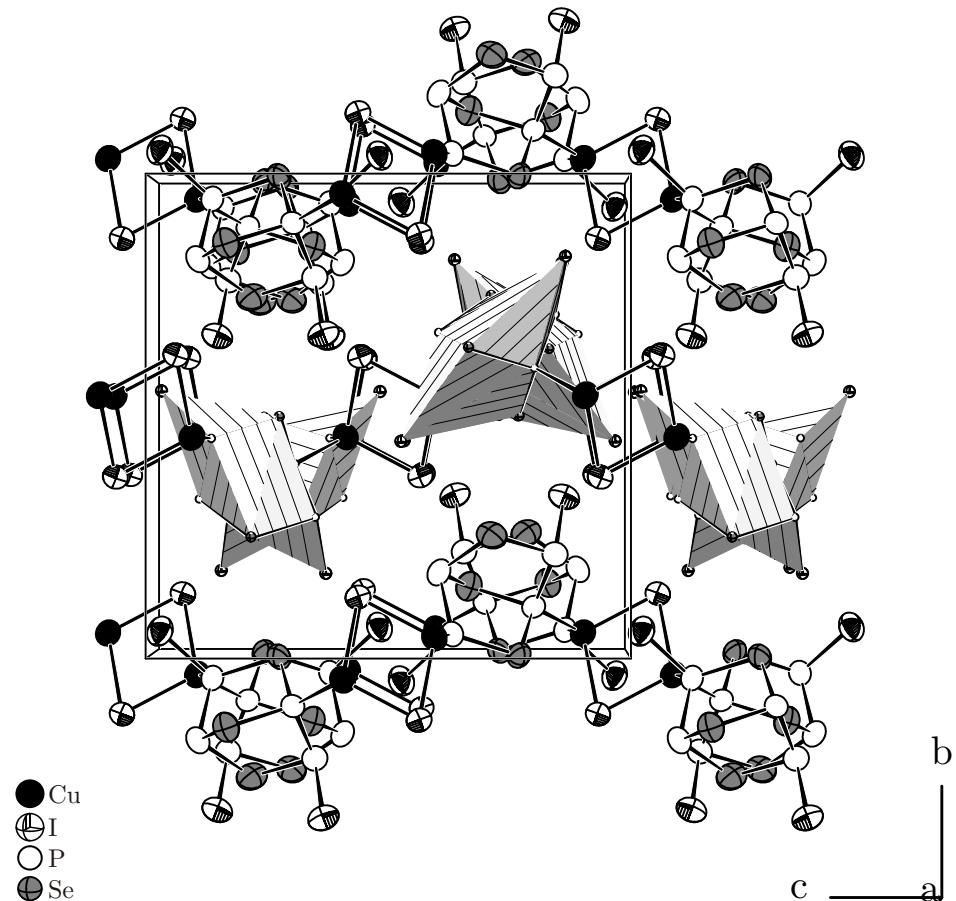
**Abbildung 5.10.:** Ausschnitt der Kristallstruktur von  $(CuI)(P_4Se_3I_2)$ .  $P_4Se_3I_2$ -Moleküle koordinieren an rautenförmige  $[Cu_2I_2]$ -Einheiten. Abstände in Å:  $d(Cu1-I1) = 2.630(1)$ ,  $d(Cu1-I1^i) = 2.647(1)$ ,  $d(Cu1-P1) = 2.300(1)$ ,  $d(P1-I2) = 2.467(1)$ ,  $d(P1-Se1) = 2.269(1)$ ,  $d(P1-P2) = 2.218(2)$ ,  $d(P2-Se2) = 2.249(1)$ ,  $d(P2-Se3) = 2.271(2)$ ,  $d(P3-I3) = 2.465(1)$ ,  $d(P3-Se3) = 2.269(1)$ ,  $d(P3-P4) = 2.211(2)$ ,  $d(P4-Se1) = 2.271(1)$ ,  $d(P4-Se2) = 2.243(1)$  und  $d(Cu1-Cu1^{ii}) = 3.147(1)$ . Symmetriecode: i:  $-x+1$ ,  $y-\frac{1}{2}$ ,  $-z+\frac{1}{2}$ ; ii:  $-x+1$ ,  $-y$ ,  $-z$ . Ellipsoide sind mit 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Die Kupfer(I)-iodid-Teilstruktur in  $(CuI)(P_4Se_3I_2)$  besteht aus rautenförmigen  $[Cu_2I_2]$ -Einheiten, ähnlich zu denen in  $(CuI)(catena-P_4Se_4)$  [109]. Die Kupfer-Iod-Abstände  $d(Cu1-I1) = 2.630(1)$  Å und  $d(Cu1-I1^i) = 2.647(1)$  Å sind sogar beinahe identisch dazu (vgl. 2.636(1) Å), allerdings ist eine geringere Verzerrung der  $[Cu_2I_2]$ -Einheiten zu beobachten. Dies äußert sich vor allem in den Bindungswinkeln  $\angle(Cu1-I1-Cu1') = 73.21(2)^\circ$  und  $\angle(I1-Cu1-I1') = 106.79(2)^\circ$ , die um etwa 9° kleiner bzw. größer sind und damit näher an 90° liegen. Hinzu kommt ein deutlich größerer Kupfer-Kupfer-Abstand. Dieser beträgt 3.147(1) Å und ist somit um etwa 0.34 Å größer als in  $(CuI)(catena-P_4Se_4)$  [109]. Sollten überhaupt cuprophile Wechselwirkungen in  $(CuI)(P_4Se_3I_2)$  auftreten, sind diese vermutlich eher schwach. Jede  $[Cu_2I_2]$ -Raute koordiniert an vier  $P_4Se_3I_2$ -Moleküle und umgekehrt ist jedes Molekül an zwei Rauten gebunden. Durch diese Art der Verknüpfung entstehen Schichten, die parallel zur (010)-Ebene verlaufen, siehe Abbildung 5.11.



**Abbildung 5.11.:** Eine Schicht in  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2)$ . Blickrichtung entlang [010]. Ellipsoide sind mit 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Die Kupferatome sind jeweils tetraedrisch von zwei Iodatomen der Raute sowie von zwei Phosphoratomen aus unterschiedlichen Molekülen umgeben, wobei eines der beiden P-Atome am Brückenkopf sitzt und das andere nicht. Der Abstand zum Brückenkopf-Phosphoratom  $d(\text{Cu1-P4}) = 2.275(1)$  Å ist etwas kürzer als der zum Nicht-Brückenkopf-Phosphoratom mit  $d(\text{Cu1-P1}) = 2.300(1)$  Å. Die Stapelung der „gewellten“ Schichten erfolgt entlang der  $b$ -Achse gemäß der Stapelfolge ABAB, siehe Abbildung 5.12. Dabei ist jede zweite Schicht um eine halbe Translationsperiode in  $a$ -Richtung verschoben. Die kürzesten Abstände zwischen den Schichten betragen 3.858(1) Å für  $\text{P2}\cdots\text{I3}$ -, 3.806(1) Å für  $\text{Se2}\cdots\text{I1}$ -, 3.833(1) Å für  $\text{Se1}\cdots\text{I3}$ - und 3.770(1) Å für  $\text{I2}\cdots\text{I3}$ -Kontakte. Sie sind damit kleiner als die Summe der entsprechenden van der Waals Radien<sup>[107]</sup>, nur der P...I-Kontakt ist etwas länger. Eine vollständige Liste mit den interatomaren Abständen und Bindungswinkeln für  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2)$  befindet sich im Anhang, siehe Tabelle A5.6.

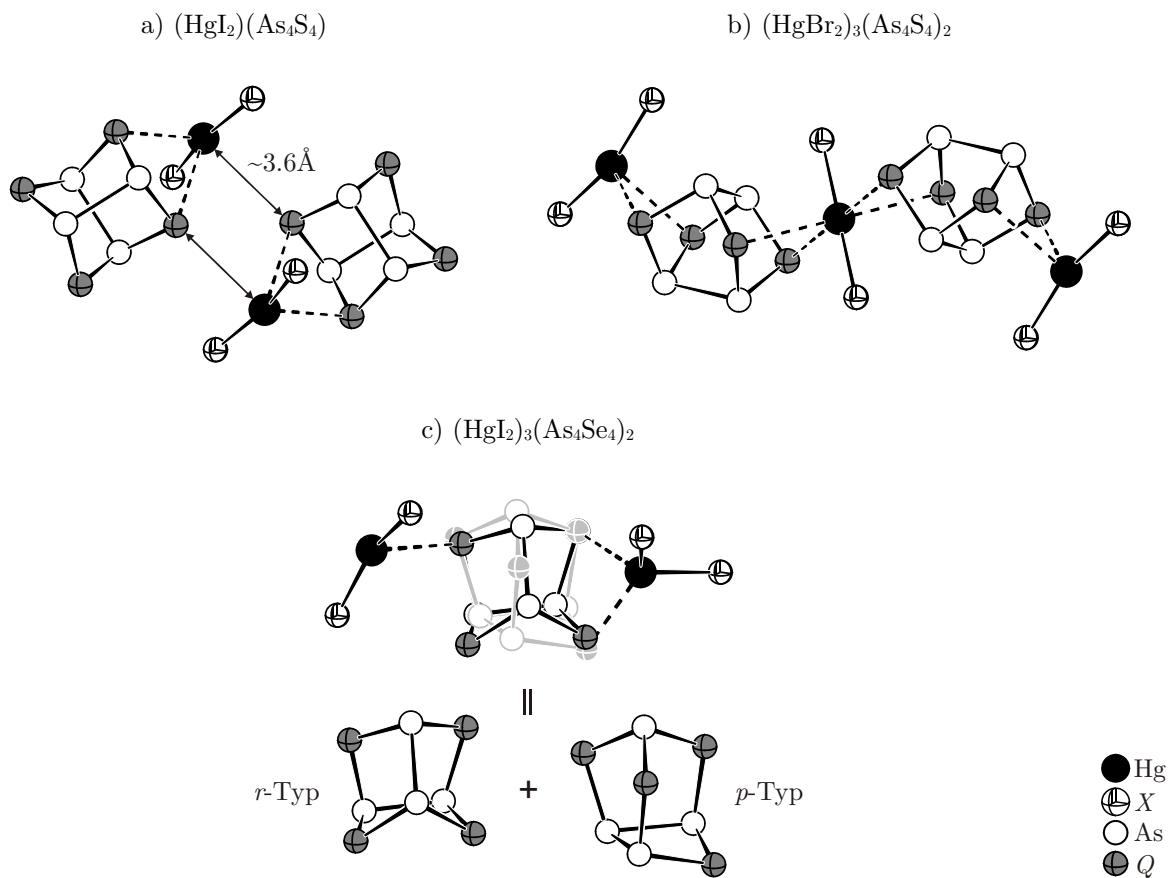


**Abbildung 5.12.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2)$ . Die Stapelung der Schichten erfolgt entlang der  $b$ -Achse gemäß der Stapelfolge ABAB. Jede zweite Schicht ist um eine halbe Translationsperiode in  $a$ -Richtung verschoben. Zur Übersichtlichkeit sind die  $\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2$ -Moleküle der mittleren Schicht als Polyeder gezeichnet. Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswrscheinlichkeit.

## 6 Addukte der Kupfer(I)-halogenide mit Arsenchalkogeniden

### 6.1 Einleitung

Nach dem erfolgreichen Einbau von Phosphorpolymeren, Polychalkogenen und Phosphor-chalkogenid(-halogenid)-Molekülen in die Kupfer(I)-halogenid-Matrix, stellte sich als Nächstes die Frage, ob und inwieweit auch Arsenchalkogenide als neutrale Liganden geeignet sind. Frühere Untersuchungen hatten ergeben, dass der Einbau von  $\text{As}_4Q_n$ -Käfigmolekülen ( $Q = \text{S, Se}; n = 3-4$ ) in komplexere Strukturen mit Übergangsmetallen stets zu einer Fragmentierung dieser Moleküle führt.<sup>[160-161]</sup> Insbesondere die Arsen-Arsen-Bindungen stellten sich als sehr „labil“ heraus. Umso bemerkenswerter ist es, dass vor kurzem intakte  $\text{As}_4Q_4$ -Moleküle ( $Q = \text{S, Se}$ ) in eine Quecksilber(II)-halogenid-Matrix eingebaut werden konnten.<sup>[10, 162-163]</sup> Die von *Bräu* und *Pfitzner* publizierten Verbindungen  $(\text{HgI}_2)(\text{As}_4\text{S}_4)$ <sup>[10, 162]</sup> und  $(\text{HgBr}_2)_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ <sup>[10, 163]</sup> waren somit die Ersten, in denen keine Fragmentierung der Käfige auftrat. Die Kristallstrukturen der beiden Addukte bestehen aus realgarartigen  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Käfigmolekülen und schwach daran koordinierenden, nahezu linearen  $\text{HgX}_2$ -Einheiten, siehe Abbildung 6.1. Beachtlich sind die relativ großen Hg-S-Abstände von etwa 3 Å, sowie der Befund, dass die Koordination an Quecksilber kaum Einfluss auf die Bindungsverhältnisse in den  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekülen hat. So sind die Bindungslängen und -winkel im Rahmen des Fehlers identisch zu denen in Realgar ( $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ ). In  $(\text{HgI}_2)(\text{As}_4\text{S}_4)$  bilden jeweils zwei  $\text{HgI}_2$ -Einheiten und zwei  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle ein zentrosymmetrisches Dimer, siehe Abbildung 6.1a. Letztere sind im Kristall nach dem Motiv einer kubisch dichten Kugelpackung angeordnet. Die kürzesten Abstände zwischen den Dimeren treten zwischen Schwefelatomen auf ( $> 3.7$  Å) und sind etwas länger als die Summe der van der Waals Radien (3.6 Å). Im Gegensatz dazu bilden in  $(\text{HgBr}_2)_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  jeweils drei  $\text{HgBr}_2$ -Einheiten und zwei  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Käfige ein Addukt, siehe Abbildung 6.1b. Zur näheren Analyse der Bindungsverhältnisse wurden die Addukte ramanspektroskopisch untersucht. Die aufgenommenen Spektren bestätigten die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen, wonach zwischen den  $\text{HgX}_2$ -Einheiten und den  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekülen lediglich sehr schwache Wechselwirkungen auftreten. Ein eindeutiges Indiz hierfür war, dass sich das Raman-Spektrum des jeweiligen Addukts als Kombination der beiden Einzelspektren von  $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$  und  $\text{HgX}_2$  ( $X = \text{Br bzw. I}$ ) interpretieren ließ.<sup>[10, 162-163]</sup>



**Abbildung 6.1.:** Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von a)  $(\text{HgI}_2)(\text{As}_4\text{S}_4)$  <sup>[10, 162]</sup>, b)  $(\text{HgBr}_2)_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  <sup>[10, 163]</sup> und c)  $(\text{HgI}_2)_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  <sup>[10]</sup>. Die Abstände  $d(\text{Hg}-Q)$  betragen  $\sim 3.0 \text{ \AA}$ .

Kurze Zeit später wurde mit  $(\text{HgI}_2)_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  ein weiteres Addukt synthetisiert und kristallographisch charakterisiert.<sup>[10]</sup> Das Besondere an dieser Verbindung ist, dass darin gleich zwei Typen von  $\text{As}_4\text{Se}_4$ -Molekülen auftreten. Zum einen, der bereits aus der binären Verbindung bekannte, realgarartige Typ (*r*-Typ) und zum anderen, der für  $\text{As}_4\text{Se}_4$  bis dahin noch unbekannte, pararealgarartige Typ (*p*-Typ). Wie Abbildung 6.1c zeigt, liegen beide Typen fehlgeordnet nebeneinander vor. Die Koordination an die  $\text{HgI}_2$ -Einheiten erfolgt wiederum ausschließlich durch Chalkogenatome.

Ausgehend von diesen Arbeiten sollte nun untersucht werden, ob sich die Arsenchalkogenide auch ohne Fragmentierung in eine Kupfer(I)-halogenid-Matrix einbauen lassen. Zur Darstellung der Addukte kommen grundsätzlich mehrere Möglichkeiten in Betracht. Allerdings beschäftigt sich die vorliegende Arbeit ausschließlich mit der klassischen Festkörpersynthese, bei der die festen Edukte in evakuierten Quarzampullen und bei relativ hohen Temperaturen miteinander umgesetzt werden. Diese Syntheseroute führt in der Regel zu thermodynamisch stabilen Produkten. Eine alternative Möglichkeit der Darstellung würde in der sogenannten „Diffusionsmethode“ bestehen.<sup>[164]</sup> Dabei werden die relativ schlecht

löslichen Arsenchalkogenide zunächst in Lösung gebracht, indem sie mit Chrom- oder Wolframpentacarbonyl zu den leicht löslichen Carbonyl-Komplexen  $\text{As}_4\text{S}_n \cdot M(\text{CO})_5$  ( $n = 3, 4$ ;  $M = \text{Cr}, \text{W}$ ) umgesetzt werden. Diese werden anschließend in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und vorsichtig mit einer Lösung des entsprechenden Kupfer(I)-halogenids in Acetonitril überschichtet. Danach werden die Reaktionslösungen bei Raumtemperatur gelagert, bis es infolge der Diffusion zur Kristallbildung an der Grenzschicht kommt.<sup>[164]</sup> Im Gegensatz zur klassischen Festkörpersynthese führt die Diffusionsmethode in aller Regel zu kinetisch stabilen Produkten. Damit ist es *Schwarz* in jüngster Zeit gelungen, eine ganze Reihe von Verbindungen mit intakten, zum Teil gemischten  $(\text{P/As})_4\text{S}_n$ -Käfigmolekülen ( $n = 3, 4$ ) herzustellen, siehe Tabelle 6.1.

**Tabelle 6.1.:** Übersicht über die bis dato kristallographisch charakterisierten Kupfer(I)-halogenid-Addukte mit unfragmentierten Arsenchalkogeniden.

Verbindung	Kristallsystem	Raumgruppe	Molekül	Literatur	Jahr
$(\text{CuI})(\text{As}_4\text{S}_3)$	monoklin	$C2/c$	$\text{As}_4\text{S}_3$	[164]	2010
$(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_3)$	orthorhombisch	$Cmca$	$\text{As}_4\text{S}_3$	[164]	2010
$(\text{CuCl})(\text{As}_4\text{S}_3)$	orthorhombisch	$Pbcm$	$\text{As}_4\text{S}_3$	[165]	2008
$(\text{CuBr})_2(\text{As}_4\text{S}_3)$	monoklin	$P2_1/m$	$\text{As}_4\text{S}_3$	[164]	2010
$(\text{CuCl})_2(\text{As}_4\text{S}_3)$	monoklin	$P2_1/m$	$\text{As}_4\text{S}_3$	[165]	2008
$(\text{CuI})(\text{PAs}_3\text{S}_3)_3$	kubisch	$P2_13$	$\text{PAs}_3\text{S}_3$	[164]	2010
$(\text{CuI})_2(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4 \cdot 2\text{CS}_2$	triklin	$P\bar{1}$	$\text{PAs}_3\text{S}_3$	[164]	2010
$[(\text{Cu}_2\text{I})(\text{PAs}_3\text{S}_3)_3]\text{I}$	monoklin	$P2_1/c$	$\text{PAs}_3\text{S}_3$	[164]	2010
$[\text{Cu}(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4]\text{Br}$	trigonal	$P3_1c$	$\text{PAs}_3\text{S}_3$	[164]	2010
$[\text{Cu}(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4]\text{Cl}$	trigonal	$P3_1c$	$\text{PAs}_3\text{S}_3$	[164]	2010
$(\text{CuI})_3(\text{PAs}_3\text{S}_3)(\text{As}_4\text{S}_4)$	monoklin	$P2_1/c$	$\text{PAs}_3\text{S}_3 / \text{As}_4\text{S}_4$	[164]	2010
$(\text{CuBr})(\text{PAs}_3\text{S}_3)(\text{As}_4\text{S}_4)$	monoklin	$P2_1/c$	$\text{PAs}_3\text{S}_3 / \text{As}_4\text{S}_4$	[164]	2010
$(\text{CuCl})(\text{PAs}_3\text{S}_3)(\text{As}_4\text{S}_4)$	monoklin	$P2_1/c$	$\text{PAs}_3\text{S}_3 / \text{As}_4\text{S}_4$	[164]	2010

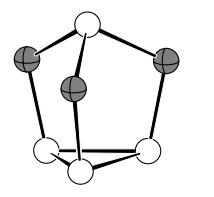
Es folgt zunächst ein kurzer Überblick über die binären Arsenchalkogenide, die in die Kupfer(I)-halogenid-Matrix eingebaut werden sollen. Im Anschluss daran werden die neuen, durch Hochtemperatursynthese erhaltenen Kupfer(I)-halogenid-Addukte vorgestellt. Dabei wird unterschieden zwischen Addukten mit molekularen (Kapitel 6.3) und mit schichtartigen Arsenchalkogeniden (Kapitel 6.4). Besonders hervorzuheben sind diejenigen mit  $\text{As}_2\text{Q}_3$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ), in denen zum Ersten mal überhaupt, nicht Moleküle oder Polymere, sondern neutrale Schichten neben den Kupfer(I)-halogeniden vorliegen.

## 6.2 Polymorphie der Arsenchalkogenide

Das System Arsen-Schwefel beinhaltet eine Vielzahl binärer Verbindungen, von denen einige auch als Mineralien bekannt sind.<sup>[166]</sup> Die meisten sind aus käfigartigen Molekülen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{As}_4\text{S}_n$  ( $n = 3-5$ ) aufgebaut. Die Molekülstrukturen leiten sich in Analogie zu den Phosphorsulfiden vom  $\text{As}_4$ -Tetraeder ab. Allerdings werden Schwefelatome ausschließlich durch Insertion in die As-As-Bindung eingeführt. Terminale Schwefelatome werden nicht beobachtet. Die Abbildung 6.2 zeigt eine Übersicht der bisher kristallographisch charakterisierten Arsensulfide und der darin auftretenden Moleküle.

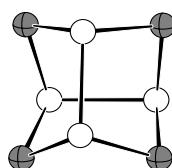
Wie zu erkennen ist, treten insgesamt vier verschiedene Typen von  $\text{As}_4\text{S}_n$ -Molekülen auf.  $\alpha$ -Dimorphit ( $>130^\circ\text{C}$ ) und  $\beta$ -Dimorphit ( $<130^\circ\text{C}$ ) sind aus identischen  $\text{As}_4\text{S}_3$ -Molekülen aufgebaut, die sich lediglich in ihrer Packung unterscheiden.<sup>[167-168]</sup> Gleiches gilt für die  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle in Realgar<sup>[169-172]</sup> und  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  (HT)<sup>[173-176]</sup>. Pararealgar<sup>[177]</sup> und die von *Kutoglu*<sup>[178]</sup> synthetisierte Verbindung bestehen zwar auch aus  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekülen, allerdings unterscheiden sich diese von denen in Realgar. Uzonit<sup>[179-180]</sup> ist aus  $\text{As}_4\text{S}_5$ -Molekülen aufgebaut und in Alacranit<sup>[181]</sup> findet man sowohl  $\text{As}_4\text{S}_4$  als auch  $\text{As}_4\text{S}_5$ -Moleküle. Eine Ausnahme stellt Auripigment<sup>[170, 182]</sup> dar, denn es ist das einzige bekannte Arsensulfid, das nicht aus isolierten Molekülen, sondern aus  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Schichten aufgebaut ist. Innerhalb einer Schicht werden  $\text{AsS}_3$ -Pyramiden über Ecken zu größeren 12er-Ringen verknüpft, in denen die Arsen- und Schwefelatome alternierend vorliegen.

Im Vergleich zu den Arsensulfiden sind nur wenige Arsenselenide strukturell charakterisiert worden. Ein Grund hierfür liegt in der sehr ausgeprägten Neigung zur Glasbildung im System Arsen-Selen.  $\text{As}_4\text{Se}_3$  tritt in zwei polymorphen Formen auf, von denen eine isotyp zu  $\alpha$ -Dimorphit ist.<sup>[183]</sup>  $\text{As}_4\text{Se}_4$ <sup>[184-186]</sup> ist isostrukturell zu Realgar ( $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ ) und Laphamit<sup>[185, 187-189]</sup> ist analog zu Auripigment aus  $\text{As}_2\text{Se}_3$ -Schichten aufgebaut.



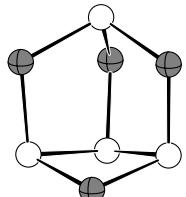
$\alpha\text{-As}_4\text{S}_3$  [167]

$\beta\text{-As}_4\text{S}_3$  [168]



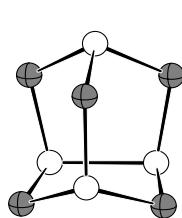
$\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$  (Realgar) [169-172]

$\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  (HT) [173-176]

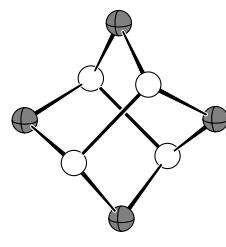


$\text{As}_4\text{S}_4$  (Pararealgar) [177]

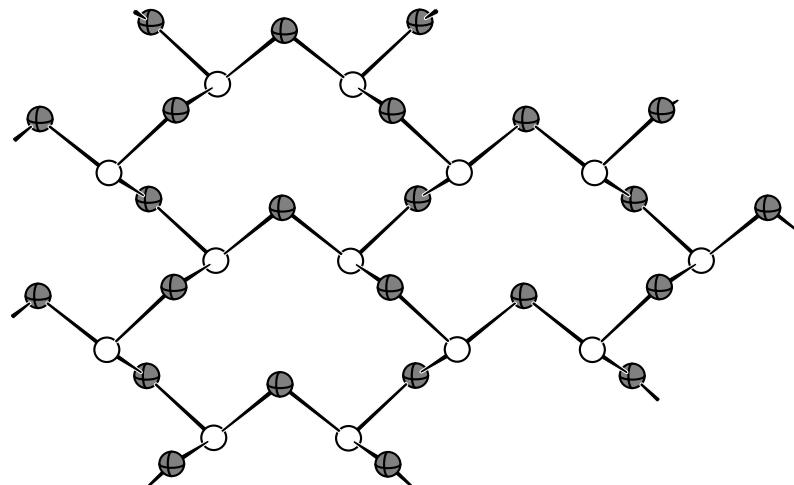
$\text{As}_4\text{S}_4\text{-II}$  (Kutoglu's Phase) [178]



$\text{As}_4\text{S}_5$  (Uzonit) [179-180]



$\text{As}_8\text{S}_9$  bzw.  $\text{As}_4\text{S}_4 \cdot \text{As}_4\text{S}_5$  (Alacranit) [181]



$\text{As}_2\text{S}_3$  (Auripigment) [170, 182]

**Abbildung 6.2.:** Übersicht der bis dato kristallographisch charakterisierten Arsensulfide.

## 6.3 Kupfer(I)-halogenid-Addukte mit $\text{As}_4\text{Q}_4$ ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ )

### 6.3.1 Das Addukt $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$

#### 6.3.1.1 Darstellung und thermisches Verhalten

Zur phasenreinen Darstellung von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  wurden Kupfer(I)-iodid und  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  im stöchiometrischen Verhältnis 3 : 2 in einer evakuierten Quarzampulle bei 300 °C umgesetzt. Die Temperzeit betrug zwei Wochen. Die Verbindung kristallisiert in Form von rubinroten Plättchen, die über mehrere Monate an Luft stabil sind. Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens wurde eine DTA-Messung durchgeführt, siehe Abbildung 6.3. Demnach zersetzt sich  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  beim Erhitzen ab einer Temperatur von 308 °C. Dabei entsteht  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  [173], das beim Abkühlen ab einer Temperatur von 242 °C rekristallisiert. Die beiden thermischen Effekte im zweiten Zyklus sind folglich als Schmelz- bzw. Rekristallisationspeak von  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  zu interpretieren. Um  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  als Zersetzungprodukt zu verifizieren, wurde nach der DTA-Messung ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen, das dies zweifelsfrei belegt.

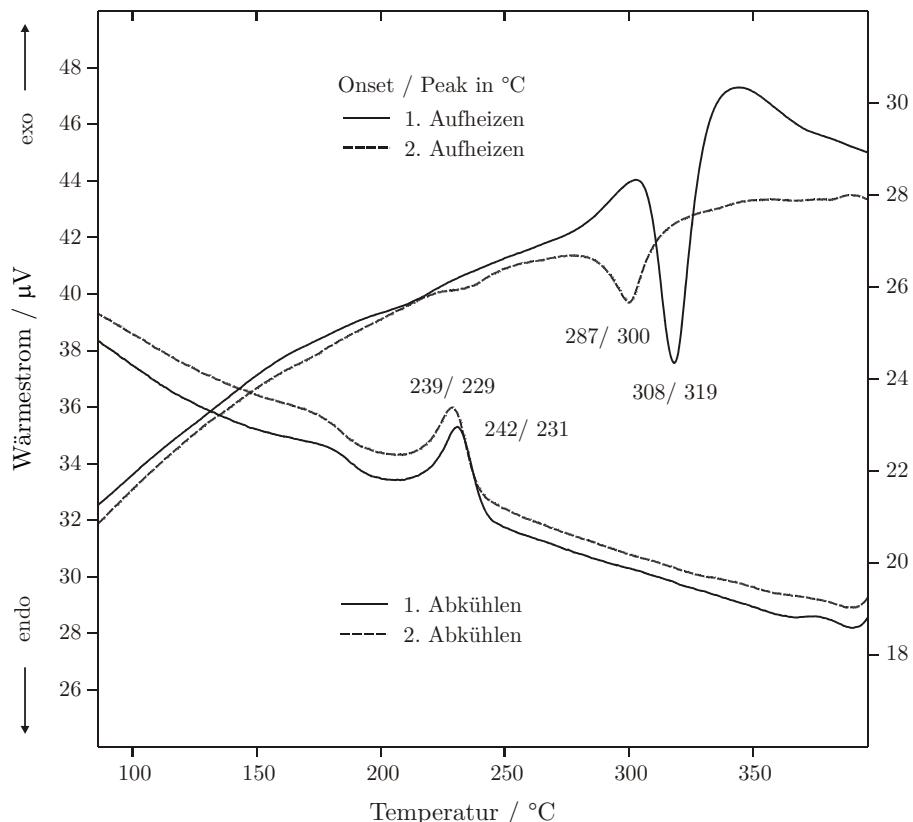
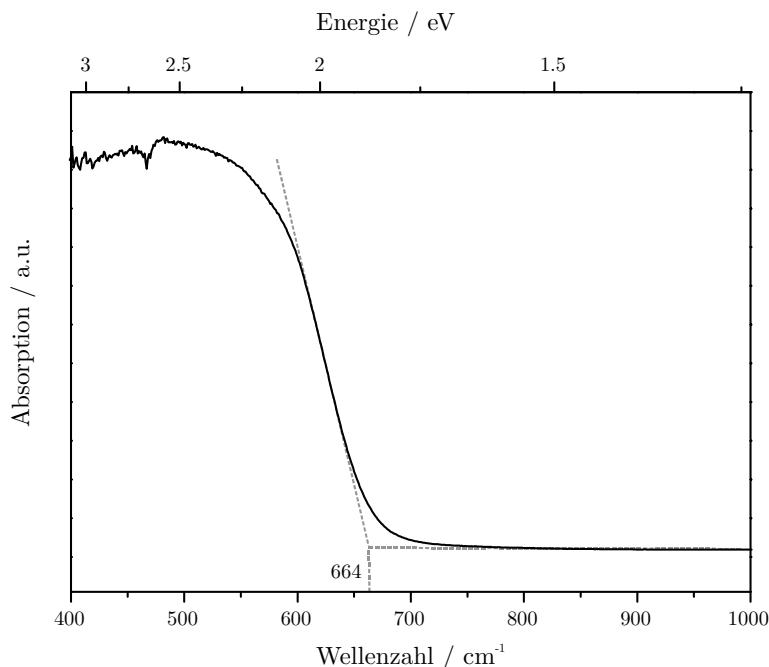


Abbildung 6.3.: DTA-Messung einer Probe von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ .

Die Verbindung zersetzt sich ab einer Temperatur von 308 °C.

### 6.3.1.2 UV/VIS-Spektroskopie

Dunkelrotes  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  absorbiert Licht im sichtbaren Bereich, siehe Abbildung 6.4. Die Absorptionskante liegt bei 664 nm, was einer optischen Bandlücke von 1.87 eV entspricht. Es handelt sich somit um einen optischen Halbleiter.



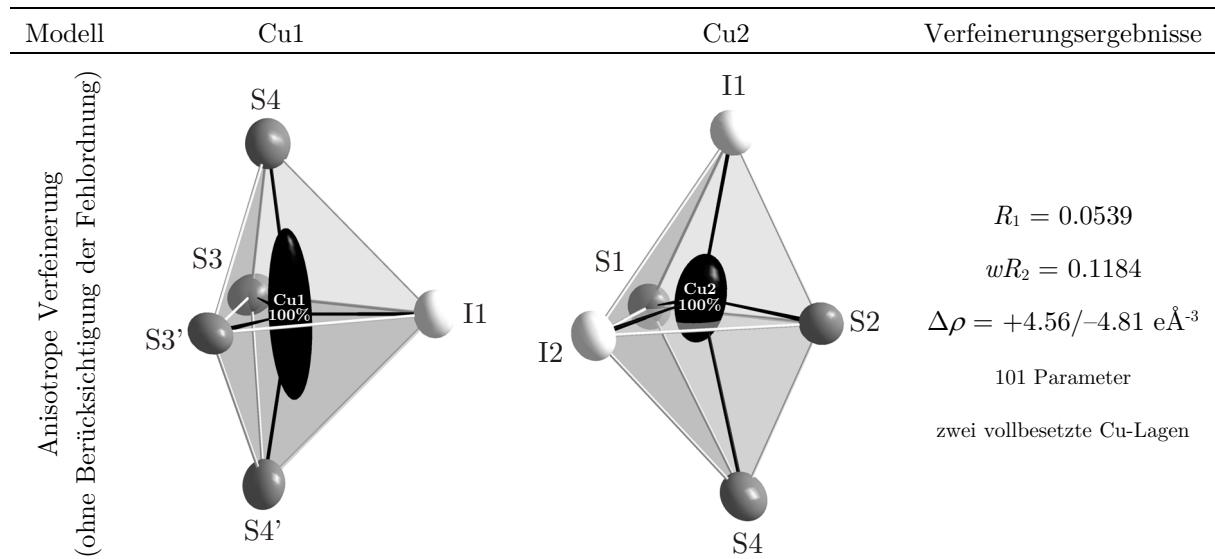
**Abbildung 6.4.:** Festkörper-UV/VIS-Absorptionsspektrum von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ .

Die Absorptionskante liegt bei 664 nm (1.87 eV).

### 6.3.1.3 Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  wurde durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse bestimmt. Das Beugungsbild lässt sich vollständig mit einer monoklin *C*-zentrierten Zelle indizieren. Die Gitterparameter lauten  $a = 16.529(2)$  Å,  $b = 12.404(2)$  Å,  $c = 13.324(2)$  Å und  $\beta = 127.28(1)^\circ$ . Zusätzlich zur *C*-Zentrierung zeigen die Auslöschungsbedingungen eine Gleitspiegelebene  $c \perp b$  an, so dass  $C2/c$  (Nr. 15) und  $Cc$  (Nr. 9) als mögliche Raumgruppen in Frage kommen. Das  $|E^2-1|$ -Kriterium ist 0.932 und liegt damit relativ nahe am Erwartungswert für zentrosymmetrische Strukturen (0.968). Die Strukturlösung wird deshalb zunächst in der höher- und zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) durchgeführt. Die Strukturlösung mit direkten Methoden gelingt und ergibt ein vollständiges Strukturmodell, bestehend aus zwei Kupfer-, zwei Iod-, vier Arsen- und vier Schwefellagen.

Die anschließende Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern konvergiert bei akzeptablen Gütefaktoren von  $R_1 = 0.0539$  und  $wR_2 = 0.1184$  für alle Reflexe. Allerdings treten hierbei erste Probleme auf. Beide Kupferatome besitzen außergewöhnlich große, zigarrenförmige Ellipsoide, während sie für alle anderen Atome im normalen Bereich liegen, siehe Abbildung 6.5.



**Abbildung 6.5.:** Koordination der Kupferatome in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  ohne Berücksichtigung der Fehlordnung. Abstände zu benachbarten Atomen sind in Tabelle 6.4 aufgeführt. Ellipsoide entsprechen 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Differenzfourierkarte zeigt darüber hinaus, dass um jedes der beiden Kupferatome zwei relativ starke Restelektronendichtepeaks mit jeweils ca.  $+4.5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  verbleiben. Im Falle von Cu1, das auf der speziellen Lage 4e mit der Punktsymmetrie 2 sitzt, sind die Peaks nur etwa 1 Å voneinander entfernt und werden über die kristallographische  $\text{C}_2$ -Achse miteinander verknüpft. Cu2 sitzt dagegen auf der allgemeinen Lage 8f, aber auch hier sind die Peaks nur etwa 1 Å voneinander entfernt. Hinzu kommt, dass an beiden Kupferpositionen auch die negativen Maxima der Restelektronendichte mit jeweils ca.  $-5.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  beobachtet werden. Das bisherige Strukturmodell ist also offenbar nicht in der Lage, die Elektronendichte um die beiden Kupferatome korrekt zu beschreiben. Zur Behandlung der Fehlordnung bieten sich mehrere Möglichkeiten an, die im Folgenden diskutiert werden.

*Symmetrieabbau und Verfeinerung in einer niedriger symmetrischen Raumgruppe*

Zunächst wird versucht, die Fehlordnung durch einen Abbau der Raumgruppensymmetrie aufzulösen. Aufgrund der Auslösungsbedingungen bietet sich vor allem die Raumgruppe *Cc* (Nr. 9) an. Die Strukturlösung mit direkten Methoden gelingt wiederum ohne Probleme und man erhält ein vollständiges Strukturmodell, bestehend aus drei Kupfer-, drei Iod-, acht Arsen- und acht Schwefellagen, die alle auf der allgemeinen Lage *4a* sitzen. Nach der Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern ergibt sich jedoch das gleiche Bild wie schon in der Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15). Alle drei Kupferatome besitzen zigarrenförmige Ellipsoide und tendieren dazu "aufzusplitten". Beim Symmetrieabbau in die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe *Cc* (Nr. 9) sind das fehlende Inversionzentrum und die zweizählige Achse als mögliche Zwillingselemente zu berücksichtigen. Die Zwillingsanteile werden im Rahmen des Fehlers auf jeweils 50% verfeinert, was die Lösung in der Raumgruppe *Cc* (Nr. 9) äußerst zweifelhaft erscheinen lässt. Auch sonst bringt der Symmetrieabbau mehr Nachteile als Vorteile. Die Gütefaktoren verbessern sich zwar leicht auf  $R_1 = 0.0468$  und  $wR_2 = 0.0732$ , jedoch auf Kosten einer verdoppelten Parameterzahl. Darüber hinaus treten sehr starke Korrelationen zwischen den Parametern auf ( $K > 0.9$ ), die in der Regel auf eine höhere, tatsächliche Symmetrie hinweisen. Entscheidend ist aber, dass die Fehlordnung der Kupferatome auch nach dem Symmetrieabbau bestehen bleibt und dadurch keine Verbesserung des Strukturmodells erreicht wird.

Das gleiche gilt auch für den Symmetrieabbau nach *C2/m* (Nr. 12), *Cm* (Nr. 8), *C2* (Nr. 4) oder *P1* (Nr. 1), der ebenfalls nicht zu einer Auflösung der Fehlordnung führt. Aus diesem Grund erscheint das anfangs beschriebene Strukturmodell in *C2/c* (Nr. 15) am sinnvollsten und soll im Folgenden weiter verbessert werden. Vielversprechende Möglichkeiten hierzu sind die Einführung eines Splitatom-Modells, sowie die Verfeinerung mit anharmonischen Auslenkungsparametern.

*Splitatom-Modell*

Tabelle 6.2 zeigt die alten und neuen Lageparameter für das Aufsplitten der beiden Kupferlagen Cu1 und Cu2. Das "neue" Cu1 befindet sich nun nicht mehr auf einer speziellen *4e*-Lage, sondern etwas daneben auf einer allgemeinen *8f*-Lage.

**Tabelle 6.2.:** Lageparameter der Kupferatome in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  vor und nach Einführung des Splitatom-Modells.

**Cu1:4e**  
.2.  
0  
0.3157(3)  
 $\frac{1}{4}$

**Cu2:8f**  
1  
0.3436(2)  
0.4485(2)  
0.1846(2)

Splitatom-Modell

**Cu1:8f**  
1  
sof. 0.5  
0.0121(1)  
0.3153(2)  
0.2243(2)

**Cu1':8f**  
1  
sof. 0.5  
-0.0121(1)  
0.3153(2)  
0.2757(2)

**Cu2a:8f**  
1  
sof. 0.851(4)  
0.3457(1)  
0.4508(2)  
0.1852(1)

**Cu2b:8f**  
1  
sof. 0.149(4)  
0.3055(8)  
0.4087(7)  
0.1720(7)

Symmetriäquivalente Lagen

Symmetriecode ' :  $-x, y, -z+\frac{1}{2}$

Kristallographisch unabhängige Lagen

Im Strukturbild ergeben sich dadurch zwei symmetriäquivalente Kupferatome Cu1 und Cu1', die durch die kristallographische  $C_2$ -Achse miteinander verknüpft sind und einen sehr geringen Abstand von 0.980(4) Å zueinander aufweisen, siehe Abbildung 6.6. Der Besetzungs faktor für Cu1 wird durch die  $C_2$ -Achse festgelegt und muss zwangsläufig 0.5 betragen. Dagegen splittet Cu2 in zwei kristallographisch unabhängige, allgemeine 8f-Lagen Cu2a und Cu2b auf, deren Besetzungs faktoren nicht von der Raumgruppensymmetrie vorgegeben werden. Für ein sinnvolles Strukturmodell müssen sich jedoch beide zu 1 addieren. Mit dieser Vorgabe wird das Besetzungsverhältnis frei verfeinert und beträgt 0.851(4) : 0.149 für Cu2a : Cu2b. Der Abstand zwischen beiden Atomen beträgt 0.80(1) Å und ist sogar noch etwas kürzer als der zwischen Cu1 und Cu1'.

Durch das Splitatom-Modell wird die Elektronendichte im Bereich der Kupferatome wesentlich besser beschrieben, die stärksten Restelektronendichthe peaks betragen  $+0.70 \text{ eÅ}^{-3}$  bzw.  $-0.51 \text{ eÅ}^{-3}$ . Auch die Gütefaktoren verbessern sich deutlich auf  $R_1 = 0.0294$  und  $wR_2 = 0.0458$  für alle Reflexe, siehe Tabelle 6.3.

Modell	Cu1	Cu2	Verfeinerungsergebnisse
Splitatom-Modell			$R_1 = 0.0294$ $wR_2 = 0.0458$ $\Delta\rho = +0.70/-0.51 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 115 Parameter je zwei teilbesetzte Cu-Lagen

**Abbildung 6.6.:** Koordination der Kupferatome in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  nach Einführung eines Splitatom-Modells. Abstände zu benachbarten Atomen sind in Tabelle 6.4 aufgeführt. Ellipsoide entsprechen 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 6.4.:** Abstände (in Å) zu Kupferatomen in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  mit / ohne Splitatom-Modell.

ohne Splitatom-Modell		Splitatom-Modell			
Cu1 -I1	2.565(4)	Cu1 -I1	2.606(2)	Cu2a -I1	2.903(2)
-S3	2.299(3) 2x	-S3	2.398(2)	-I2	2.622(2)
-S4	3.022(7) 2x	-S3'	2.310(2)	-S1	2.282(2)
Cu2 -I1	2.945(3)	-S4	2.569(2)	-S2	2.293(2)
-I2	2.608(2)	Cu1' -I1	2.606(2)	Cu2b -I2	2.494(8)
-S1	2.273(3)	-S3	2.310(2)	-S1	2.247(7)
-S2	2.293(4)	-S3'	2.398(2)	-S2	2.396(8)
-S4	3.528(5)	-S4'	2.569(2)	-S4	2.847(7)

Aus kristallographischer Sicht sind derartige Splitpositionen jedoch eher unerwünscht. In der Regel werden vollbesetzte Lagen angestrebt und keine Fehlordnung. Dennoch gibt es Strukturen, in denen die Fehlordnung auf bestimmte physikalische Eigenschaften der Verbindungen zurückzuführen ist. Ein Beispiel hierfür sind die ionenleitenden Kupferargyrodite, in denen die Kupferionen eine gewisse Mobilität besitzen. Darüber hinaus sind Splitatom-Modelle oft auch ein Mittel um "Problemstrukturen" vernünftig zu beschreiben. Einen Sinn machen diese Modelle vor allem dann, wenn sie aus strukturremischer Sicht nachvollziehbar sind. Für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  ist dies der Fall.

Vor Einführung des Splitatom-Modells besaßen beide Kupferatome eine trigonal-planare bzw. trigonal-bipyramidale Koordination und waren damit offensichtlich "unzufrieden". Tabelle 6.4 zeigt die Abstände zu den benachbarten Atomen. Durch die Aufsplittung der beiden Kupferlagen in Cu1 und Cu1' bzw. Cu2a und Cu2b, rücken diese in Richtung der Tetraedermitten vor und besitzen damit eine tetraedrische Koordination. Wie die Verfeinerungsergebnisse eindeutig belegen, wird dadurch die Elektronendichte wesentlich besser beschrieben. Es zeigt sich also, dass die Kupferatome in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  eine tetraedrische Koordination gegenüber einer trigonal-planaren bzw. trigonal-bipyramidalen Koordination bevorzugen. Beim Blick auf die jeweiligen Koordinationssphären wird außerdem der Grund für das unterschiedliche Besetzungsverhältnis von Cu2a : Cu2b (85/15) im Vergleich zu Cu1 : Cu1' (50/50) ersichtlich, siehe Abbildung 6.6. Während Cu1 und Cu1' symmetriäquivalente Tetraederlücken besetzen, ist dies für Cu2a und Cu2b nicht der Fall. Cu2a wird von zwei Schwefel- und zwei Iodatomen umgeben, Cu2b dagegen von drei Schwefel- und nur einem Iodatom. Offensichtlich ist ersteres für Kupfer attraktiver. Die Atomlagen und Auslenkungsparameter für das Splitatom-Modell können den Tabellen A6.1 und A6.2 im Anhang entnommen werden.

**Tabelle 6.3.:** Kristallographische Daten und Messparameter zu  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ .

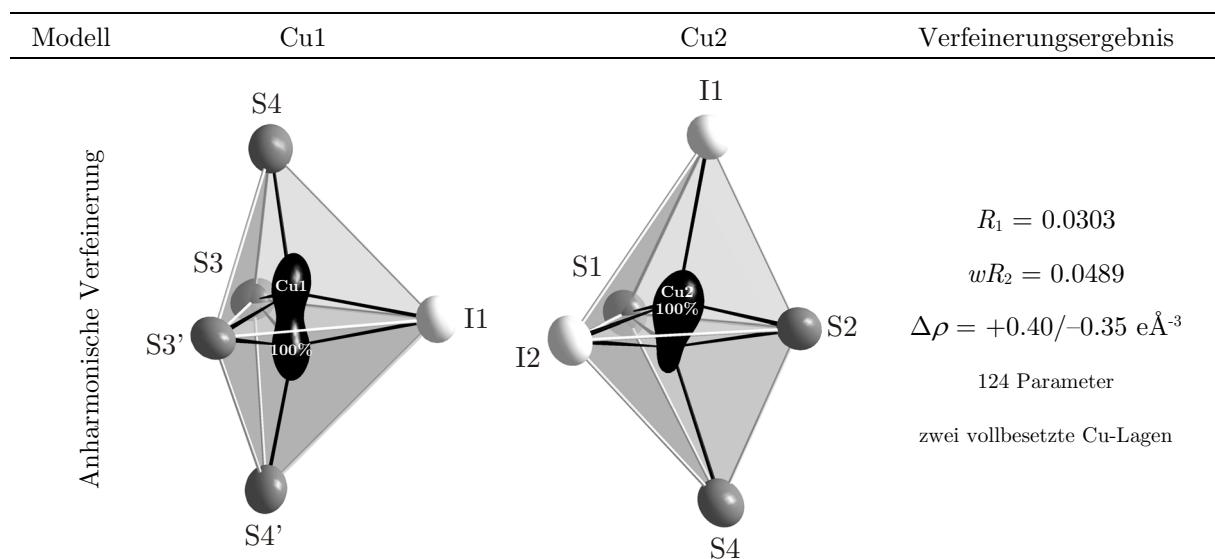
Verbindung	$\text{Cu}_3\text{I}_3\text{As}_8\text{S}_8$		
Molmasse	$1427.16 \text{ g mol}^{-1}$		
Kristallfarbe	rubinrot		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr.15)		
$a$ <sup>a)</sup>	$16.529(2) \text{ \AA}$		
$b$	$12.404(2) \text{ \AA}$		
$c$	$13.324(2) \text{ \AA}$		
$\beta$	$127.28(1)^\circ$		
$V, Z$	$2173.6(5) \text{ \AA}^3, 4$		
Absorptionskoeffizient	$20.012 \text{ mm}^{-1}$		
$\rho_{\text{calc}}$	$4.361 \text{ g cm}^{-3}$		
Diffraktometer	STOE IPDS I		
Strahlung	$\text{Mo}K_{\alpha}, \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$		
Temperatur	293 K		
$\theta$ -Bereich	$2.26 - 25.41^\circ$		
$hkl$ -Bereich	$-19 \leq h \leq 19$ $-14 \leq k \leq 14$ $-16 \leq l \leq 16$		
Anzahl Reflexe	14326		
unabhängige Reflexe	1990		
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED <sup>[34]</sup> und X-SHAPE <sup>[35]</sup>		
$R_{\sigma}, R_{\text{int}}$	0.0296, 0.0389		
Completeness to $\theta = 25.41^\circ$	99.0%		
Strukturlösung	SIR92 <sup>[39]</sup>		
Strukturverfeinerung	$\text{SHELXL97}$ <sup>[38]</sup>	$\text{SHELXL97}$ <sup>[38]</sup>	JANA2006 <sup>[32]</sup>
	(Splitatom-Modell) (anharmonisch)		
Parameter (Restraints)	101 (0)	115 (1)	124 (0)
GooF	1.072	0.915	0.82
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0420, 0.1136	0.0198, 0.0447	0.0190, 0.0460
$R_1, wR_2$ [alle Reflexe]	0.0539, 0.1184	0.0294, 0.0458	0.0303, 0.0489
Restelektronendichte	4.562, -4.805 $\text{e\AA}^{-3}$	0.696, -0.507 $\text{e\AA}^{-3}$	0.40, -0.35 $\text{e\AA}^{-3}$

<sup>a)</sup> Die Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert. Siehe dazu die Abbildungen A6.1 bzw.

A6.2 im Anhang.

### Verfeinerung mit anharmonischen Auslenkungsparametern

Eine alternative Möglichkeit zur Beschreibung der Fehlordnung besteht in der Verfeinerung mit anharmonischen Auslenkungsparametern für Kupfer. Als Ausgangspunkt dient das ursprüngliche Strukturmodell in  $C2/c$  (Nr. 15) ohne Splitpositionen. Mit Hilfe des Programms *JANA2006* [32] werden für beide Kupferlagen anharmonische Auslenkungsparameter 3. und 4. Ordnung ( $C^{ijk}$  bzw.  $D^{ijkl}$ ) angepasst. Im Vergleich zur Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern fallen die Gütefaktoren von  $R_1 = 0.0544$  und  $wR_2 = 0.1063$  auf  $R_1 = 0.0303$  und  $wR_2 = 0.0489$ . Ebenso verbessert sich die Restelektronendichte von  $+4.04/-4.03 \text{ eÅ}^{-3}$  auf  $+0.40/-0.35 \text{ eÅ}^{-3}$ . Offensichtlich lässt sich die Lagefehlordnung des Kupfers sehr gut mit anharmonischen Auslenkungsparametern beschreiben. Abbildung 6.7 zeigt die anharmonische Darstellung der Schwingungsellipsoide für die beiden Kupferatome, sowie deren Koordination.



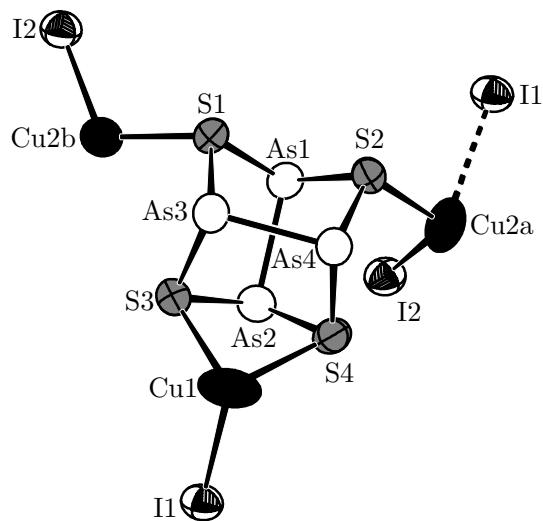
**Abbildung 6.7.:** Anharmonische Darstellung der Schwingungsellipsoide, sowie Koordination der Kupferatome in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ . *jpdf*-Karten sind mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Im Vergleich zum Splitatom-Modell ergibt sich ein nahezu identisches Bild. Beide Kupferatome bevorzugen eine tetraedrische Koordination, wobei Cu1 sich wiederum gleichmäßig auf die äquivalenten Tetraederlücken verteilt, während Cu2 diejenige bevorzugt, in der es von zwei Schwefel- und zwei Iodatomen umgeben ist. Ein großer Vorteil bei der nichtharmonischen Strukturverfeinerung (im Vergleich zum Splitatom-Modell) ist, dass keine teilbesetzten Kupferlagen auftreten. Demgegenüber steht eine größere Zahl an zu

verfeinernden Parametern. Welches Strukturmodell letztendlich besser ist, bleibt wohl Geschmackssache, da beide die Fehlordnung gleichermaßen gut beschreiben. In Tabelle 6.3 werden die Verfeinerungsergebnisse gegenübergestellt. Die Atomlagen und Auslenkungsparameter für das anharmonische Strukturmodell befinden sich im Anhang, siehe Tabelle A6.3 bzw. A6.4. Für die nun folgende Strukturbeschreibung wird das Splitatom-Modell verwendet.

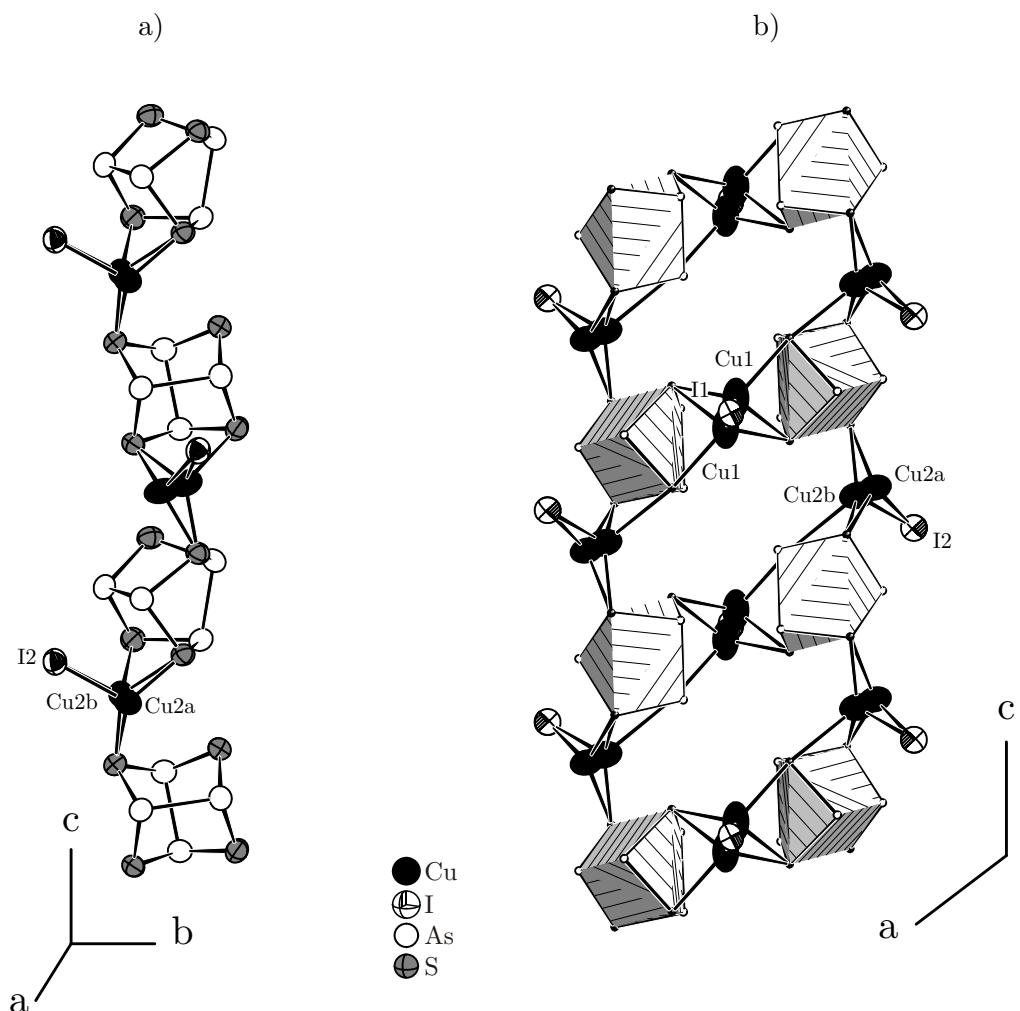
### Strukturbeschreibung

$(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  ist die erste Kupfer(I)-halogenid-Adduktverbindung mit intakten, nicht fragmentierten  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekülen.<sup>[190]</sup> Die Konstitution der neutralen Moleküle entspricht derjenigen in  $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$  (Realgar).<sup>[170]</sup> siehe Abbildung 6.8.



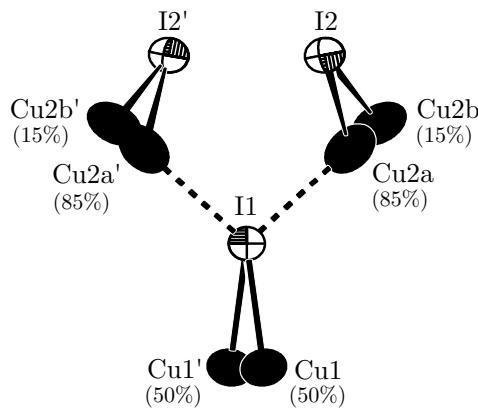
**Abbildung 6.8.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ . Käfigartige  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle koordinieren an  $[\text{CuI}]$ -Hanteln. Ellipsoide sind mit 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å:  $d(\text{Cu1-I1}) = 2.606(2)$ ,  $d(\text{Cu1-S3}) = 2.398(2)$ ,  $d(\text{Cu1-S4}) = 2.569(2)$ ,  $d(\text{Cu2a-I2}) = 2.622(2)$ ,  $d(\text{Cu2a-I1}) = 2.903(2)$ ,  $d(\text{Cu2a-S2}) = 2.293(2)$ ,  $d(\text{Cu2b-I2}) = 2.494(8)$ ,  $d(\text{Cu2b-S1}) = 2.247(7)$ ,  $d(\text{As1-As2}) = 2.549(1)$ ,  $d(\text{As3-As4}) = 2.556(1)$ ,  $d(\text{As1-S1}) = 2.284(2)$ ,  $d(\text{As1-S2}) = 2.268(2)$ ,  $d(\text{As2-S3}) = 2.314(2)$ ,  $d(\text{As2-S4}) = 2.255(2)$ ,  $d(\text{As3-S1}) = 2.266(2)$ ,  $d(\text{As3-S3}) = 2.264(2)$ ,  $d(\text{As4-S2}) = 2.270(2)$  und  $d(\text{As4-S4}) = 2.257(2)$ ;  $V(\text{As}_4\text{S}_4) = 15.38(1)$  Å<sup>3</sup>.

Die Molekülsymmetrie  $\bar{4}2m$  ( $D_{2d}$ ) des "freien" Moleküls bleibt auch im Addukt weitgehend erhalten und wird nicht durch die Raumgruppensymmetrie vorgegeben. Im Vergleich zu Realgar [170] sind die Arsen-Arsen-Abstände  $d(\text{As1-As2}) = 2.549(1)$  Å und  $d(\text{As3-As4}) = 2.556(1)$  Å nur etwas kürzer (ca. 1%), die Arsen-Schwefel-Abstände dagegen um bis zu 4% länger. Letztere liegen im Bereich zwischen 2.255(2) Å und 2.314(2) Å. Zwischen den Käfigen befindet sich Kupfer(I)-iodid in Form von isolierten  $[\text{CuI}]$ -Hanteln. Über  $[\text{Cu2a-I2}]$ - bzw.  $[\text{Cu2b-I2}]$ -Hanteln werden die  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle zu Strängen verknüpft, die ihrerseits über  $[\text{Cu1-I1}]$ -Hanteln zu Doppelsträngen verknüpft werden, siehe Abbildung 6.9.



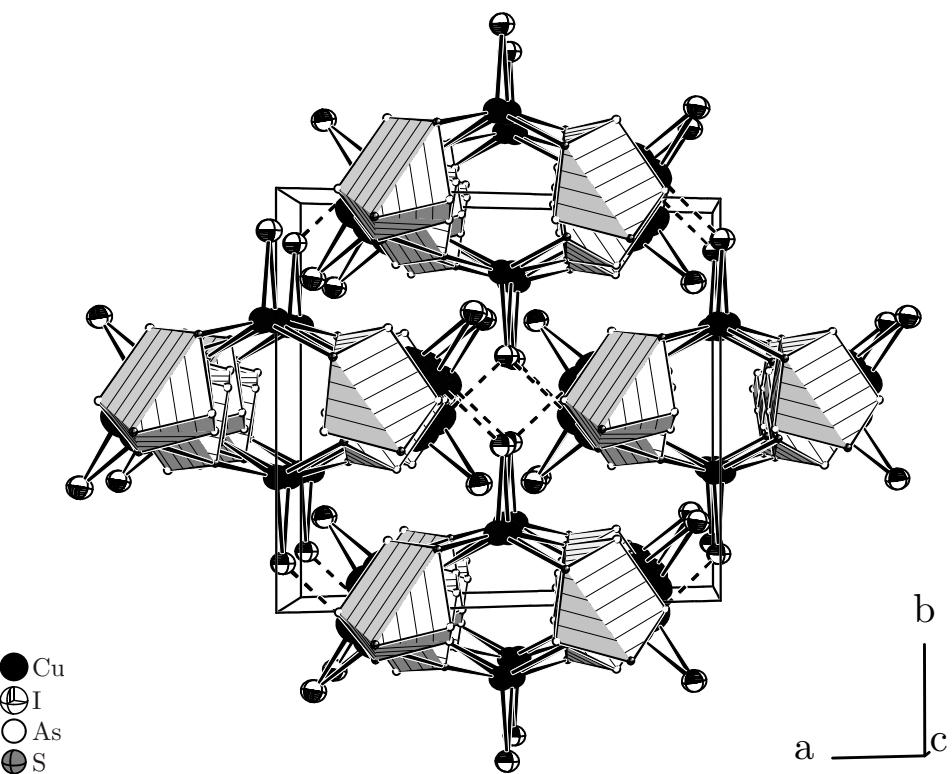
**Abbildung 6.9.:** Ausschnitte aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ . a) Die  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Käfige werden über  $[\text{Cu2-I2}]$ -Hanteln zu Strängen verknüpft. b) Jeweils zwei dieser Stränge werden über  $[\text{Cu1-I1}]$ -Hanteln zu einem Doppelstrang verknüpft. Zur Übersichtlichkeit sind die  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle im rechten Bild als Polyeder dargestellt. Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Jeder dieser Doppelstränge besitzt die Summenformel  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ . Bemerkenswert ist, dass die Koordination der Käfige an die Kupferatome nicht wie in den bisher bekannten Addukten durch Pnukogenatome, sondern ausschließlich durch Chalkogenatome erfolgt. Dem Kupfer kommt dabei eine verzerrt-tetraedrische Koordinationssphäre zu, siehe Abbildung 6.6. Die jeweiligen Abstände von Cu1, Cu2a und Cu2b zu den umgebenden Atomen sind in Tabelle 6.4 (siehe Splitatom-Modell) aufgeführt. Besonders hervorzuheben ist der etwas längere Kupfer-Iod-Abstand  $d(\text{Cu2a}-\text{I1}) = 2.903(2)$  Å, wodurch jeweils drei  $[\text{CuI}]$ -Hanteln zu einer trimeren  $[\text{Cu}_3\text{I}_3]$ -Einheit verbunden sind, siehe Abbildung 6.10. Die übrigen Kupfer-Iod-Abstände liegen dagegen im normalen Bereich zwischen 2.494(8) Å und 2.622(2) Å.



**Abbildung 6.10.:** Kupfer(I)-iodid-Teilstruktur in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ . Jeweils drei  $[\text{CuI}]$ -Hanteln bilden eine trimere  $[\text{Cu}_3\text{I}_3]$ -Einheit. Abstände in Å, Winkel in °:  $d(\text{Cu1}-\text{I1}) = 2.606(2)$ ,  $d(\text{Cu2a}-\text{I2}) = 2.622(2)$ ,  $d(\text{Cu2b}-\text{I2}') = 2.494(8)$ ,  $d(\text{Cu2a}-\text{I1}) = 2.903(2)$ ,  $\angle(\text{Cu2a}-\text{I1}-\text{Cu2a}') = 95.02(6)$ ;  $\angle(\text{Cu1}-\text{I1}-\text{Cu2a}) = 135.37(5)$  und  $\angle(\text{Cu1}-\text{I1}-\text{Cu2a}') = 138.41(5)$ .

Die Anordnung der Doppelstränge in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  entspricht dem Motiv einer tetragonalen Stabpackung, siehe Abbildung 6.11. Sie verlaufen in  $c$ -Richtung und werden durch die angesprochenen, relativ langen Cu2a-I1-Bindungen (= gestrichelte Linien in Abbildung 6.11) zu einem 3D-Netzwerk verknüpft. Eine vollständige Liste mit den interatomaren Abständen und Bindungswinkeln für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  befindet sich im Anhang, siehe Tabelle A6.5.



**Abbildung 6.11.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  mit Blick entlang  $c$ . Die Doppelstränge aus Abbildung 6.9 sind im Motiv einer tetragonalen Stabpackung angeordnet und werden über  $[\text{Cu}_3\text{I}_3]$ -Einheiten zu einem 3D-Netzwerk verknüpft.

#### Verifizierung des Strukturmodells anhand eines zweiten Kristalls

Um das Verfeinerungsergebnis zu verifizieren wurde ein zweiter Kristall vermessen. Die Strukturanalyse verläuft analog zum ersten Kristall und liefert identische Ergebnisse, allerdings bei etwas schlechteren Gütefaktoren, siehe Tabelle A6.6. Die Fehlordnung ist weiterhin vorhanden. Im Splitatom-Modell wird das Besetzungsverhältnis von  $\text{Cu2a} : \text{Cu2b}$  auf  $0.857(4) : 0.143$  verfeinert. (Vgl. Kristall 1:  $0.851(4) : 0.143$ ). Demnach handelt es sich um ein systematisches Phänomen. Die Atomlagen und anisotropen Auslenkungsparameter für den zweiten Kristall befinden sich im Anhang, siehe Tabelle A6.7 bzw. A6.8.

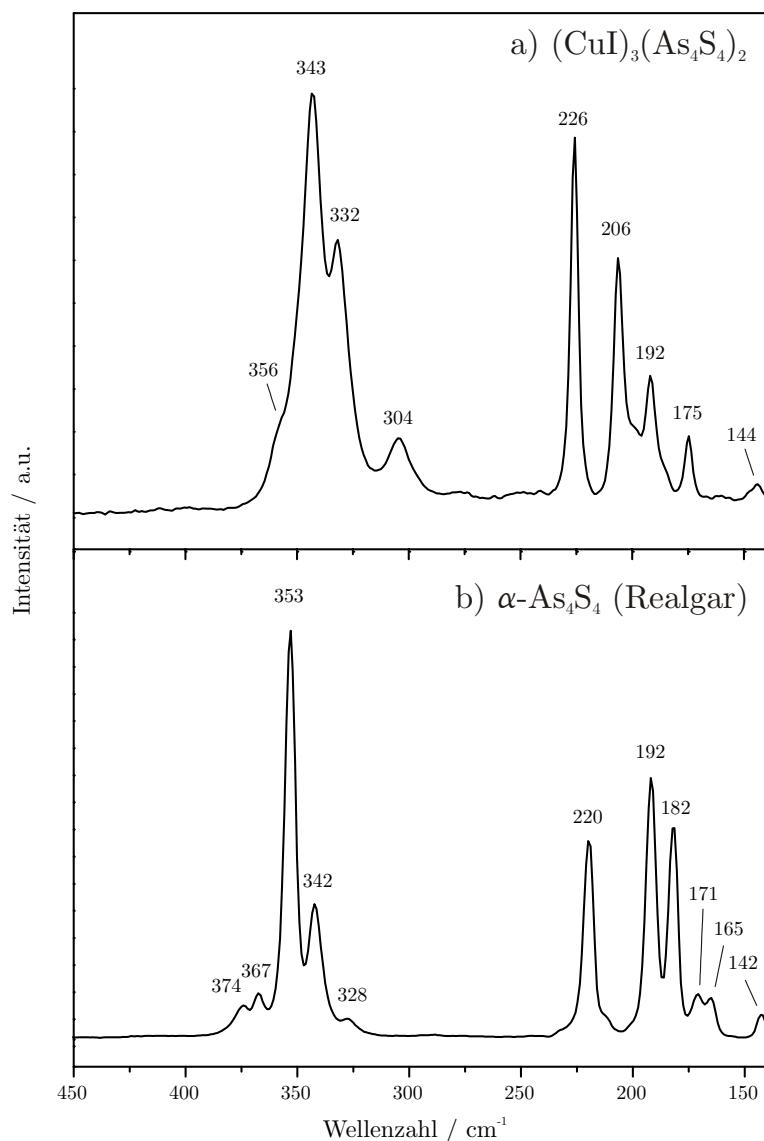
### Tieftemperaturmessung

Zur näheren Untersuchung der Fehlordnung in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  wurde eine Tieftemperaturmessung durchgeführt. Obwohl es röntgenographisch schwierig ist, zwischen einer dynamischen und einer statischen Fehlordnung zu unterscheiden, können mit Hilfe einer Tieftemperaturmessung zumindest Hinweise darauf erhalten werden, welche Art der Fehlordnung vorliegt. Nachdem die Abstände zwischen den Splitpositionen relativ klein sind ( $< 1 \text{ \AA}$ ), ist es durchaus denkbar, dass bereits eine geringe thermische Energie ausreicht, um einen dynamischen Übergang zwischen den beiden Lagen zu beobachten. Umgekehrt würde dann eine ausreichend tiefe Temperatur zu einem "Einfrieren" auf der energetisch günstigeren Lage führen. Symmetribedingt bleibt die Fehlordnung für Cu1 auch bei tiefen Temperaturen (123 K) bestehen. Jedoch verschwindet sie für Cu2. Im Vergleich zur Raumtemperaturmessung ändert sich das Besetzungsverhältnis für Cu2a : Cu2b von 0.857(4) : 0.143 auf 1 : 0. Vermutlich handelt es sich also bei Cu1 um eine statische Fehlordnung, während Cu2 eine dynamische Fehlordnung aufweist. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind im Anhang aufgeführt, siehe Tabelle A6.6. Dort befinden sich auch die Atomlagen und anisotropen Auslenkungsparameter, siehe Tabelle A6.9 bzw. A6.10.

#### **6.3.1.4 Raman-Spektroskopie**

Zur Analyse der Bindungsverhältnisse in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  wurde ein Raman-Spektrum aufgenommen, siehe Abbildung 6.12. Es lässt sich grob in zwei Bereiche einteilen. Erstens, der As-S-Valenzschwingungsbereich zwischen  $300 \text{ cm}^{-1}$  und  $360 \text{ cm}^{-1}$  und zweitens der Deformationsbereich zwischen  $140 \text{ cm}^{-1}$  und  $230 \text{ cm}^{-1}$ . Die gemessenen Frequenzen und deren Zuordnung sind in Tabelle 6.5 aufgelistet. Zum Vergleich dient das Spektrum von  $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$  (Realgar).<sup>[191-192]</sup> Durch Analogieschluss können die beiden Banden bei  $206 \text{ cm}^{-1}$  und  $192 \text{ cm}^{-1}$  den As-As-Valenzschwingungen zugeordnet werden, wobei die höhere als symmetrische und die niedrigere als asymmetrische As-As-Valenzschwingung zu interpretieren ist. Damit sind sie im Vergleich zu  $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$  <sup>[191-192]</sup> um bis zu  $14 \text{ cm}^{-1}$  zu größeren Wellenzahlen blauverschoben. Umgekehrt beobachtet man für die As-S-Valenzschwingungen eine Rotverschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse, wonach die As-As-Bindungen in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  um bis zu 1% kürzer, die As-S-Bindungen dagegen um bis zu 4% länger sind als in „matrix-freiem“  $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ .<sup>[170]</sup> Offensichtlich führt die Koordination der Moleküle an die [CuI]-Hanteln zu einer Stärkung der As-As-Bindungen und gleichzeitig zu einer Schwächung der As-S-Bindungen.

Dieses Resultat ist erstaunlich, wenn man bedenkt, dass frühere Versuche,  $\text{As}_4\text{S}_4$  als intakte Liganden in komplexere Strukturen einzubauen, vor allem an den labilen As-As-Bindungen gescheitert sind und eine Fragmentierung der Moleküle zur Folge hatten.<sup>[160-161]</sup> Im vorliegenden Fall passiert genau das Gegenteil. Die As-As-Bindungen im Addukt sind stabiler als die im freien Molekül. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist, dass die Koordination an Kupfer zu einer Depolarisierung von antibindenden Zuständen führt, die Bindungsordnung der As-As-Bindungen dadurch erhöht wird und es so zu einer Stabilisierung dieser Bindungen kommt. Theoretische Rechnungen, die diese Vermutung belegen sollen, sind aktuell in Arbeit.



**Abbildung 6.12.:** Raman-Spektren von a)  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  und b)  $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$  (Realgar).<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Das im Rahmen dieser Arbeit aufgenommene Spektrum von  $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$  stimmt sehr gut mit der Literatur überein.<sup>[191-192]</sup>

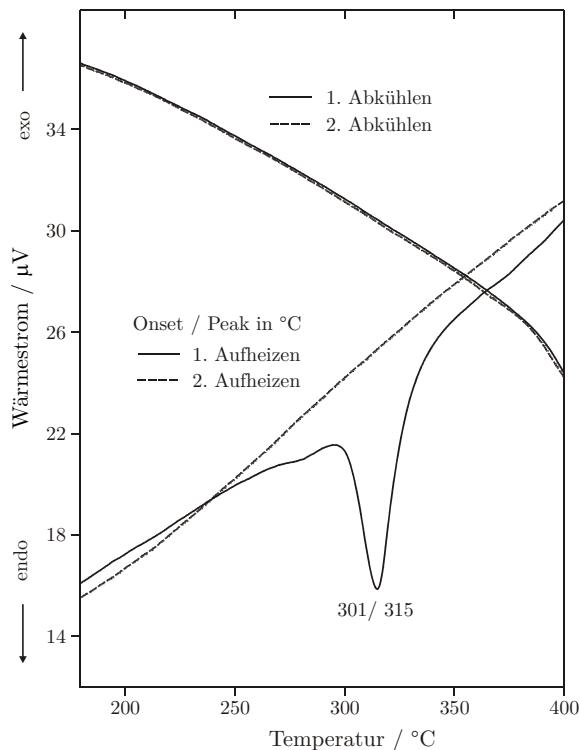
**Tabelle 6.5.:** Raman-Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  und  $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$  (Realgar) <sup>[191]</sup>.

Nr.	$(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$	$\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$	$\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ nach <sup>[191]</sup>	Zuordnung nach <sup>[191]</sup>
1	144 (vw)	142 (vw)	144 (m)	$\delta(\text{As-S-As})$
2		165 (vw)	157 (m)	$\delta(\text{As-S-As})$
3	175 (w)	171 (vw)	173 (m)	$\delta(\text{As-S-As})$
4	192 (w)	182 (m)	184 (vs)	$\nu_{\text{asym}}(\text{As-As})$
5	206 (m)	192 (s)	193 (vs)	$\nu_{\text{sym}}(\text{As-As})$
6	226 (s)	220 (m)	222 (vs)	$\delta(\text{As-S-As})$
7	304 (w)			$\nu(\text{As-S})$
8		328 (vw)	330 (mw)	$\nu(\text{As-S})$
9	332 (s)	342 (w)	344 (s)	$\nu(\text{As-S})$
10	343 (vs)	353 (vs)	355 (vs)	$\nu(\text{As-S})$
11	356 (w, sh)	367 (vw)	370 (ms)	$\nu(\text{As-S})$
12		374 (vw)	376 (mw)	$\nu(\text{As-S})$

## 6.3.2 Das Addukt $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$

### 6.3.2.1 Darstellung und thermisches Verhalten

Zur phasenreinen Darstellung von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  wurden die Edukte Kupfer(I)-iodid, Arsen und Selen im Verhältnis 3 : 8 : 8 in einer evakuierten Quarzampulle vier Wochen bei 300 °C umgesetzt. Die Verbindung kristallisiert in Form von dunkelrot schimmernden, nahezu schwarzen Kristallen, die an Luft über mehrere Monate stabil sind. Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens wurde eine DTA-Messung im Temperaturbereich von 25 - 400 °C durchgeführt, siehe Abbildung 6.13. Die 1. Aufheizkurve zeigt einen endothermen Peak bei 301 °C, der beim 2. Aufheizen verschwindet. In den entsprechenden Abkühlkurven treten keinerlei thermische Effekte auf. Demnach zersetzt sich  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  beim Erhitzen ab einer Temperatur von 301 °C. Die Zersetzungprodukte wurden pulverdiffraktometrisch untersucht. Allerdings enthielt das aufgenommene Diffraktogramm keine Reflexe, was auf die Bildung von röntgenamorphen Gläsern hindeutet.

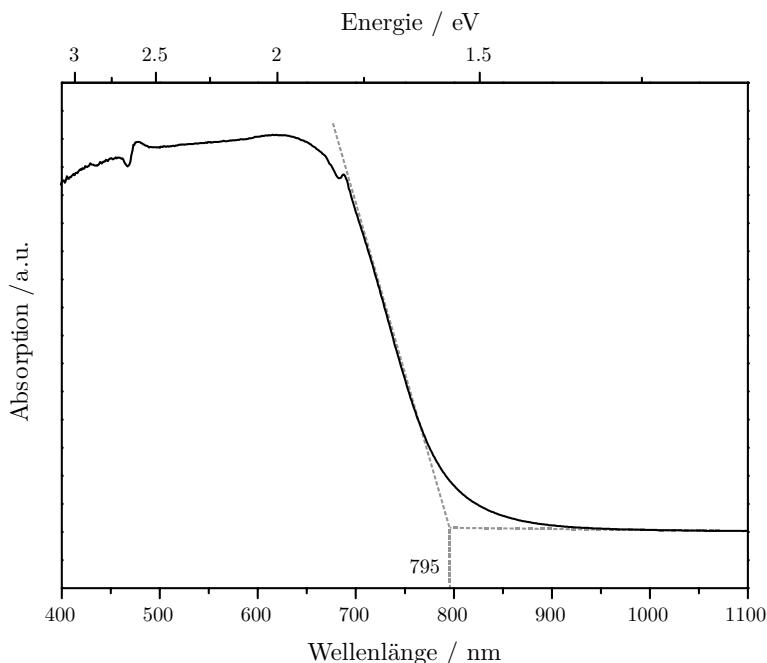


**Abbildung 6.13.:** Ausschnitt aus der DTA-Messung einer Probe von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$ .

Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen ab einer Temperatur von 301 °C.

### 6.3.2.2 UV/VIS-Spektroskopie

$(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  absorbiert Licht im sichtbaren Bereich, siehe Abbildung 6.14. Die Absorptionskante liegt bei 795 nm, was einer optischen Bandlücke von 1.56 eV entspricht. Demnach handelt es sich um einen optischen Halbleiter.



**Abbildung 6.14.:** Festkörper-UV/VIS-Absorptionsspektrum von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$ .

Die Absorptionskante liegt bei 795 nm (1.56 eV).

### 6.3.2.3 Einkristallstrukturanalyse

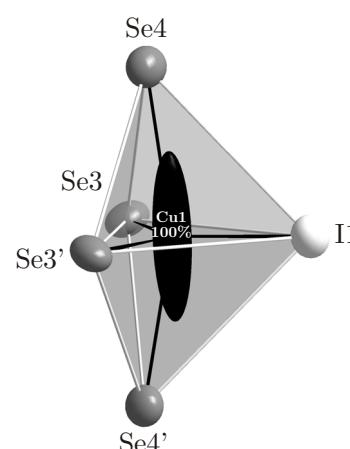
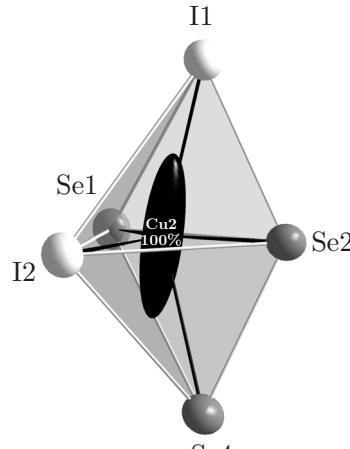
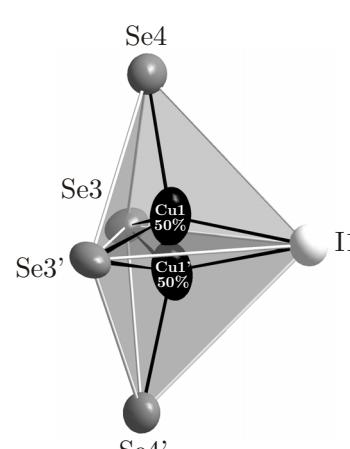
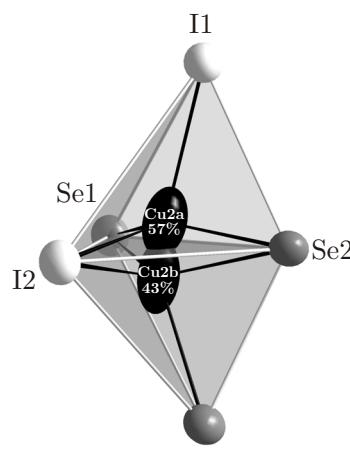
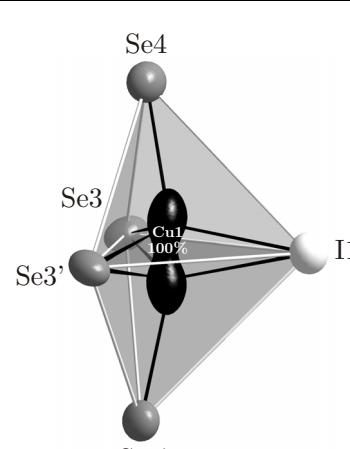
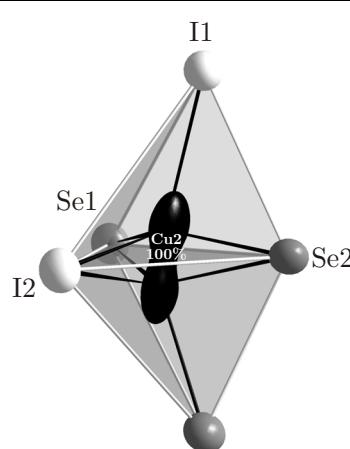
Die Struktur von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  wurde durch Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall bestimmt. Die Verbindung kristallisiert isotyp zu  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ , das im vorherigen Kapitel vorgestellt wurde. Auch die dort beschriebene Lagefehlordnung für Kupfer wird in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  wiedergefunden. Zu deren Behandlung wurden wiederum verschiedene Modelle getestet. Die entsprechenden Verfeinerungsergebnisse sind in Tabelle 6.6 gegenübergestellt. Die Atomlagen und anisotropen Auslenkungsparameter können den Tabellen A6.11 – A6.14 im Anhang entnommen werden. Legt man das Splitatom-Modell zugrunde, besteht der größte Unterschied zur isotypen Schwefelverbindung in einem deutlich ausgeglicheneren Besetzungsverhältnis für Cu2a : Cu2b von 0.574(7) : 0.426. (Vgl. 0.851(4) : 0.149).

**Tabelle 6.6.:** Kristallographische Daten und Messparameter zu  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$ .

Verbindung	$\text{Cu}_3\text{I}_3\text{As}_8\text{Se}_8$		
Molmasse	1802.36 g mol <sup>-1</sup>		
Kristallfarbe	dunkelrot		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr.15)		
$a$ <sup>a)</sup>	16.779(2) Å		
$b$	12.717(2) Å		
$c$	13.693(2) Å		
$\beta$	127.69(1)°		
$V, Z$	2311.9(6) Å <sup>3</sup> , 4		
Absorptionskoeffizient	30.688 mm <sup>-1</sup>		
$\rho_{\text{calc}}$	5.178 g cm <sup>-3</sup>		
Diffraktometer	STOE IPDS I		
Strahlung	$\text{Mo}K_{\alpha}, \lambda = 0.71073$ Å		
Temperatur	293 K		
$\theta$ -Bereich	2.22 – 25.63°		
$hkl$ -Bereich	$-20 \leq h \leq 20$ $-15 \leq k \leq 15$ $-16 \leq l \leq 16$		
Anzahl Reflexe	15638		
unabhängige Reflexe	2175		
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED <sup>[34]</sup> und X-SHAPE <sup>[35]</sup>		
$R_{\sigma}, R_{int}$	0.0224, 0.0343		
Completeness to $\theta = 25.63^\circ$	98.8%		
Strukturlösung	SIR92 <sup>[39]</sup>		
Strukturverfeinerung	$\text{SHELXL97}$ <sup>[38]</sup>	$\text{SHELXL97}$ <sup>[38]</sup> (Splitatom-Modell)	$\text{JANA2006}$ <sup>[32]</sup> (anharmonisch)
Parameter (Restraints)	102 (0)	115 (0)	133 (0)
GooF	1.066	1.009	0.98
$R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0528, 0.1283	0.0217, 0.0470	0.0225, 0.0531
$R_1, wR_2$ [alle Reflexe]	0.0624, 0.1335	0.0296, 0.0484	0.0319, 0.0557
Restelektronendichte	6.856, -7.635 eÅ <sup>-3</sup>	1.041, -1.416 eÅ <sup>-3</sup>	0.75, -1.74 eÅ <sup>-3</sup>

<sup>a)</sup> Die Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert. Siehe dazu die Abbildungen A6.3 und A6.4 im Anhang.

Abbildung 6.15 zeigt die Koordination der Kupferatome in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  für die verschiedenen getesteten Strukturmodelle. Die Abstände zu den benachbarten Atomen sind in Tabelle 6.7 aufgeführt.

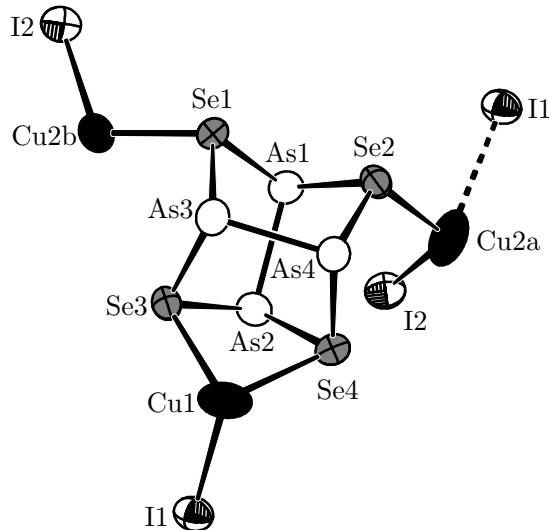
Modell	Cu1	Cu2	Verfeinerungsergebnisse
Anisotropie Verfeinerung			$R_1 = 0.0624$ $wR_2 = 0.1335$ $\Delta\rho = +6.86/-7.64 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 102 Parameter zwei vollbesetzte Cu-Lagen
Splitatom-Modell			$R_1 = 0.0296$ $wR_2 = 0.0484$ $\Delta\rho = +1.04/-1.42 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 115 Parameter je zwei teilbesetzte Cu-Lagen
Anharmonische Verfeinerung			$R_1 = 0.0319$ $wR_2 = 0.0557$ $\Delta\rho = +0.75/-1.74 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 133 Parameter zwei vollbesetzte Cu-Lagen

**Abbildung 6.15.:** Vergleich der verschiedenen Strukturmodelle zur Beschreibung der Kupfer-Fehlordnung in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$ . Ellipsoide entsprechen 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 6.7.:** Abstände (in Å) zu Kupferatomen in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  mit / ohne Splitatom-Modell.

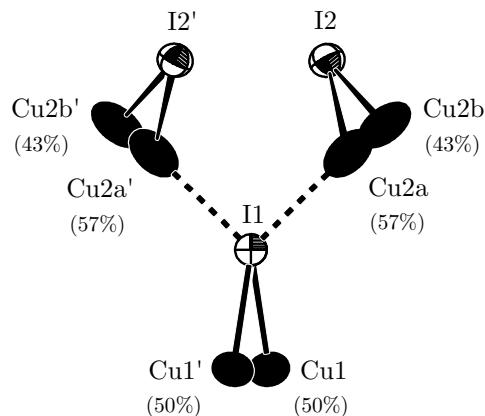
ohne Splitatom-Modell		Splitatom-Modell				
Cu1 -I1	2.534(5)	Cu1 -I1	2.582(2)	Cu2a -I1	2.917(4)	
-Se3	2.404(3)	2x	-Se3	2.493(2)	-I2	2.634(2)
-Se4	3.119(9)	2x	-Se3'	2.422(2)	-Se1	2.400(2)
Cu2 -I1	3.282(9)		-Se4	2.640(2)	-Se2	2.364(2)
-I2	2.549(4)		Cu1'-I1	2.582(2)	Cu2b -I2	2.532(2)
-Se1	2.341(4)		-Se3	2.422(2)	-Se1	2.372(2)
-Se2	2.373(4)		-Se3'	2.493(2)	-Se2	2.504(3)
-Se4	3.319(9)		-Se4'	2.640(2)	-Se4	2.761(5)

Aufgrund der Isotypie zu  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  wird im Folgenden auf eine ausführliche Strukturbeschreibung verzichtet. Allerdings sollte man auch hier betonen, dass  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  die erste Kupfer(I)-halogenid-Adduktverbindung mit intakten, nicht fragmentierten  $\text{As}_4\text{Se}_4$ -Molekülen ist.<sup>[190]</sup> Die Moleküle sind isostrukturell zu denen in binärem  $\text{As}_4\text{Se}_4$  <sup>[186]</sup> und werden durch  $[\text{CuI}]$ -Hanteln zu einem 3D-Netzwerk verknüpft, siehe Abbildung 6.16.



**Abbildung 6.16.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$ . Intakte  $\text{As}_4\text{Se}_4$ -Moleküle koordinieren an  $[\text{CuI}]$ -Hanteln. Ellipsoide sind mit 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å:  $d(\text{Cu1-I1}) = 2.582(2)$ ,  $d(\text{Cu1-Se3}) = 2.493(2)$ ,  $d(\text{Cu1-Se4}) = 2.640(2)$ ,  $d(\text{Cu2a-I1}) = 2.634(2)$ ,  $d(\text{Cu2a-I1}) = 2.917(4)$ ,  $d(\text{Cu2a-Se2}) = 2.364(2)$ ,  $d(\text{Cu2b-I2}) = 2.532(2)$ ,  $d(\text{Cu2b-Se1}) = 2.372(2)$ ,  $d(\text{As1-As2}) = 2.541(1)$ ,  $d(\text{As3-As4}) = 2.546(1)$ ,  $d(\text{As1-Se1}) = 2.418(1)$ ,  $d(\text{As1-Se2}) = 2.408(1)$ ,  $d(\text{As2-Se3}) = 2.441(1)$ ,  $d(\text{As2-Se4}) = 2.397(1)$ ,  $d(\text{As3-Se1}) = 2.402(1)$ ,  $d(\text{As3-Se3}) = 2.402(1)$ ,  $d(\text{As4-Se2}) = 2.405(1)$  und  $d(\text{As4-Se4}) = 2.404(1)$ ;  $V(\text{As}_4\text{Se}_4) = 17.73(2)$  Å<sup>3</sup>.

Die Arsen-Arsen-Abstände  $d(\text{As1-As2}) = 2.541(1)$  Å und  $d(\text{As3-As4}) = 2.546(1)$  Å sind im Vergleich zum freien Molekül [186] etwas kürzer (ca. 1%). Dagegen sind die Arsen-Selen-Abstände um bis zu 3% größer und liegen im Bereich zwischen 2.397(1) Å und 2.441(1) Å. Die Koordination der Moleküle an die CuI-Matrix hat damit denselben Effekt wie in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ . Das größere Volumen der  $\text{As}_4\text{Se}_4$ -Moleküle (17.73(2) Å<sup>3</sup>) gegenüber dem der  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle (15.38(1) Å<sup>3</sup>) führt zu einer Vergrößerung des Zellvolumens (+6.4%). Im Einzelnen nehmen die Werte für  $a$  (+1.5%),  $b$  (+2.5%) und  $c$  (+2.8%) zu, während der monokline Winkel  $\beta$  (+0.3%) nahezu gleich bleibt. Bemerkenswert ist außerdem, dass sich der erhöhte Platzbedarf der  $\text{As}_4\text{Se}_4$ -Moleküle kaum auf die Bindungsverhältnisse innerhalb der Kupfer(I)-iodid-Teilstruktur auswirkt, siehe Abbildung 6.17.



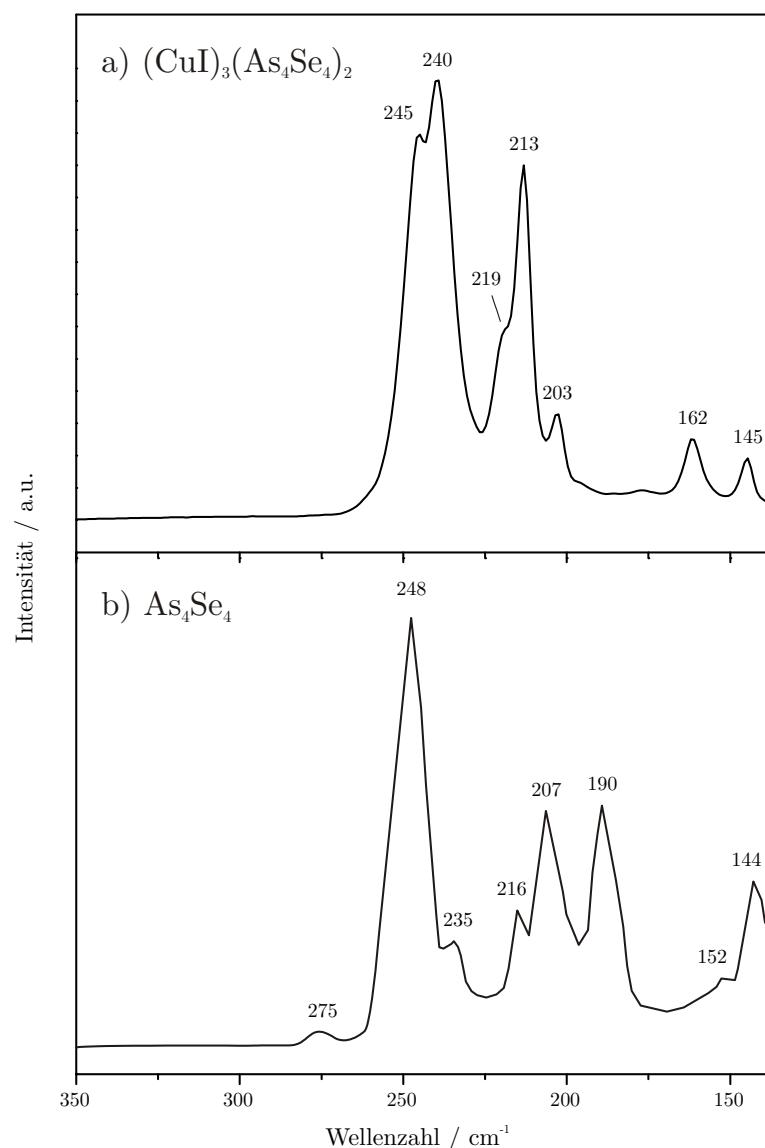
**Abbildung 6.17.:** Kupfer(I)-iodid-Teilstruktur in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$ . Jeweils drei [CuI]-Hanteln bilden eine trimere  $[\text{Cu}_3\text{I}_3]$ -Einheit. Abstände in Å, Winkel in °:  $d(\text{Cu1-I1}) = 2.582(2)$ ,  $d(\text{Cu2a-I2}) = 2.634(2)$ ,  $d(\text{Cu2b-I2}) = 2.532(2)$ ,  $d(\text{Cu2a-I1}) = 2.917(4)$ ,  $\angle(\text{Cu2a-I1-Cu2a}') = 90.58(7)$ ;  $\angle(\text{Cu1-I1-Cu2a}) = 126.43(5)$  und  $\angle(\text{Cu1-I1-Cu2a}') = 141.79(5)$ .

### 6.3.2.4 Raman-Spektroskopie

Abbildung 6.18 zeigt das Raman-Spektrum von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  mit einer Reihe von Banden im Bereich zwischen  $145 \text{ cm}^{-1}$  und  $245 \text{ cm}^{-1}$ . Die gemessenen Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 6.8 aufgelistet. Zum Vergleich dient das Raman-Spektrum von binärem  $\text{As}_4\text{Se}_4$ .<sup>[191]</sup> Durch Analogieschluss können die beiden Banden bei  $213 \text{ cm}^{-1}$  und  $203 \text{ cm}^{-1}$  den As-As-Valenzschwingungen zugeordnet werden, wobei die höhere als symmetrische und die niedrigere als asymmetrische As-As-Valenzschwingung zu interpretieren ist. Dies entspricht einer Blauverschiebung um bis zu  $13 \text{ cm}^{-1}$ . Im Gegenzug sind die As-Se-Valenzschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die Rotverschiebung fällt jedoch wesentlich geringer aus als für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ . Dennoch bestätigt die Raman-Spektroskopie wieder die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse, wonach die As-As-Bindungen in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  um etwa 1% kürzer, die As-Se-Bindungen dagegen um bis zu 3% länger sind als in binärem  $\text{As}_4\text{Se}_4$  <sup>[186]</sup>. Analog zu  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  führt somit die Koordination der  $\text{As}_4\text{Se}_4$ -Moleküle an die  $[\text{CuI}]$ -Hanteln zu einer Stärkung der As-As-Bindungen und gleichzeitig zu einer Schwächung der As-Se-Bindungen.

**Tabelle 6.8.:** Raman-Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  und  $\text{As}_4\text{Se}_4$ <sup>[191]</sup>.

Nr.	$(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$	$\text{As}_4\text{Se}_4$ nach <sup>[191]</sup>	Zuordnung nach <sup>[191]</sup>
1	145 (vw)	144 (m)	$\delta(\text{As-Se-As})$
2	162 (vw)	152 (w)	$\delta(\text{As-Se-As})$
3	203 (w)	190 (s)	$\nu_{\text{asym}}(\text{As-As})$
4	213 (vs)	207 (s)	$\nu_{\text{sym}}(\text{As-As})$
5	219 (m, sh)	216 (mw)	$\nu(\text{As-Se})$
6	240 (vs)	235 (mw)	$\nu(\text{As-Se})$
7	245 (vs)	248 (vs)	$\nu(\text{As-Se})$
8		275 (w)	$\nu(\text{As-Se})$



**Abbildung 6.18.:** Raman-Spektren von a)  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  und b)  $\text{As}_4\text{Se}_4$ <sup>[191]</sup>. Die Auflösung ist  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

### 6.3.3 Das Addukt ( $\text{CuBr}(\text{As}_4\text{S}_4)$ )

#### 6.3.3.1 Darstellung

Das Addukt ( $\text{CuBr}(\text{As}_4\text{S}_4)$ ) wurde zum ersten Mal beobachtet als Kupfer(I)-bromid, Arsen und Schwefel im Verhältnis 1 : 4 : 4 in einer evakuierten Quarzampulle für zwei Wochen bei 250 °C umgesetzt wurden. Die Verbindung bildete sich in Form von wenigen, aber gut ausgebildeten gelborangen Kristallen, die an Luft über mehrere Wochen stabil sind. Das Hauptprodukt bei der Umsetzung war jedoch  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  [173]. Zur phasenreinen Darstellung von ( $\text{CuBr}(\text{As}_4\text{S}_4)$ ) wurde die Synthesetemperatur auf 275 °C erhöht und die Temperzeit auf vier Wochen verlängert. Das thermische Verhalten wurde mit Hilfe einer DTA-Messung untersucht, siehe Abbildung 6.19. Die 1. Aufheizkurve zeigt einen endothermen Effekt bei 296 °C (Onset Temp.), der dem Zersetzungspunkt von ( $\text{CuBr}(\text{As}_4\text{S}_4)$ ) entspricht. Bei der Zersetzung entsteht  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ , das beim anschließenden Abkühlen ab einer Temperatur von 234 °C rekristallisiert. Die 2. Aufheizkurve zeigt einen breiten exothermen Effekt bei 200 °C, sowie zwei schwache endotherme Effekte bei 294 °C und 312 °C. Beim 2. Abkühlen wird dagegen nur ein exothermer Effekt bei 235 °C beobachtet, der wieder dem Rekristallisationspeak für  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  entspricht.

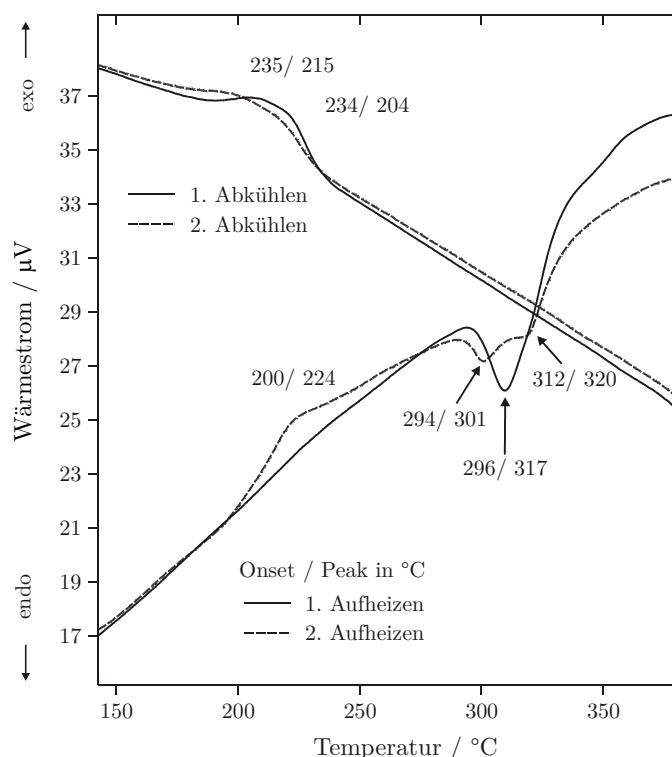
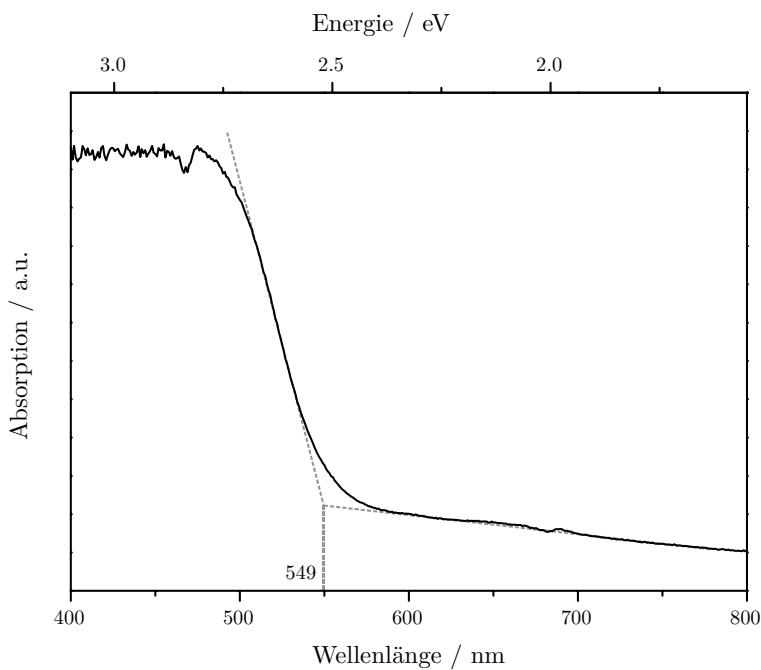


Abbildung 6.19.: DTA-Messung einer Probe von ( $\text{CuBr}(\text{As}_4\text{S}_4)$ ).

Die Verbindung zersetzt sich ab einer Temperatur von 296 °C.

### 6.3.3.2 UV/VIS-Spektroskopie

Gelboranges  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  absorbiert Licht im sichtbaren Bereich, siehe Abbildung 6.20. Die Absorptionskante liegt bei 549 nm, was einer optischen Bandlücke von 2.26 eV entspricht. Es handelt sich somit um einen optischen Halbleiter.



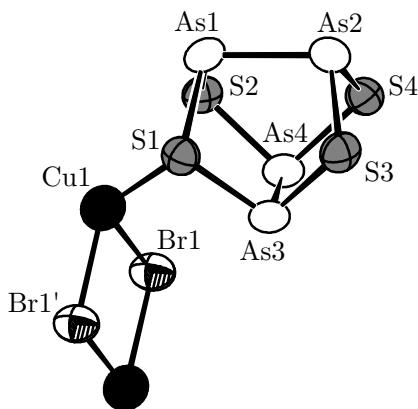
**Abbildung 6.20.:** Festkörper-UV/VIS-Absorptionsspektrum von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$ .

Die Absorptionskante liegt bei 549 nm (2.26 eV).

### 6.3.3.3 Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  wurde durch Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall bestimmt. Alle Reflexe lassen sich mit einer orthorhombisch *P*-zentrierten Zelle indizieren. Die weitere Analyse des Datensatzes zeigt jedoch, dass die wahre Metrik monoklin sein muss. Ein Indiz dafür ist, dass der interne *R*-Wert für die höhere Symmetrie mit 0.530 im Vergleich zur niedrigeren Symmetrie mit 0.073 deutlich schlechter ist. In der richtigen monoklinen Aufstellung sind die Auslöschungsbedingungen für  $2_1 \parallel b$  sowie  $n \perp b$  erfüllt und deuten auf die Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) hin. Die Strukturlösung mit direkten Methoden gelingt und nach einigen Verfeinerungszyklen ergibt sich ein vollständiges und sinnvolles Strukturmodell, bestehend aus je einer Kupfer und Bromlage, sowie vier Arsen- und Schwefellagen. Aufgrund der pseudoorthorhombischen Metrik wird das erhaltene Strukturmodell mittels *PLATON* [43] einer eingehenden Symmetrieüberprüfung unterzogen. Doch selbst bei sehr großen Toleranzen

lässt es sich nicht in eine höhersymmetrische Raumgruppe überführen. Die finalen Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 6.9 aufgeführt. Die Atomlagen und anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang, siehe Tabelle A6.16 bzw. A6.17.  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) mit  $a = 6.956(1)$  Å,  $b = 12.585(3)$  Å,  $c = 11.043(2)$  Å,  $\beta = 90.40(2)^\circ$ ,  $V = 966.7(3)$  Å<sup>3</sup> und  $Z = 4$ . Es handelt sich um ein Addukt aus neutralen  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Käfigmolekülen und Kupfer(I)-bromid, siehe Abbildung 6.21.



**Abbildung 6.21.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$ . Zu Realgar <sup>[170]</sup> isostrukturelle  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle koordinieren an quadratische  $[\text{Cu}_2\text{Br}_2]$ -Einheiten. Ellipsoide sind mit 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å:  $d(\text{Cu1-Br1}) = 2.544(1)$ ,  $d(\text{Cu1-Br1}') = 2.568(1)$ ,  $d(\text{Cu1-S1}) = 2.313(2)$ ,  $d(\text{As1-As2}) = 2.551(1)$ ,  $d(\text{As3-As4}) = 2.577(1)$ ,  $d(\text{As1-S1}) = 2.279(2)$ ,  $d(\text{As1-S2}) = 2.240(2)$ ,  $d(\text{As2-S3}) = 2.223(2)$ ,  $d(\text{As2-S4}) = 2.287(2)$ ,  $d(\text{As3-S1}) = 2.248(2)$ ,  $d(\text{As3-S3}) = 2.238(2)$ ,  $d(\text{As4-S2}) = 2.238(2)$  und  $d(\text{As4-S4}) = 2.255(2)$ . Winkel in °:  $\angle(\text{Cu1-Br1-Cu1}') = 94.87(3)$ ,  $\angle(\text{Br1-Cu1-Br1}') = 85.13(3)$ .  $V(\text{As}_4\text{S}_4) = 15.09(2)$  Å<sup>3</sup>.

Die Moleküle sind isostrukturell zu denen in  $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$  (Realgar) <sup>[170]</sup>. Die Molekülsymmetrie  $\bar{4}2m$  ( $D_{2d}$ ) des "freien" Moleküls bleibt auch im Addukt weitgehend erhalten und wird nicht durch die Raumgruppensymmetrie vorgegeben. Die Arsen-Arsen-Abstände  $d(\text{As1-As2}) = 2.551(1)$  Å und  $d(\text{As3-As4}) = 2.577(1)$  Å sind mehr oder weniger identisch zu denen in Realgar <sup>[170]</sup> mit  $d(\text{As-As}) = \text{ave: } 2.566(6)$  Å. Dagegen sind die As-S-Abstände in  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  im Schnitt um etwa 1% länger und variieren im Bereich zwischen 2.223(2) Å und 2.287(2) Å. Folglich führt die Koordination der  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle an die Kupferhalogenid-Matrix wie in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  zu einer Verlängerung der Arsen-Schwefel-Bindungen, allerdings ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt. Eine Kontraktion der Arsen-Arsen-Bindungen wird allerdings nicht beobachtet.

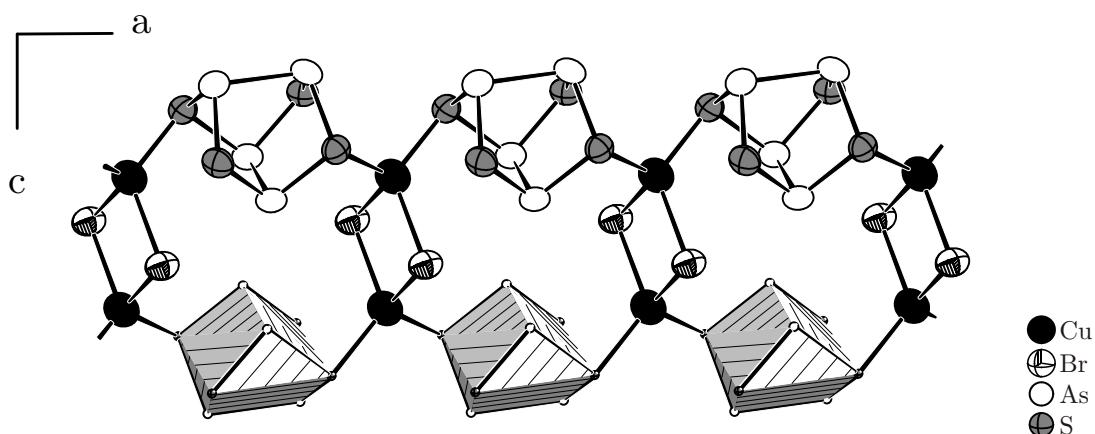
**Tabelle 6.9.:** Kristallographische Daten und Messparameter zu  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$ .

Verbindung	$\text{CuBrAs}_4\text{S}_4$
Molmasse	571.37 g mol <sup>-1</sup>
Kristallfarbe	gelborange
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr.14)
$a$ <sup>a)</sup>	6.956(1) Å
$b$	12.585(3) Å
$c$	11.043(2) Å
$\beta$	90.40(2)°
$V, Z$	966.7(3) Å <sup>3</sup> , 4
Absorptionskoeffizient	20.768 mm <sup>-1</sup>
$\rho_{\text{calc}}$	3.926 g cm <sup>-3</sup>
Diffaktometer	STOE IPDS I
Strahlung	$\text{Mo}K_{\alpha}, \lambda = 0.71073$ Å
Temperatur	293 K
$\theta$ -Bereich	2.45 – 25.57°
$hkl$ -Bereich	-8 ≤ $h$ ≤ 8 -15 ≤ $k$ ≤ 15 -13 ≤ $l$ ≤ 13
Anzahl Reflexe	13038
unabhängige Reflexe	1810
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED <sup>[34]</sup> und X-SHAPE <sup>[35]</sup>
$R_{\sigma}, R_{\text{int}}$	0.0207, 0.0322
Completeness to $\theta = 25.57^{\circ}$	99.5%
Strukturlösung	SIR92 <sup>[39]</sup>
Strukturverfeinerung	SHELXL97 <sup>[38]</sup>
Parameter	91
GooF	0.988
$R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0268, 0.0637
$R_1, wR_2$ [alle Reflexe]	0.0340, 0.0658
Restelektronendichte	1.659, -1.173 eÅ <sup>-3</sup>

<sup>a)</sup> Die Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert.

Siehe dazu die Abbildungen A6.5 und A6.6 im Anhang.

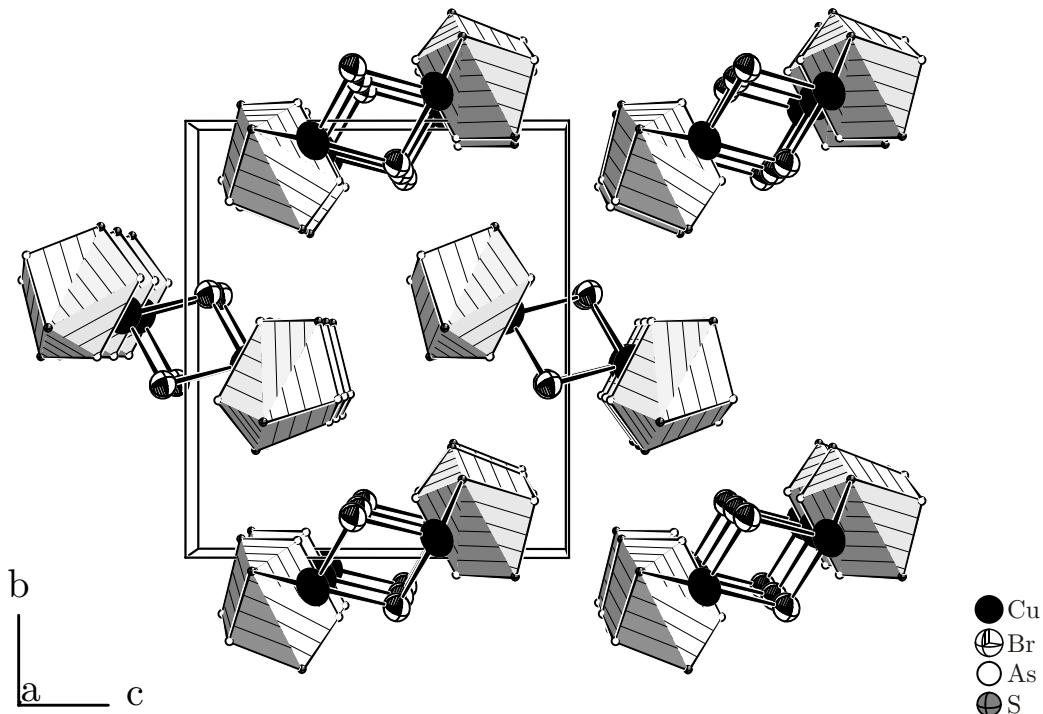
Die Kupfer(I)-bromid-Teilstruktur in  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  besteht aus nahezu quadratischen  $[\text{Cu}_2\text{Br}_2]$ -Einheiten. Darin ist der Abstand zwischen den beiden Kupferatomen mit  $d(\text{Cu1}-\text{Cu1}') = 3.765(3)$  Å sehr groß, so dass anziehende cuprophile Wechselwirkungen zwischen den  $d^{10}$ -Ionen ausgeschlossen werden können. Die  $[\text{Cu}_2\text{Br}_2]$ -Einheiten verknüpfen die  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle zu 1D unendlichen Doppelsträngen, siehe Abbildung 6.22.



**Abbildung 6.22.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$ . Quadratische  $[\text{Cu}_2\text{Br}_2]$ -Einheiten verknüpfen die  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle zu 1D unendlichen Doppelsträngen entlang  $a$ . Zur Übersichtlichkeit ist ein Teil der  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle als Polyeder dargestellt. Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Darin ist jede  $[\text{Cu}_2\text{Br}_2]$ -Einheit an vier Moleküle und umgekehrt jedes Molekül an zwei  $[\text{Cu}_2\text{Br}_2]$ -Einheiten gebunden. Die Koordination der  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle an Kupfer erfolgt ausschließlich durch Schwefelatome. Dem Kupfer kommt hierbei eine tetraedrische Koordinationssphäre zu. Diese besteht aus zwei Bromatomen einer  $[\text{Cu}_2\text{Br}_2]$ -Einheit, sowie zwei Schwefelatomen aus unterschiedlichen Molekülen. Die Tetraederwinkel um Kupfer variieren zwischen  $85.13(3)^\circ$  für  $\angle(\text{Br1}-\text{Cu1}-\text{Br1}')$  und  $122.69(5)^\circ$  für  $\angle(\text{S4}-\text{Cu1}-\text{Br1})$ . Bemerkenswert ist, dass die Kupfer-Brom-Abstände  $d(\text{Cu1}-\text{Br1}) = 2.544(1)$  Å und  $d(\text{Cu1}-\text{Br1}') = 2.568(1)$  Å deutlich länger sind als die in  $\alpha$ - oder auch  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) mit 2.43(1) Å bzw. 2.378(1) Å, vgl. Kapitel 4. Im Gegensatz dazu liegen die Kupfer-Schwefel-Abstände  $d(\text{Cu1}-\text{S1}) = 2.313(2)$  Å und  $d(\text{Cu1}-\text{S4}) = 2.312(2)$  Å im erwarteten Bereich. Die Doppelstränge in  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  verlaufen in Richtung [100] und bilden das Motiv einer verzerrten hexagonalen Stabpackung, siehe Abbildung 6.23. Darin besitzt jeder Doppelstrang vier nächste Nachbarn und zwei weitere Nachbarn in etwas größerer Entfernung.

Die kürzesten Abstände zwischen den Strängen betragen  $3.350(1)$  Å für  $\text{As}_1\cdots\text{Br}_1$ -,  $3.411(2)$  Å für  $\text{As}_2\cdots\text{S}_2$ - und  $3.491(2)$  Å für  $\text{S}_3\cdots\text{S}_4$ -Kontakte. Damit sind alle etwas kürzer als die Summe der entsprechenden van der Waals Radien [107]. Eine vollständige Liste mit den interatomaren Abständen und Bindungswinkeln für  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  befindet sich im Anhang, siehe Tabelle A6.18.



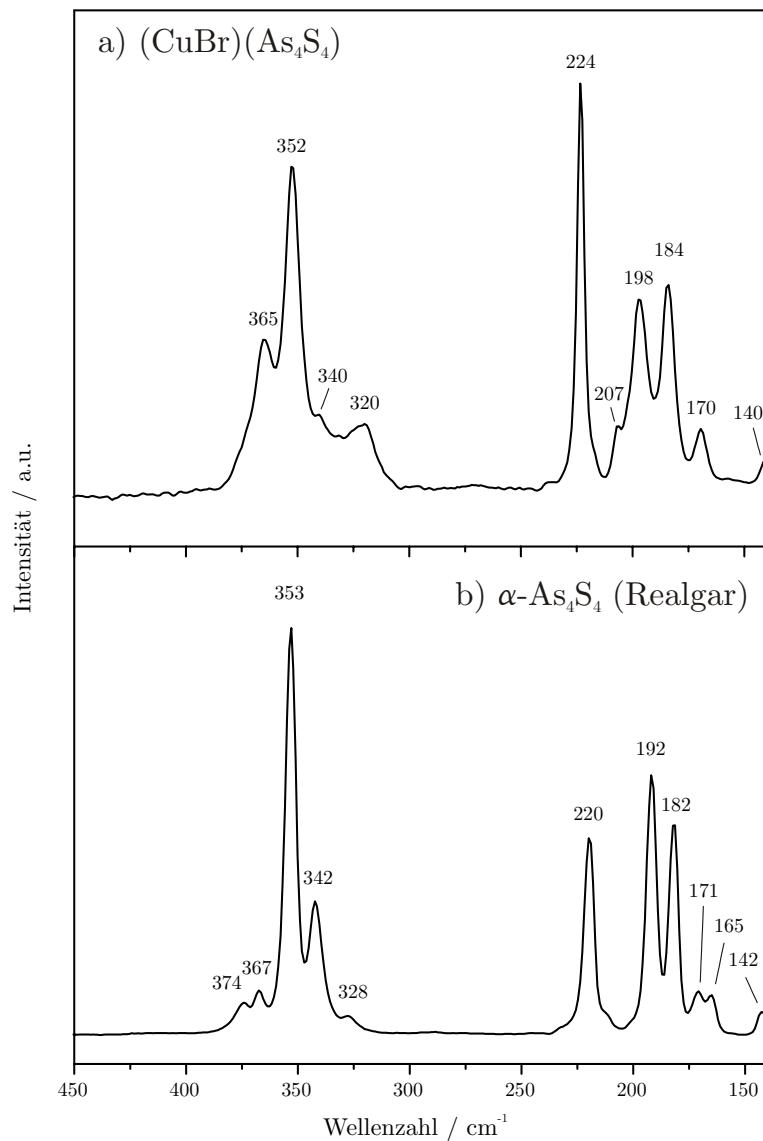
**Abbildung 6.23.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  mit Blick entlang  $a$ . Die Doppelstränge aus Abbildung 6.22 sind im Motiv einer hexagonalen Stabpackung angeordnet. Zwischen ihnen wirken lediglich van der Waals Kräfte. Zur Übersichtlichkeit sind die  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle als Polyeder dargestellt.

### 6.3.3.4 Raman-Spektroskopie

Zur näheren Analyse der Bindungsverhältnisse in  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  wurde ein Raman-Spektrum aufgenommen, siehe Abbildung 6.24. Dieses wird dominiert von den Valenzschwingungen ( $> 320 \text{ cm}^{-1}$ ) und Deformationsschwingungen ( $< 230 \text{ cm}^{-1}$ ) der Arsensulfide. In Tabelle 6.10 sind die gemessenen Raman-Frequenzen und deren relative Intensitäten aufgelistet. Zum Vergleich dient das Spektrum von  $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$  (Realgar).<sup>[191-192]</sup> Durch Analogieschluss können die beiden Banden bei  $198 \text{ cm}^{-1}$  und  $184 \text{ cm}^{-1}$  den As-As-Valenzschwingungen zugeordnet werden, wobei die höhere als symmetrische und die niedrigere als asymmetrische As-As-Valenzschwingung zu interpretieren ist. Somit sind beide im Vergleich zu  $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$  <sup>[191-192]</sup> minimal zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dieses Ergebnis passt auch zu den kristallographischen Daten, wonach die Arsen-Arsen-Abstände in beiden Verbindungen nahezu identisch sind. Dagegen sind die Arsen-Schwefel-Abstände in  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  durchschnittlich um etwa 1% länger als in Realgar <sup>[170]</sup>. Dementsprechend könnte man erwarten, dass die As-S-Valenzschwingungen zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind. In der Realität tritt diese Rotverschiebung jedoch nicht auf. Wie die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie also zeigen, werden die Bindungsverhältnisse in den  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekülen kaum durch die Koordination an die  $[\text{Cu}_2\text{Br}_2]$ -Einheiten beeinflusst.

**Tabelle 6.10.:** Raman-Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) für  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  und  $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$  (Realgar) <sup>[191]</sup>.

Nr.	$(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$	$\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$	$\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ nach <sup>[191]</sup>	Zuordnung nach <sup>[191]</sup>
1	140 (vw)	142 (vw)	144 (m)	$\delta(\text{As-S-As})$
2		165 (vw)	157 (m)	$\delta(\text{As-S-As})$
3	170 (w)	171 (vw)	173 (m)	$\delta(\text{As-S-As})$
4	184 (m)	182 (m)	184 (vs)	$\nu_{\text{asym}}(\text{As-As})$
5	198 (m)	192 (s)	193 (vs)	$\nu_{\text{sym}}(\text{As-As})$
6	207 (w)			$\delta(\text{As-S-As})$
7	224 (vs)	220 (m)	222 (vs)	$\delta(\text{As-S-As})$
8	320 (w)	328 (vw)	330 (mw)	$\nu(\text{As-S})$
9	340 (w)	342 (w)	344 (s)	$\nu(\text{As-S})$
10	352 (vs)	353 (vs)	355 (vs)	$\nu(\text{As-S})$
11	365 (m)	367 (vw)	370 (ms)	$\nu(\text{As-S})$
12		374 (vw)	376 (mw)	$\nu(\text{As-S})$



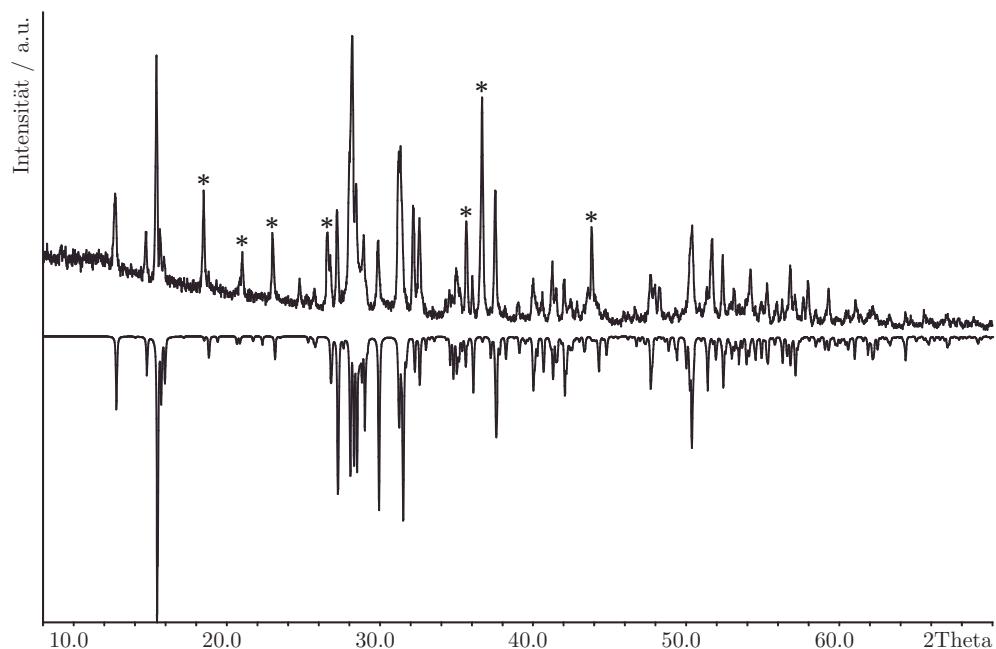
**Abbildung 6.24.:** Raman-Spektren von a)  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  und b)  $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$  (Realgar).<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Das im Rahmen dieser Arbeit aufgenommene Spektrum von  $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$  stimmt sehr gut mit der Literatur überein.<sup>[191-192]</sup>

### 6.3.4 Das Addukt ( $\text{CuBr}(\text{As}_4\text{Se}_4)$ )

#### 6.3.4.1 Darstellung

Die Synthese von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{Se}_4)$  gelang aus den Edukten Kupfer(I)-bromid, Arsen und Selen. Diese wurden im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 4 : 4 in einer evakuierten Quarzampulle auf 250 °C erhitzt und 8 Wochen bei derselben Temperatur getempert. Nach dem Abkühlen befanden sich in der Ampulle dunkelrote, plättchenförmige Kristalle von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{Se}_4)$  auf einem grauschwarzen Schmelzregulus. Die pulverdiffraktometrische Untersuchung zeigt, dass neben dem gewünschten Produkt noch mindestens eine weitere, bisher noch nicht identifizierte Phase entstanden ist, siehe Abbildung 6.25.



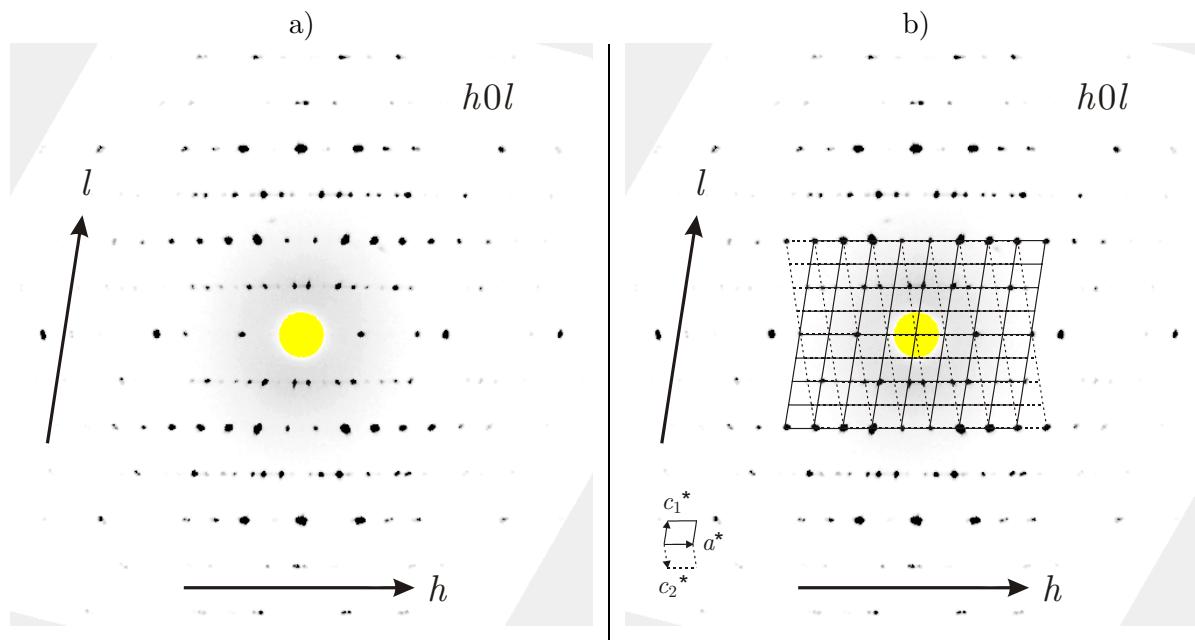
**Abbildung 6.25.:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{Se}_4)$  (positive Intensität) im Vergleich zu einem theoretisch berechneten Diffraktogramm (negative Intensität). Mit „\*“ markierte Reflexe stammen von mindestens einer weiteren, bisher noch nicht identifizierten Phase.

### 6.3.4.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{Se}_4)$  wurde durch Röntgenstrukturanalyse an einem partiell-meroedrisch verzwillingten Einkristall bestimmt. Bedingt durch die Verzwilligung lassen sich nur etwa 64% der Reflexe mit einer monoklin *P*-zentrierten Zelle indizieren. Zur Indizierung aller Reflexe wird eine zweite monokline Zelle mit identischen Gitterkonstanten, jedoch abweichender Orientierung benötigt. Die beiden Zwillingsindividuen sind über das folgende Zwillingsgesetz miteinander verknüpft:

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0.233 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Die partiell-meroedrische Verzwilligung lässt sich auch am Beugungsbild erkennen. In Abbildung 6.26 ist die Überlappung der reziproken Gitter beider Individuen in der  $h0l$ -Schicht dargestellt. Dabei ergeben sich drei Sorten von Reflexen, nämlich nicht überlappende, partiell überlappende und vollständig überlappende Reflexe.

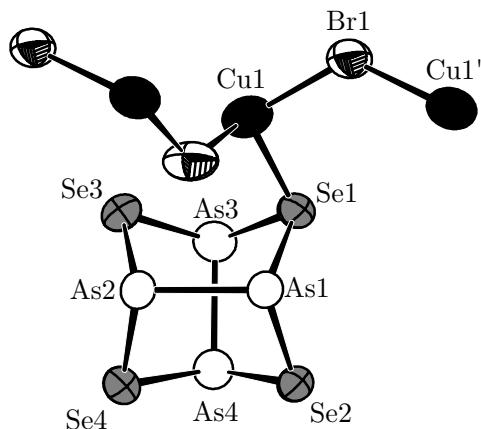


**Abbildung 6.26.:** Schichten im reziproken Raum aus der Messung von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{Se}_4)$ . Dargestellt ist jeweils die  $h0l$ -Schicht: a) ohne und b) mit den Elementarzellen der beiden Zwillingsindividuen. Durchgezogene Linien gehören zum stärkeren 1. Individuum, gestrichelte Linien zum schwächeren 2. Individuum.

Die Integration wird zunächst ohne Berücksichtigung der Verzwilligung durchgeführt. Dabei wird eine Reflexliste im hklf4-Format erhalten, die alle Reflexe des stärkeren 1. Individuums enthält. Dazu gehören solche, die ausschließlich vom 1. Individuum stammen, aber auch überlappende Reflexe, deren Intensitäten zum Teil stark verfälscht sind. Die Strukturlösung mit direkten Methoden gelingt dennoch ohne größere Probleme und bereits nach wenigen Verfeinerungszyklen ergibt sich ein vollständiges und sinnvolles Strukturmodell, bestehend aus je einer Kupfer- und Bromlage, sowie vier Arsen- und vier Selenlagen. Allerdings konvergiert die Verfeinerung aufgrund der nicht berücksichtigten Verzwilligung, sowie fehlender Absorptionskorrektur bei eher unbefriedigenden Gütefaktoren von  $R_1 = 0.0953$  und  $wR_2 = 0.2569$ , siehe Tabelle 6.11. Bessere  $R$ -Werte werden erst nach Berücksichtigung der Verzwilligung erhalten. Hierzu wird mit dem Programm *MakeHKL5* [37] unter Verwendung der Zwillingsmatrix und mit Hilfe der sogenannten "overlap discriminator function" (kurz: *df*) eine Reflexdatei im hklf5-Format erstellt. Dabei werden zunächst alle Reflexe der ursprünglichen hklf4-Datei mit der Zwillingsmatrix multipliziert. Sodann erfolgt eine Analyse der "neuen" *hkl*-Indices. Sind diese ganzzahlig, handelt es sich um vollständig überlappende Reflexe, die verdoppelt und mit der Batch Nr. -2 ausgestattet werden. Weichen die *hkl*-Indices von ganzen Zahlen ab, so handelt es sich entweder um nicht überlappende oder um partiell überlappende Reflexe. Um zu entscheiden welche dieser beiden Möglichkeiten tatsächlich auf einen Reflex zutrifft, benötigt das Programm weitere Informationen. An dieser Stelle kommt die *df* (overlap discriminator function) ins Spiel. Durch Angabe der Grenzwerte  $r1$  und  $r2$  werden alle Reflexe für die gilt  $r1 < df < r2$  verworfen (omitted). Dabei können die Werte  $r1$  bzw.  $r2$  als Abweichung von der Ganzzahligkeit der *hkl*-Indices interpretiert werden. In diesem konkreten Fall wird  $r1 = 0.09 < df < r2 = 0.21$  gewählt. Dadurch werden 3606 partiell überlappende Reflexe verworfen. Die resultierende hklf5-Datei enthält 10111 Reflexe, von denen 7834 ausschließlich vom 1. Individuum stammen (Batch Nr. 1) und 2277 überlappende Reflexe, die von beiden Individuen stammen (Batch Nr. 1 bzw. -2). Unter Verwendung dieser noch nicht absorptionskorrigierten hklf5-Datei verbessern sich die Gütefaktoren auf  $R_1 = 0.0778$  und  $wR_2 = 0.1980$ . Für die Absorptionskorrektur wird zunächst mit Hilfe der Integrationssoftware eine Reflexliste im hklf4-Format erstellt, die ausschließlich Reflexe des stärkeren 1. Individuums enthält. Dabei werden alle überlappenden Reflexe, deren Intensitäten durch das schwächere 2. Individuum verfälscht werden, verworfen. Die Reflexliste eignet sich deshalb hervorragend zur Optimierung der Kristallflächen mit dem Programm *X-SHAPE* [35], das anhand von symmetriäquivalenten Reflexen arbeitet. Im Anschluss daran wird mit Hilfe der optimierten Kristallflächen eine numerische Absorptionskorrektur für alle Reflexe (auch überlappende) durchgeführt. Die so erhaltene absorptionskorrigierte hklf4-Datei dient wiederum als Ausgangspunkt um mit

*MakeHKLF5* [37] eine Reflexliste für die Strukturverfeinerung zu erstellen. Nachdem das "merging" von symmetrieequivalenten Reflexen einer hklf5-Datei in *SHELXL97* [38, 193] nicht möglich ist, muss das "merging" bereits vorab mit Hilfe des Programms *MERGEHKLF5* [194] erfolgen. Die finale Reflexliste für die Zwillingsverfeinerung enthält 1441 unabhängige Reflexe, von denen 1113 ausschließlich vom 1. Individuum stammen (Batch Nr. 1), sowie 328 überlappende Reflexe, die von beiden Individuen stammen (Batch Nr. 1 bzw. -2). Durch die Absorptionskorrektur verbessern sich die Gütefaktoren drastisch auf  $R_1 = 0.0456$  und  $wR_2 = 0.0757$  (für alle Reflexe). Der Zwillingsanteil des schwächeren Individuums wird auf 0.303(4) verfeinert. In Tabelle 6.11 werden die Ergebnisse für die verschiedenen Stufen der Verfeinerung zusammengefasst. Die Atomlagen und anisotropen Auslenkungsparameter des finalen Strukturmodells können den Tabellen A6.19 und A6.20 im Anhang entnommen werden.

$(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{Se}_4)$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $a = 11.401(2)$  Å,  $b = 6.651(1)$  Å,  $c = 13.986(2)$  Å,  $\beta = 98.22(1)^\circ$ ,  $V = 1049.6(3)$  Å<sup>3</sup> und  $Z = 4$ . Es handelt sich um ein Addukt aus neutralen, käfigartigen  $\text{As}_4\text{Se}_4$ -Molekülen und 1D unendlichen Ketten von Kupfer(I)-bromid, siehe Abbildung 6.27.



**Abbildung 6.27.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{Se}_4)$ .  $\text{As}_4\text{Se}_4$ -Moleküle koordinieren an  ${}^1_{\infty}[\text{CuBr}]$ -Ketten. Ellipsoide sind mit 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å:  $d(\text{Cu1-Br1}) = 2.504(2)$ ,  $d(\text{Cu1-Br1}') = 2.505(2)$ ,  $d(\text{Cu1-Se1}) = 2.427(2)$ ,  $d(\text{As1-As2}) = 2.568(1)$ ,  $d(\text{As3-As4}) = 2.564(2)$ ,  $d(\text{As1-Se1}) = 2.406(2)$ ,  $d(\text{As1-Se2}) = 2.409(2)$ ,  $d(\text{As2-Se3}) = 2.411(2)$ ,  $d(\text{As2-Se4}) = 2.415(2)$ ,  $d(\text{As3-Se1}) = 2.423(1)$ ,  $d(\text{As3-Se3}) = 2.369(1)$ ,  $d(\text{As4-Se2}) = 2.433(1)$  und  $d(\text{As4-Se4}) = 2.374(1)$ . Winkel in °:  $\angle(\text{Cu1-Br1-Cu1}') = 128.81(4)$ ,  $\angle(\text{Br1-Cu1-Br1}') = 104.77(5)$ .  $V(\text{As}_4\text{Se}_4) = 17.73(2)$  Å<sup>3</sup>.

**Tabelle 6.11.:** Kristallographische Daten und Messparameter zu  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{Se}_4)$ .

Verbindung	CuBrAs <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>		
Molmasse	758.97 g mol <sup>-1</sup>		
Kristallfarbe	dunkelrot		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr.14)		
$a$	11.401(2) Å		
$b$	6.651(1) Å		
$c$	13.986(2) Å		
$\beta$	98.22(1)°		
$V, Z$	1049.6(3) Å <sup>3</sup> , 4		
Absorptionskoeffizient	32.203 mm <sup>-1</sup>		
$\rho_{\text{calc}}$	4.803 g cm <sup>-3</sup>		
Diffraktometer	STOE IPDS I		
Strahlung, Temperatur	MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$ Å, 293 K		
$\theta$ -Bereich	1.80 – 25.56°		
$hkl$ -Bereich	-13 ≤ $h$ ≤ 13 -8 ≤ $k$ ≤ 8 -16 ≤ $l$ ≤ 16		
Verzwilligung berücksichtigt	nein (.hklf4)	ja (.hklf5)	ja (.hklf5)
Absorptionskorrektur	nein	nein	ja, numerisch X-RED <sup>[34]</sup> & X-SHAPE <sup>[35]</sup>
Anzahl Reflexe (merged)	13523 (1935)	10111 (1441)	10111 (1441)
nur 1. Individuum (merged)	-	7834 (1113)	7834 (1113)
überlappende Reflexe (merged)	-	2277 (328)	2277 (328)
$R_{\sigma}, R_{\text{int}}$	0.0652, 0.1604	0.0592, -	0.0358, -
Completeness to $\theta = 25.56^\circ$	98.4%	73.3%	73.3%
Strukturlösung		SIR2004 <sup>[41]</sup>	
Strukturverfeinerung		SHELXL97 <sup>[38]</sup>	
Parameter	91	92	92
GooF	1.053	1.027	0.959
Zwillingsanteil (BASF)	-	0.288(9)	0.303(4)
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0953, 0.2474	0.0778, 0.1900	0.0330, 0.0721
$R_1, wR_2$ [alle Reflexe]	0.1057, 0.2569	0.0891, 0.1980	0.0456, 0.0757
Restelektronendichte	6.920, -2.782 eÅ <sup>-3</sup>	2.693, -2.250 eÅ <sup>-3</sup>	1.174, -0.998 eÅ <sup>-3</sup>

Die Käfige sind isostrukturell zu denen in binärem  $\text{As}_4\text{Se}_4$  [186]. Die Molekülsymmetrie ist annähernd  $\bar{4}2m$  ( $D_{2d}$ ) und wird nicht durch die Raumgruppensymmetrie vorgegeben. Im Rahmen des Fehlers sind die Arsen-Arsen-Abstände  $d(\text{As1-As2}) = 2.568(1)$  Å und  $d(\text{As3-As4}) = 2.564(2)$  Å die gleichen wie im "freien" Molekül [186]. Im Gegensatz dazu sind die Arsen-Selen-Abstände um bis zu 2.6% länger und liegen im Bereich zwischen 2.369(1) Å und 2.433(1) Å. Auch das Volumen der  $\text{As}_4\text{Se}_4$ -Moleküle nimmt im Vergleich zur binären Verbindung um etwa 2.5% auf 17.73(2) Å<sup>3</sup> zu. Dabei bleiben die Bindungswinkel nahezu unverändert, die größte Abweichung (-1.9°) tritt beim Winkel  $\angle(\text{Se3-As2-Se4})$  auf. Die Koordination der Käfige an die  $_{\infty}^1[\text{CuBr}]$ -Ketten erfolgt ausschließlich durch Selenatome und resultiert in einer tetraedrischen Koordinationssphäre für Kupfer. Diese besteht aus zwei Bromatomen der gleichen Kette, sowie zwei Selenatomen aus unterschiedlichen Molekülen. Weiterhin fällt auf, dass pro Käfig immer nur zwei Chalkogenatome an der Koordination beteiligt sind. Mit Ausnahme des Winkels  $\angle(\text{Se1-Cu1-Se2}) = 130.22(7)$ ° liegen die Bindungswinkel um Cu1 relativ nahe am idealen Tetraederwinkel. Die Kupfer-Selen-Abstände  $d(\text{Cu1-Se1}) = 2.427(2)$  Å und  $d(\text{Cu1-Se2}) = 2.432(2)$  Å sind vergleichbar mit denen in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$ , vgl. Kapitel 6.3.2. Innerhalb einer  $_{\infty}^1[\text{CuBr}]$ -Kette betragen die Kupfer-Brom-Abstände  $d(\text{Cu-Br1}) = 2.504(2)$  Å und  $d(\text{Cu-Br1'}) = 2.505(2)$  Å. Sehr ähnliche Kupfer(I)-bromid-Teilstrukturen liegen auch in den Addukten  $(\text{CuBr})\text{Se}_2$  [125],  $(\text{CuBr})\text{Te}_2$  [126],  $(\text{CuBr})\text{STe}$  [128],  $(\text{CuBr})\text{SeTe}$  [129] und  $(\text{CuBr})\text{Se}_3$  [131] vor, siehe Abbildung 6.28.

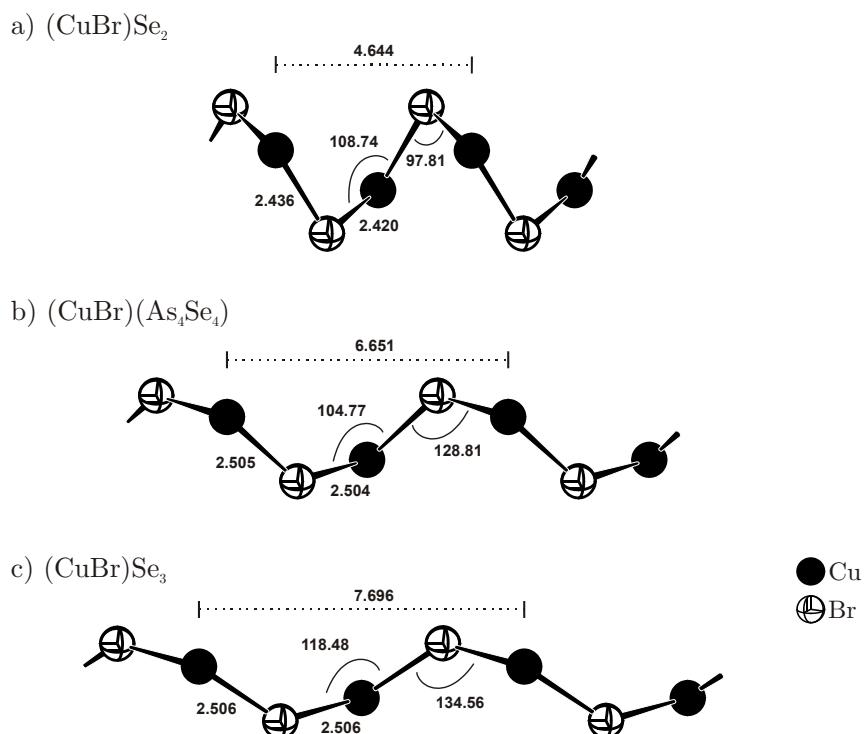
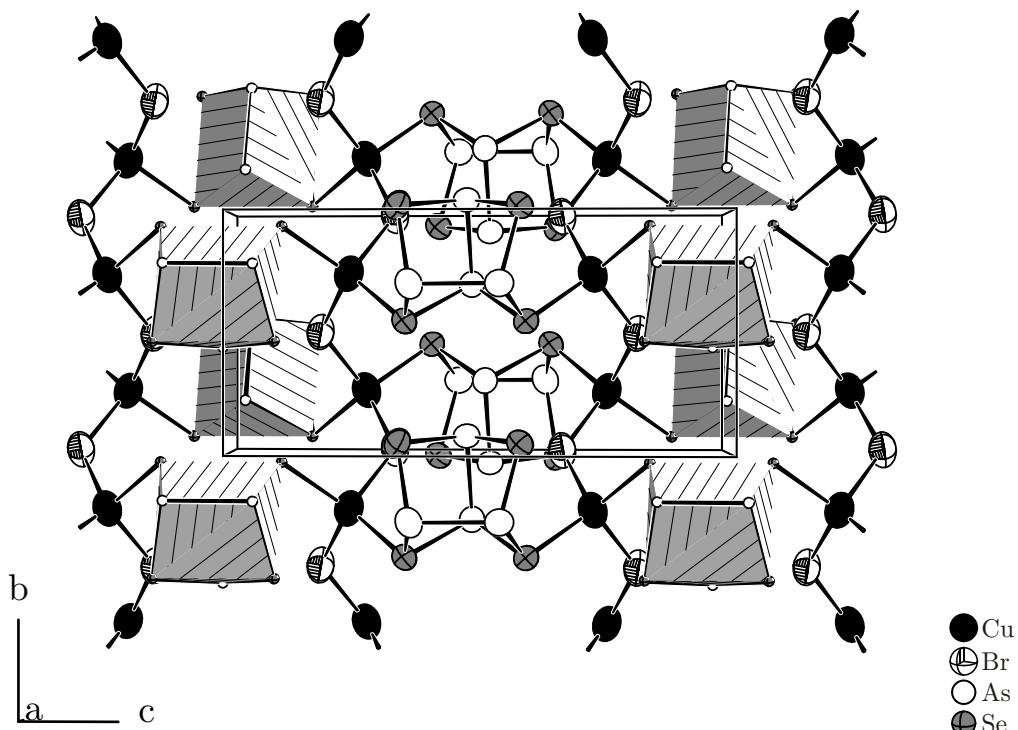


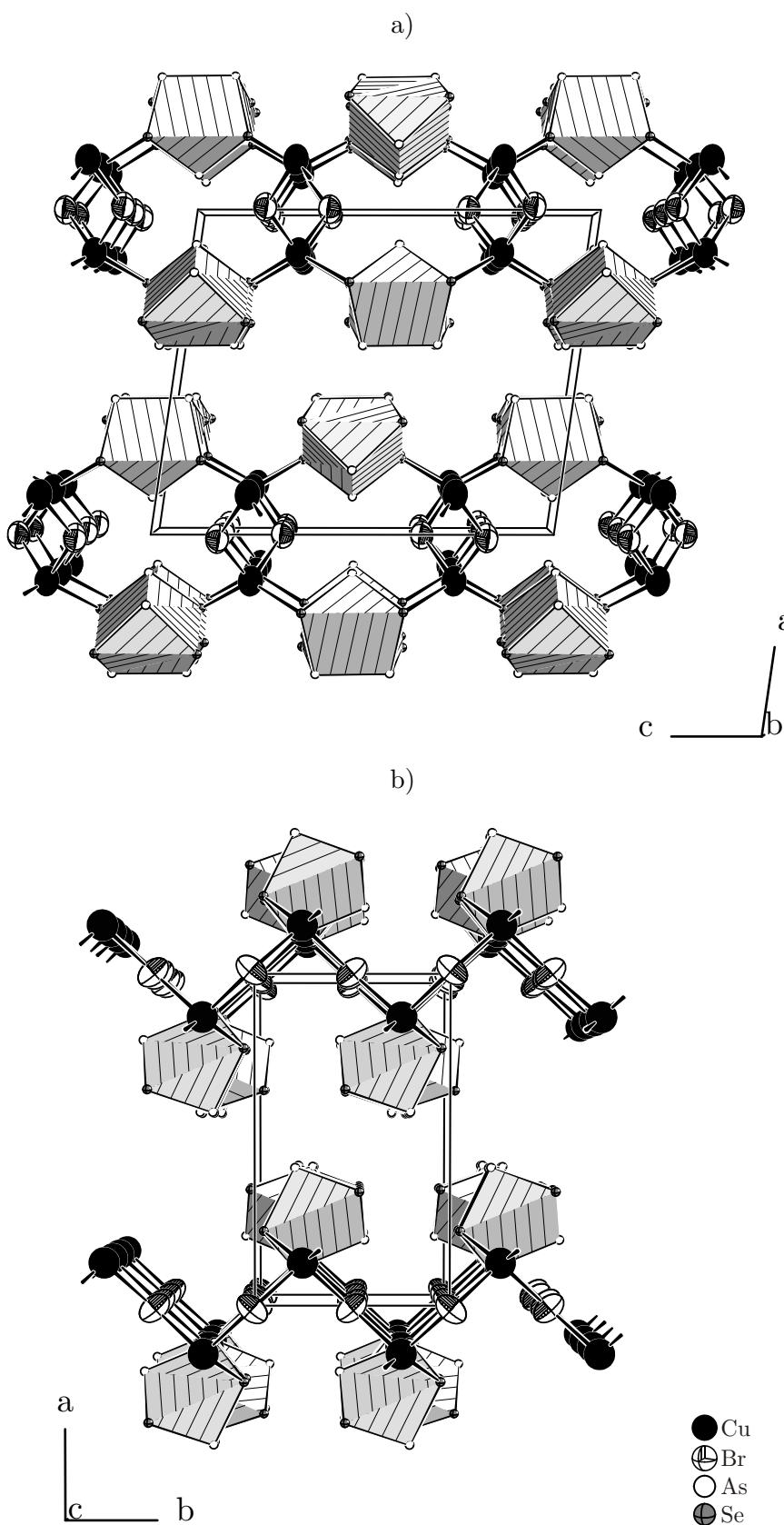
Abbildung 6.28.:  $_{\infty}^1[\text{CuBr}]$ -Ketten in a)  $(\text{CuBr})\text{Se}_2$  [125], b)  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{Se}_4)$  und c)  $(\text{CuBr})\text{Se}_3$  [131].

Bemerkenswert ist die große strukturelle Flexibilität der Ketten, die sich scheinbar nach Belieben "Dehnen" oder "Stauchen" lassen. Ein Maß hierfür ist der jeweilige Abstand zum übernächsten Kupferatom ( $\hat{=}$  einer Translationsperiode), der von  $4.644(1)$  Å in  $(\text{CuBr})\text{Se}_2$  [125] über  $6.651(2)$  Å in  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{Se}_4)$ , bis hin zu  $7.696(6)$  Å in  $(\text{CuBr})\text{Se}_3$  [131] variiert. In  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{Se}_4)$  werden die  $\text{As}_4\text{Se}_4$ -Moleküle durch die  $^1_{\infty}[\text{CuBr}]$ -Ketten zu Schichten verknüpft, siehe Abbildung 6.29.



**Abbildung 6.29.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{Se}_4)$ .  $^1_{\infty}[\text{CuBr}]$ -Ketten verknüpfen die  $\text{As}_4\text{Se}_4$ -Moleküle zu Schichten, die parallel zur (100)-Ebene verlaufen. Zur Übersichtlichkeit ist ein Teil der  $\text{As}_4\text{Se}_4$ -Moleküle als Polyeder dargestellt. Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Diese verlaufen parallel zur (100)-Ebene und sind gemäß der Stapelfolge AA in  $a$ -Richtung gestapelt, siehe Abbildung 6.30. Die kürzesten Abstände zwischen den Schichten betragen  $3.459(7)$  Å für  $\text{As}_4\cdots\text{As}_4$ -,  $3.421(7)$  Å für  $\text{As}_3\cdots\text{Se}_4$ - und  $3.461(9)$  Å für  $\text{As}_4\cdots\text{Se}_4$ -Kontakte. Damit sind sie deutlich kürzer als die Summe der entsprechenden van der Waals Radien [107]. Eine vollständige Liste mit den interatomaren Abständen und Bindungswinkeln für  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{Se}_4)$  befindet sich im Anhang, siehe Tabelle A6.21.

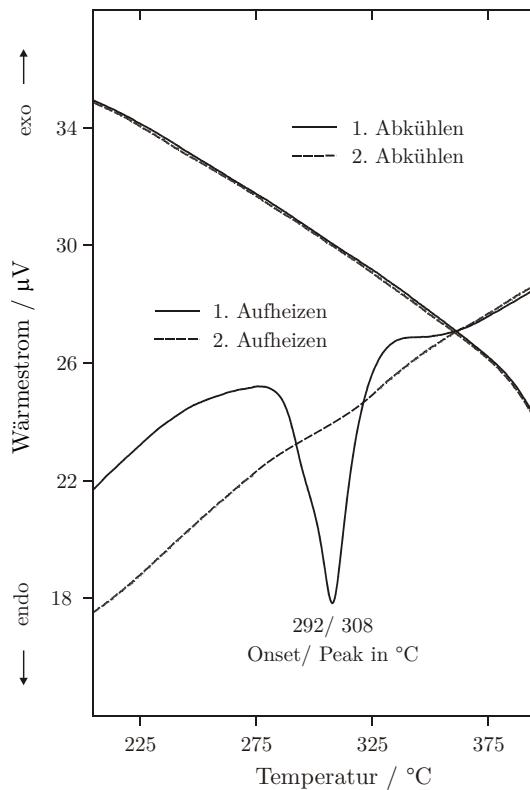


**Abbildung 6.30.:** Ausschnitte aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{Se}_4)$  mit Blick entlang a) [010] und b) [001]. Die Stapelung der Schichten erfolgt in *a*-Richtung gemäß der Stapelfolge AA. Zwischen ihnen wirken lediglich van der Waals Kräfte. Zur Übersichtlichkeit sind die  $\text{As}_4\text{Se}_4$ -Moleküle als Polyeder dargestellt.

## 6.3.5 Das Addukt $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$

### 6.3.5.1 Darstellung

Zur Darstellung von  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$  wurden die Edukte Kupfer(I)-bromid, Arsen und Selen im Verhältnis 3:4:4 in einer evakuierten Quarzampulle auf 290 °C erhitzt und 6 Wochen bei derselben Temperatur getempert. Die Verbindung kristallisiert in Form von dunkelroten, plättchenförmigen Kristallen, die an Luft über mehrere Wochen stabil sind. Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens wurde eine DTA-Messung durchgeführt, siehe Abbildung 6.31. Die 1. Aufheizkurve zeigt einen endothermen Effekt bei 292 °C (Onset Temp.), der dem Zersetzungspunkt von  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$  entspricht. Die 1. Abkühlkurve zeigt hingegen keine thermischen Effekte. Gleiches gilt auch für die 2. Aufheiz- bzw. Abkühlkurve. Von den Zersetzungprodukten wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Allerdings waren darin keinerlei Reflexe zu beobachten, was die Bildung röntgenamorpher Gläser vermuten lässt.

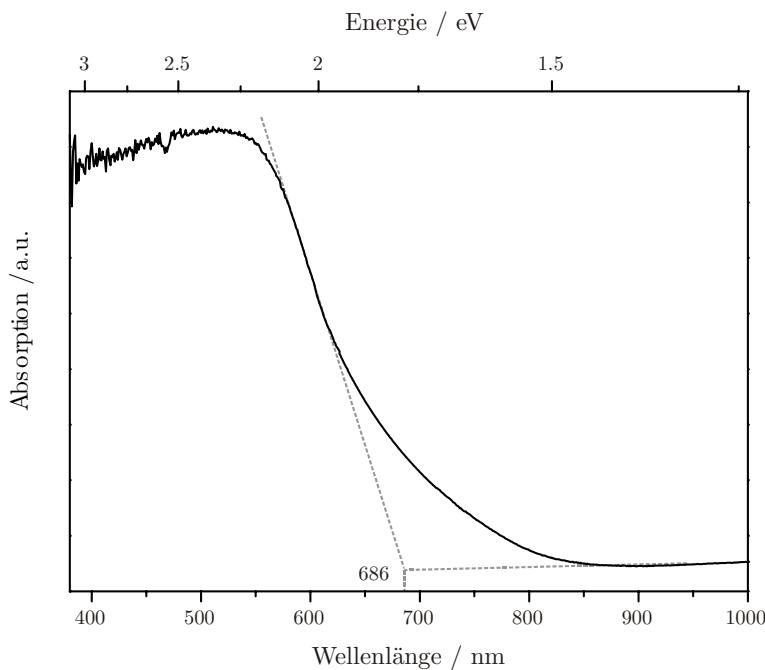


**Abbildung 6.31.:** Ausschnitt aus der DTA-Messung einer Probe von  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$ .

Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen ab einer Temperatur von 292 °C.

### 6.3.5.2 UV/VIS-Spektroskopie

Dunkelrotes  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$  absorbiert Licht im sichtbaren Bereich, siehe Abbildung 6.32. Die Absorptionskante liegt bei 686 nm, was einer optischen Bandlücke von 1.81 eV entspricht. Demnach handelt es sich um einen optischen Halbleiter.



**Abbildung 6.32.:** Festkörper-UV/VIS-Absorptionsspektrum von  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$ .

Die Absorptionskante liegt bei 686 nm (1.81 eV).

### 6.3.5.3 Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$  wurde durch Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall bestimmt. Alle Reflexe lassen sich mit einer monoklin *C*-zentrierten Zelle indizieren. Die Gitterparameter sind  $a = 13.111(4)$  Å,  $b = 14.727(3)$  Å,  $c = 7.392(2)$  Å und  $\beta = 103.89(3)^\circ$ . Neben der Auslöschungsbedingung für die *C*-Zentrierung ist auch die für  $c \perp b$  erfüllt, sodass *C2/c* (Nr. 15) und *Cc* (Nr. 9) als mögliche Raumgruppen in Frage kommen. Das  $|\mathbf{E}^2 - 1|$ -Kriterium liegt mit 0.938 relativ nahe am Erwartungswert für zentrosymmetrische Strukturen (0.968). Deshalb wird die Strukturlösung zunächst in der höher- und zentrosymmetrischen Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15) durchgeführt. Die Strukturlösung mit direkten Methoden gelingt und man erhält ein vollständiges Strukturmodell in dem lediglich einige Atomsorten vertauscht sind, was jedoch aufgrund der nahezu identischen Elektronenzahlen für Arsen,

Selen und Brom nicht allzu sehr überrascht. Nach richtiger Zuordnung der Atome besteht das Strukturmodell aus je zwei Kupfer- und Bromlagen, sowie je vier Arsen- und Selenlagen. Die anschließende Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern führt zu akzeptablen Gütefaktoren von  $R_1 = 0.0525$  und  $wR_2 = 0.1118$  für alle Reflexe. Allerdings beobachtet man für eine der beiden Kupferlagen (Cu1, Lage 4e) außergewöhnlich große, zigarrenförmige Ellipsoide, während sie für alle anderen Atome im normalen Bereich liegen, siehe Abbildung 6.33. Die Differenzfourierkarte zeigt außerdem, dass um Cu1 zwei relativ starke Restelektronendichtepeaks mit jeweils  $+5.56 \text{ eÅ}^{-3}$  verbleiben. Diese sind über die kristallographische  $C_2$ -Achse miteinander verknüpft und nur etwa  $1 \text{ Å}$  voneinander entfernt. Gleichzeitig befindet sich das negative Maximum der Elektronendichte mit  $-5.31 \text{ eÅ}^{-3}$  direkt auf der Cu1-Lage. Das Kupferatom besitzt somit die Tendenz aufzusplitten. Eine sehr ähnliche Fehlordnung tritt auch in den Verbindungen  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Q}_4)_2$  mit  $Q = \text{S}, \text{Se}$  auf, vgl. Kapitel 6.3.1 bzw. 6.3.2. Zur Behandlung der Fehlordnung kommen daher die gleichen Möglichkeiten in Betracht.

### Symmetrieabbau

Zunächst wird der Symmetrieabbau in die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe  $Cc$  (Nr. 9) versucht. Obwohl nun alle Atome auf einer allgemeinen Lage 4a sitzen, bleibt die Fehlordnung weiterhin bestehen. Die Gütefaktoren verbessern sich zwar leicht auf  $R_1 = 0.0487$  und  $wR_2 = 0.0853$  für alle Reflexe, allerdings bei verdoppelter Parameterzahl. Zusätzlich müssen bei der Verfeinerung in  $Cc$  (Nr. 9) die durch den Symmetrieabbau fehlenden Symmetrieelemente ( $\bar{1}$  bzw. 2) als mögliche Zwillingselemente berücksichtigt werden. Die entsprechenden Zwillingsanteile (BASF) werden jeweils auf 50% verfeinert, was die Lösung in der Raumgruppe  $Cc$  (Nr. 9) äußerst zweifelhaft erscheinen lässt. Darüber hinaus treten sehr starke Korrelationen auf ( $K > 0.9$ ), die ebenfalls auf eine höhere tatsächliche Symmetrie hinweisen. Damit lässt sich festhalten, dass der Symmetrieabbau nach  $Cc$  (Nr. 9) nicht zum Erfolg führt. Das gleiche gilt auch für die anderen getesteten Raumgruppen  $C2/m$  (Nr. 12),  $Cm$  (Nr. 8),  $C2$  (Nr. 4) oder  $P1$  (Nr. 1), in denen die Fehlordnung ebenfalls bestehen bleibt. So gesehen, erscheint das anfangs beschriebene Strukturmodell in  $C2/c$  (Nr. 15) am sinnvollsten und wird im Folgenden durch die Einführung eines Splitatom-Modells weiter verbessert. Alternativ lässt sich die Fehlordnung auch mit Hilfe anharmonischer Auslenkungsparameter beschreiben.

Splitatom-Modell

Tabelle 6.12 zeigt die Lageparameter für Cu1 vor und nach der Einführung des Splitatom-Modells. Das "neue" Cu1 befindet sich nun nicht mehr auf der speziellen Lage  $4e$  (Punktsymmetrie 2), sondern auf einer allgemeinen Lage  $8f$ . Im Strukturbild ergeben sich dadurch zwei symmetriäquivalente Kupferatome Cu1 und Cu1', die über die zweizählige Achse miteinander verknüpft sind und einen sehr geringen Abstand von  $0.887(4)$  Å zueinander aufweisen, siehe Abbildung 6.33. Der Besetzungsfaktor für Cu1 wird durch die  $C_2$ -Achse vorgegeben und muss zwangsläufig 0.5 betragen. Mit der Einführung des Splitatom-Modells verbessern sich die Gütefaktoren erheblich auf  $R_1 = 0.0356$  und  $wR_2 = 0.0573$  (für alle Reflexe) und auch die Restelektronendichte beträgt nur noch  $+1.11$  eÅ<sup>-3</sup> bzw.  $-0.88$  eÅ<sup>-3</sup>, siehe Tabelle 6.13. Dies zeigt, dass Kupfer auch in  $(CuBr)_3(As_4Se_4)$  eine tetraedrische Koordination gegenüber einer trigonal-planaren Koordination bevorzugt. Die Abstände zu den umgebenden Atomen sind der Tabelle 6.14 zu entnehmen.

**Tabelle 6.12.:** Lageparameter für Cu1 in  $(CuBr)_3(As_4Se_4)$  vor und nach Einführung des Splitatom-Modells.

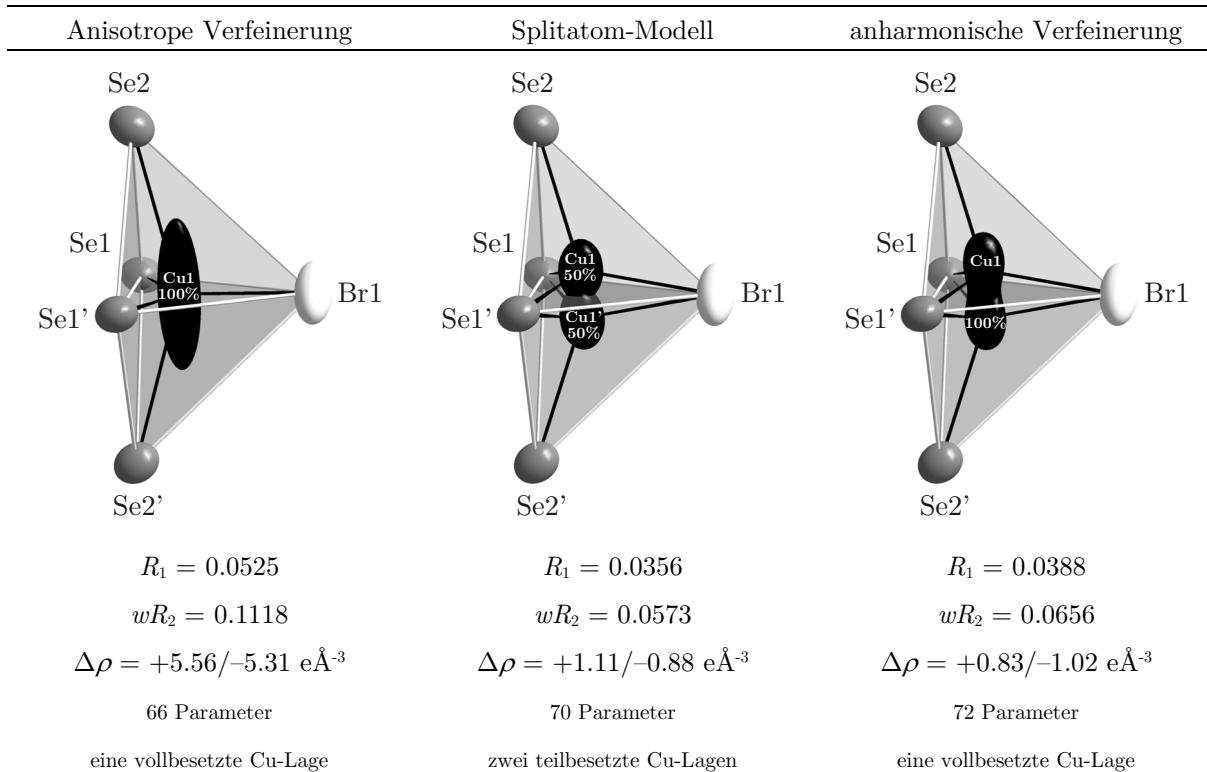
The diagram illustrates the transition from a single Cu1 atom at the  $4e$  site to two split Cu1 and Cu1' atoms at the  $8f$  site. The top part shows a single table for the  $4e$  site with parameters:  $x = 0.2755(2)$ ,  $y = 1/4$ , and  $z = 0$ . Two arrows point downwards to two separate tables for the  $8f$  sites. The left table for Cu1:8f has parameters:  $x = 0.0291(2)$ ,  $y = 0.2756(1)$ , and  $z = 0.2955(2)$ . The right table for Cu1':8f has parameters:  $x = -0.0291(2)$ ,  $y = 0.2756(1)$ , and  $z = 0.2045(2)$ . The text "Symmetriäquivalente Lagen" and "Symmetriecode ' :  $-x, y, -z+1/2$ " is centered below the tables.

Cu1:4e
.2.
0
0.2755(2)
1/4

Cu1:8f
1
sof. 0.5
0.0291(2)
0.2756(1)
0.2955(2)

Cu1':8f
1
sof. 0.5
-0.0291(2)
0.2756(1)
0.2045(2)

Symmetriäquivalente Lagen  
Symmetriecode ' :  $-x, y, -z+1/2$



**Abbildung 6.33.:** Koordination der fehlgeordneten Kupferatome in  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$  vor und nach Einführung eines Splitatom-Modells, sowie nach Verfeinerung mit anharmonischen Auslenkungsparametern. Ellipsoide entsprechen 85% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Abstände zu benachbarten Atomen sind Tabelle 6.14 zu entnehmen.

**Tabelle 6.14.:** Abstände (in Å) zu Kupferatomen in  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$  mit / ohne Splitatom-Modell.

ohne Splitatom-Modell		Splitatom-Modell			
Cu1 –Br1	2.391(3)	Cu1 –Br1	2.430(2)	Cu1' –Br1	2.430(2)
–Se1	2.394(2) 2x	–Se1	2.387(2)	–Se1	2.484(2)
–Se2	3.118(5) 2x	–Se1'	2.484(2)	–Se1'	2.387(2)
		–Se2	2.711(2)	–Se2'	2.711(2)

Verfeinerung mit anharmonischen Auslenkungsparametern

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung der Fehlordnung in  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$  besteht in der Verfeinerung mit anharmonischen Auslenkungsparametern. Ausgehend vom ursprünglichen Strukturmodell in  $C2/c$  (Cu1 auf spezieller Lage  $4e$ ), werden mit dem Programm *JANA2006*<sup>[32]</sup> für Cu1 anharmonische Auslenkungsparameter 3. und 4. Ordnung ( $C^{ijk}$  bzw.  $D^{ijkl}$ ) angepasst. Die dabei erhaltenen Gütefaktoren von  $R_1 = 0.0388$  und  $wR_2 = 0.0656$  sind mit denen des Splitatom-Modells vergleichbar. Das gleiche gilt auch für die stärksten noch verbleibenden Restelektronendichtepeaks von  $+0.83 \text{ e\AA}^{-3}$  bzw.  $-1.02 \text{ e\AA}^{-3}$ . Abbildung 6.33 zeigt die anharmonische Darstellung des Schwingungsellipsoids für Cu1 und dessen Koordinationssphäre. Im Vergleich zum Splitatom-Modell ergibt sich ein nahezu identisches Bild, in dem Cu1 eine tetraedrische Koordination bevorzugt und sich gleichmäßig auf die beiden äquivalenten Tetraederlücken verteilt. In Tabelle 6.13 werden die Verfeinerungsergebnisse für die verschiedenen Strukturmodelle gegenübergestellt. Die Atomlagen und Auslenkungsparameter für das jeweilige Modell befinden sich im Anhang, siehe Tabellen A6.22 – A6.25. Die nun folgende Strukturbeschreibung basiert auf dem Splitatom-Modell.

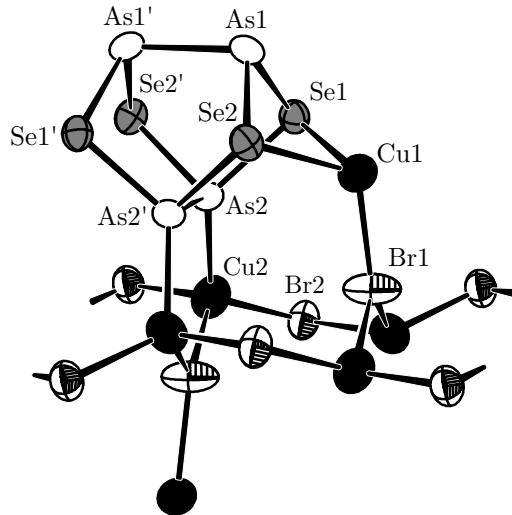
**Tabelle 6.13.:** Kristallographische Daten und Messparameter zu  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$ .

Verbindung	$\text{Cu}_3\text{Br}_3\text{As}_4\text{Se}_4$		
Molmasse	1045.87 g mol <sup>-1</sup>		
Kristallfarbe	dunkelrot		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr.15)		
$a$ <sup>a)</sup>	13.111(4) Å		
$b$	14.727(3) Å		
$c$	7.392(2) Å		
$\beta$	103.89(3)°		
$V, Z$	1385.6(6) Å <sup>3</sup> , 4		
Absorptionskoeffizient	33.158 mm <sup>-1</sup>		
$\rho_{\text{calc}}$	5.014 g cm <sup>-3</sup>		
Diffraktometer	STOE IPDS I		
Strahlung	$\text{Mo}K_{\alpha}, \lambda = 0.71073$ Å		
Temperatur	293 K		
$\theta$ -Bereich	2.11 – 27.80°		
$hkl$ -Bereich	-17 ≤ $h$ ≤ 17 -19 ≤ $k$ ≤ 19 -9 ≤ $l$ ≤ 9		
Anzahl Reflexe	7759		
unabhängige Reflexe	1563		
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED <sup>[34]</sup> und X-SHAPE <sup>[35]</sup>		
$R_{\sigma}, R_{\text{int}}$	0.0351, 0.0534		
Completeness to $\theta = 27.80^\circ$	95.1%		
Strukturlösung	SIR2004 <sup>[41]</sup>		
Strukturverfeinerung	$\text{SHELXL97}$ <sup>[38]</sup>	$\text{SHELXL97}$ <sup>[38]</sup>	JANA2006 <sup>[32]</sup>
	(Splitatom-Modell)		
Parameter (Restraints)	66 (0)	70 (0)	72 (0)
GooF	1.054	0.969	0.970
$R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0425, 0.1076	0.0264, 0.0552	0.0265, 0.0607
$R_1, wR_2$ [alle Reflexe]	0.0525, 0.1118	0.0356, 0.0573	0.0388, 0.0656
Restelektronendichte	5.563, -5.312 eÅ <sup>-3</sup>	1.110, -0.884 eÅ <sup>-3</sup>	0.83, -1.02 eÅ <sup>-3</sup>

<sup>a)</sup> Die Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert. Siehe dazu die Abbildungen A6.7 und A6.8 im Anhang.

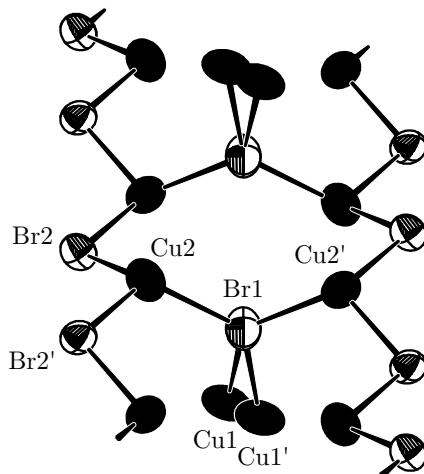
Strukturbeschreibung

$(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$  ist ein Addukt aus neutralen, käfigartigen  $\text{As}_4\text{Se}_4$ -Molekülen und Kupfer(I)-bromid, siehe Abbildung 6.34. Die Käfige sind isostrukturell zu denen in binärem  $\text{As}_4\text{Se}_4$  [186]. Obwohl nur eine zweizählige Achse von der Raumgruppensymmetrie vorgegeben wird, bleibt die Molekülsymmetrie  $\bar{4}2m$  ( $D_{2d}$ ) des freien Moleküls auch im Addukt weitgehend erhalten.



**Abbildung 6.34.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$ .  $\text{As}_4\text{Se}_4$ -Moleküle koordinieren an eine komplexe Kupfer(I)-bromid-Teilstruktur. Ellipsoide sind mit 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å:  $d(\text{Cu1-Br1}) = 2.430(2)$ ,  $d(\text{Cu2-Br2}) = 2.431(1)$ ,  $d(\text{Cu2-Br2'}) = 2.412(1)$ ,  $d(\text{Cu2-Br1'}) = 2.505(1)$ ,  $d(\text{Cu1-Se1}) = 2.387(2)$ ,  $d(\text{Cu1-Se1'}) = 2.484(2)$ ,  $d(\text{Cu1-Se2}) = 2.711(2)$ ,  $d(\text{Cu2-As2}) = 2.408(1)$ ,  $d(\text{As1-As1'}) = 2.534(1)$ ,  $d(\text{As2-As2'}) = 2.523(1)$ ,  $d(\text{As1-Se1}) = 2.405(1)$ ,  $d(\text{As1-Se2}) = 2.386(1)$ ,  $d(\text{As2-Se1}) = 2.403(1)$ ,  $d(\text{As2-Se2}) = 2.368(1)$ .  $V(\text{As}_4\text{Se}_4) = 17.50(4)$  Å³.

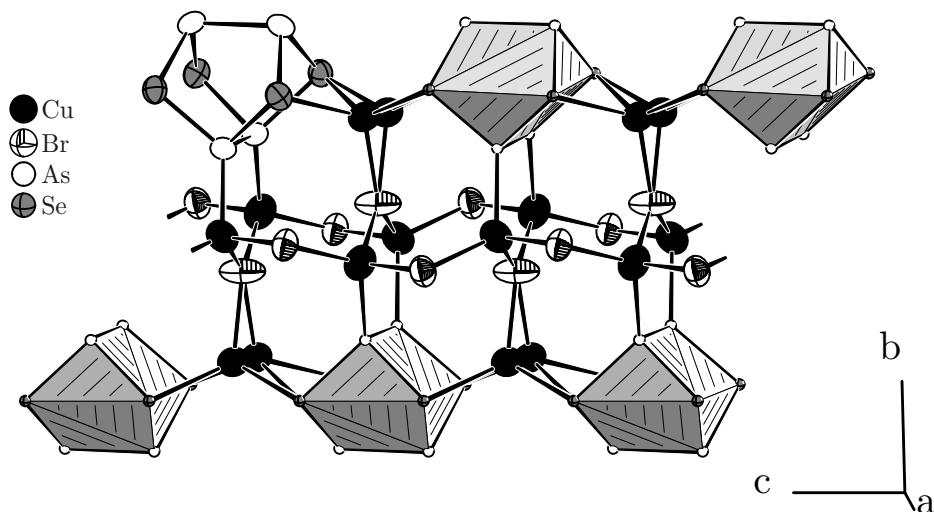
Die Arsen-Arsen-Abstände  $d(\text{As1-As1'}) = 2.534(1)$  Å und  $d(\text{As2-As2'}) = 2.523(2)$  Å sind im Vergleich zur binären Verbindung [186] durchschnittlich um etwa 1.4% kürzer. Dagegen sind die Arsen-Selen-Abstände im Rahmen des Fehlers identisch dazu und liegen im Bereich zwischen 2.386(1) Å und 2.405(1) Å. Auch die Bindungswinkel stimmen sehr gut mit denen im freien Molekül [186] überein. So beträgt die größte Abweichung lediglich  $+2.36(9)^\circ$  für den Winkel  $\angle(\text{Se2-As1-As1'})$ . Neben den Arsenselenid-Käfigen findet man in  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$  eine sehr komplexe Kupfer(I)-bromid-Teilstruktur vor. Diese besteht aus  ${}^1_\infty[\text{CuBr}]$ -Zick-Zack-Ketten, von denen jeweils zwei Stück über  $[\text{CuBr}]$ -Hanteln zu einer Leiter verknüpft werden, siehe Abbildung 6.35.



**Abbildung 6.35.:** Kupfer(I)-bromid-Teilstruktur in  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$ . Ellipsoide sind mit 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Je zwei  $_{\infty}^1[\text{CuBr}]$ -Zick-Zack-Ketten sind über  $[\text{CuBr}]$ -Hanteln zu einer Leiter verknüpft.  $\text{Cu1}$  zeigt eine lokale Fehlordnung (siehe Splitatom-Modell) und ist mit 50% teilbesetzt. Das symmetriäquivalente  $\text{Cu1}'$  befindet sich nur  $0.887(4)$  Å entfernt. Weitere Abstände in Å:  $d(\text{Cu1-Br1}) = 2.430(2)$ ,  $d(\text{Cu2-Br2}) = 2.431(1)$ ,  $d(\text{Cu2-Br2}') = 2.412(1)$ ,  $d(\text{Cu2-Br1}) = 2.505(1)$ . Winkel in °:  $\angle(\text{Br2-Cu2-Br2}') = 102.01(4)$ ,  $\angle(\text{Cu2-Br2-Cu2}') = 102.01(5)$ ,  $\angle(\text{Cu2-Br1-Cu2}') = 119.02(5)$ ,  $\angle(\text{Cu1-Br1-Cu2}) = 111.19(5)$  und  $\angle(\text{Cu1-Br1-Cu2}') = 129.52(5)$ .

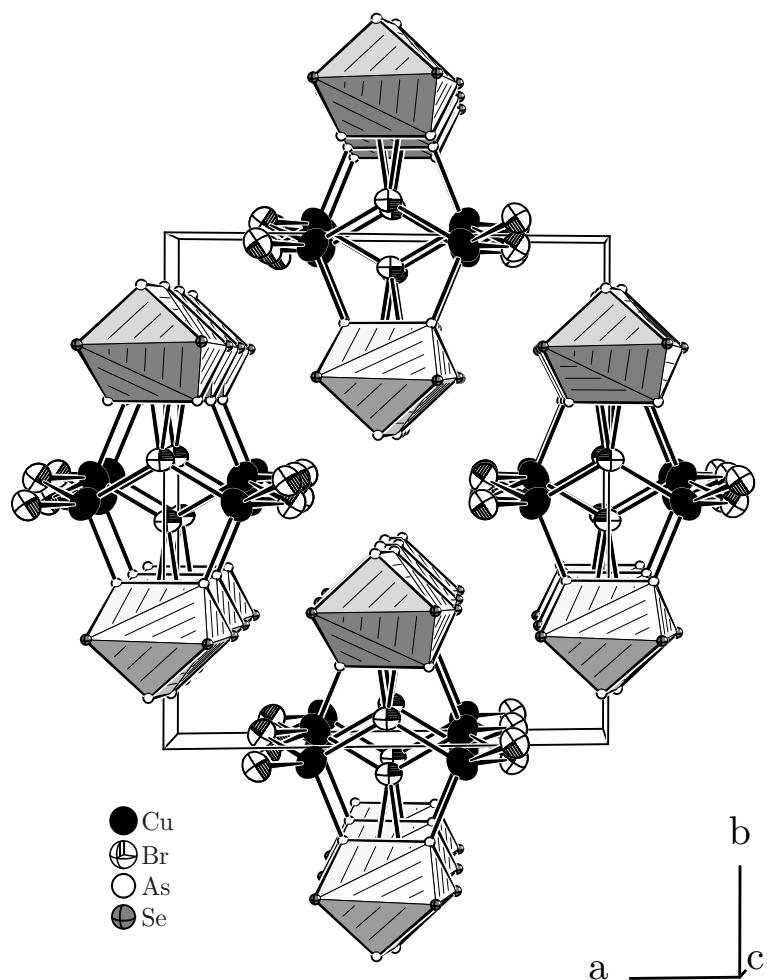
Die Kupfer-Brom Abstände liegen zwischen  $2.412(1)$  Å und  $2.505(1)$  Å, wobei die Bindungen zwischen  $\text{Cu2}$  und  $\text{Br1}$ , die die Ketten und Hanteln zu einer Leiter verknüpfen, etwas länger sind als die restlichen Kupfer-Brom Bindungen. Sehr bemerkenswert ist, dass im Gegensatz zu allen bisher bekannten Addukten mit  $\text{As}_4Q_4$ -Molekülen ( $Q = \text{S, Se}$ ), deren Koordination an die Kupferhalogenid-Matrix nicht ausschließlich durch Chalkogenatome, sondern auch durch Pnukogenatome erfolgt. Pro Molekül koordinieren zwei Arsen- und vier Selenatome an eine  $_{\infty}^1[\text{CuBr}]$ -Leiter. Dem Kupfer kommt dadurch eine verzerrt tetraedrische Koordination zu, wobei sich die Koordinationsphären für  $\text{Cu1}$  und  $\text{Cu2}$  deutlich voneinander unterscheiden. Während  $\text{Cu1}$  von einem Br-Atom und drei Se-Atomen umgeben ist, ist  $\text{Cu2}$  von einem As-Atom und drei Br-Atomen umgeben. Die entsprechenden Abstände sind in Abbildung 6.34 aufgelistet. Besonders hervorzuheben ist der Kupfer-Arsen-Abstand, der mit  $2.408(1)$  Å sogar noch etwas kürzer ist als in den meisten binären Kupferarseniden. (Vgl.  $\text{Cu}_2\text{As}$  <sup>[195]</sup>,  $\text{Cu}_3\text{As}_4$  <sup>[196]</sup> oder auch  $\text{Cu}_3\text{As}$  <sup>[197]</sup>). Für die Bindungswinkel um  $\text{Cu1}$  beobachtet man zum Teil erhebliche Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel. Sie variieren im Bereich zwischen  $83.73(6)$ ° und  $131.84(7)$ °. Die Bindungswinkel um  $\text{Cu2}$  liegen dagegen deutlich näher am Idealwert zwischen  $98.39(4)$ ° und  $119.07(4)$ °.

Wie Abbildung 6.36 zeigt, ist jede  $_{\infty}^1[\text{CuBr}]$ -Leiter durch die Koordination der  $\text{As}_4\text{Se}_4$ -Moleküle nach oben und unten hin "abgesättigt". Auf diese Weise entsteht ein Koordinationspolymer mit der Summenformel  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$ .



**Abbildung 6.36.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$ . Die Koordination der  $\text{As}_4\text{Se}_4$ -Moleküle an die  $_{\infty}^1[\text{CuBr}]$ -Leitern führt zur Bildung von Polymeren. Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit sind die  $\text{As}_4\text{Se}_4$ -Moleküle als Polyeder dargestellt.

Die Polymere verlaufen in  $c$ -Richtung und sind im Kristall nach dem Motiv einer tetragonalen Stabpackung angeordnet, siehe Abbildung 6.37. Zwischen den Polymeren treten eine ganze Reihe von schwachen Wechselwirkungen auf, mit Abständen, die kürzer sind als die Summe der entsprechenden van der Waals Radien<sup>[107]</sup>. Die kürzesten Abstände betragen 3.489(1) Å für  $\text{Br}_2 \cdots \text{As}_1$ -, 3.626(1) Å für  $\text{Br}_2 \cdots \text{Se}_1$ -, 3.512(1) Å für  $\text{As}_1 \cdots \text{As}_1$ -, 3.732(1) Å für  $\text{As}_2 \cdots \text{Se}_1$ -, 3.454(1) Å für  $\text{Se}_1 \cdots \text{Se}_2$ - und 3.509(1) Å für  $\text{Se}_2 \cdots \text{Se}_2$ -Kontakte. Eine vollständige Liste mit den interatomaren Abständen und Bindungswinkeln für  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$  befindet sich im Anhang, siehe Tabelle A6.26.



**Abbildung 6.37.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$  mit Blick entlang  $c$ . Die Polymere aus Abbildung 6.36 verlaufen entlang  $[001]$  und sind im Motiv einer tetragonalen Stabpackung angeordnet. Zwischen ihnen wirken lediglich schwache van der Waals Kräfte. Zur Übersichtlichkeit sind die  $\text{As}_4\text{Se}_4$  Moleküle als Polyeder dargestellt.

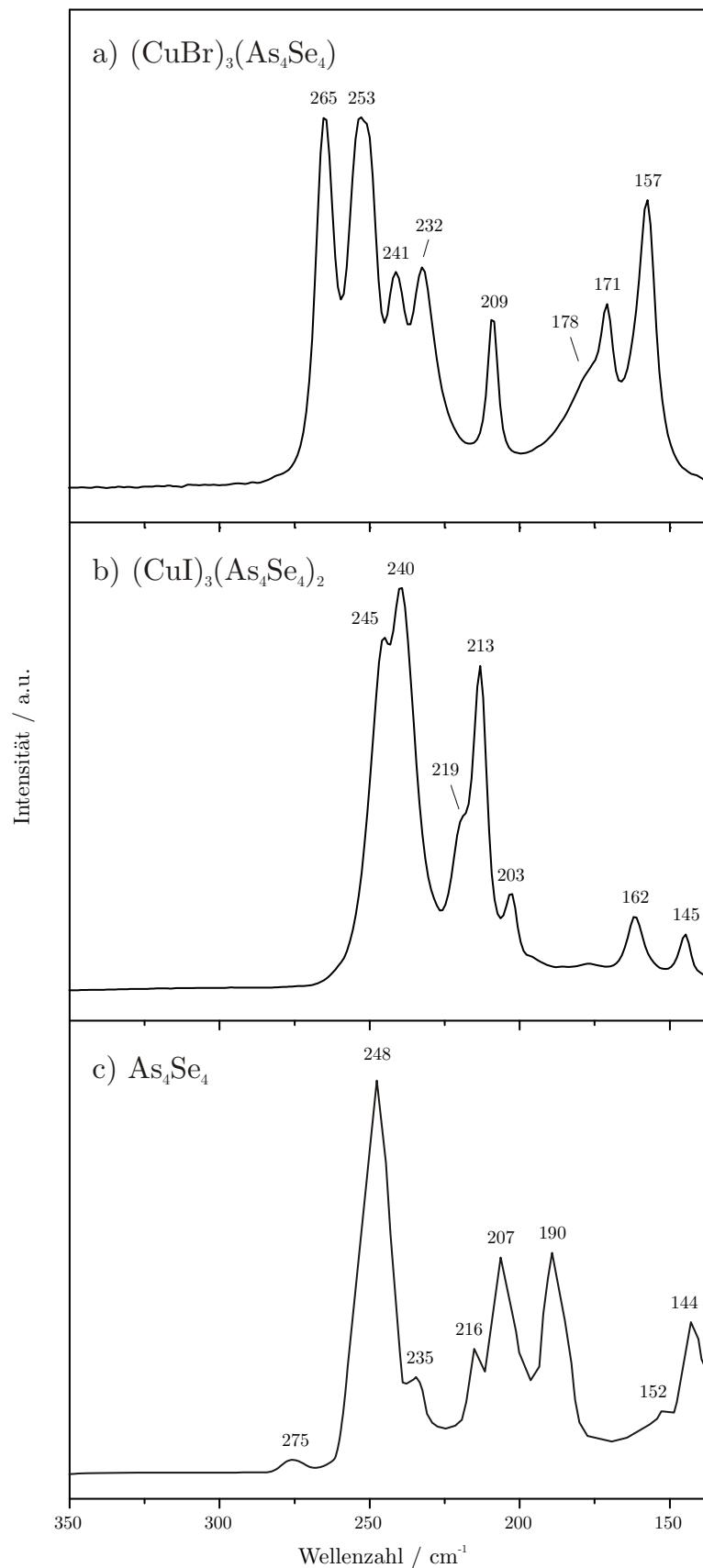
#### 6.3.5.4 Raman-Spektroskopie

Zur näheren Analyse der Bindungsverhältnisse in  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$  wurde ein Raman-Spektrum aufgenommen, siehe Abbildung 6.38. Die gemessenen Frequenzen und deren relative Intensitäten sind in Tabelle 6.15 aufgeführt. Zum Vergleich dienen die Spektren von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  und "matrix-freiem"  $\text{As}_4\text{Se}_4$  [191]. Obwohl alle drei Verbindungen aus isostrukturellen  $\text{As}_4\text{Se}_4$ -Molekülen aufgebaut sind, unterscheidet sich das Spektrum von  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$  recht deutlich von den beiden anderen. Eine einfache Zuordnung der Banden durch Analogieschluss ist daher nicht möglich. Symmetrieverdacht müssten zwei Banden für die symmetrische und die asymmetrische As-As-Streckschwingung auftreten. Im dafür

typischen Bereich beobachtet man jedoch nur eine einzige Bande bei  $209\text{ cm}^{-1}$ . Nachdem die Moleküle in  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$  im Gegensatz zu  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  auch über As-Atome an die Kupferhalogenid-Matrix koordinieren und außerdem die As-As-Abstände vor allem im Vergleich zur binären Verbindung<sup>[186]</sup> signifikant kürzer sind, erscheint es durchaus möglich, dass die As-As-Valenzschwingungen zu deutlich größeren Wellenzahlen verschoben sind. Vor diesem Hintergrund ließen sich auch die beiden Banden bei  $232\text{ cm}^{-1}$  und  $241\text{ cm}^{-1}$  als mögliche As-As Valenzschwingungen interpretieren. Darüber hinaus ist bemerkenswert, dass der Deformationsschwingungsbereich ( $< 180\text{ cm}^{-1}$ ) in  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$  im Vergleich zu den beiden anderen Spektren wesentlich höhere Intensitäten aufweist. Möglicherweise stammen die beiden Banden bei  $157\text{ cm}^{-1}$  und  $171\text{ cm}^{-1}$  aber auch von den Cu-Br-Streckschwingungen, die ebenfalls in diesem Bereich auftreten können.<sup>[8, 148, 150-153]</sup> Wie die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie also zeigen, unterscheiden sich die Bindungsverhältnisse im Addukt deutlich von denen im "freien" Molekül. Dementsprechend ist von einer starken Wechselwirkung zwischen der CuBr-Matrix und den  $\text{As}_4\text{Se}_4$ -Molekülen auszugehen. Darüber hinaus scheint diese im Vergleich zu  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  sogar noch stärker zu sein.

**Tabelle 6.15.:** Raman-Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) für  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$  inkl. vorläufiger Zuordnung.

Nr.	Frequenzen / $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
1	157 (s)	$\delta(\text{As-Se-As})$
2	171 (m)	$\delta(\text{As-Se-As})$
3	178 (w, sh)	$\delta(\text{As-Se-As})$
4	209 (m)	$\nu_{\text{asym}}(\text{As-As})$
5	232 (m)	$\nu_{\text{sym}}(\text{As-As})$
6	241 (m)	$\nu(\text{As-Se})$
7	253 (vs)	$\nu(\text{As-Se})$
8	265 (vs)	$\nu(\text{As-Se})$



**Abbildung 6.38.:** Raman-Spektren von a)  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$ , b)  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  und c)  $\text{As}_4\text{Se}_4$  <sup>[191]</sup>.

## 6.4 Kupfer(I)-halogenid-Addukte mit $\text{As}_2\text{Q}_3$ ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ )

### 6.4.1 Das Addukt $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$

#### 6.4.1.1 Darstellung

Die Darstellung von  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$  geht von Kupfer(I)-iodid, Arsen und Schwefel aus. Die Edukte wurden im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 4 : 6 in einer evakuierten Quarzampulle langsam auf 300 °C aufgeheizt und zwei Wochen bei dieser Temperatur getempert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur befanden sich in der Ampulle gelbe plättchenförmige Kristalle von  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$  neben einem gelben Pulver. Die Kristalle sind über mehrere Wochen luftstabil.

#### 6.4.1.2 Einkristallstrukturanalyse

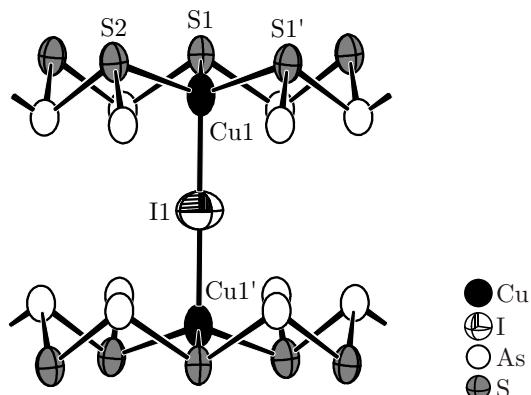
Die Struktur von  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$  wurde durch Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall bestimmt. Die Indizierung aller Reflexe gelingt mit einer monoklin *C*-zentrierten Zelle mit  $a = 5.989(1)$  Å,  $b = 10.382(2)$  Å,  $c = 9.963(2)$  Å und  $\beta = 100.13(2)$ °. Nachdem nur die Auslöschungsbedingung für die *C*-Zentrierung erfüllt ist, kommen *C*2 (Nr. 5), *Cm* (Nr. 8) und *C*2/*m* (Nr. 12) als mögliche Raumgruppen in Frage. Dabei spricht die E-Statistik mit  $|\text{E}^2 - 1| = 0.934$  deutlich für die zentrosymmetrische Raumgruppe *C*2/*m* (Nr. 12). Die Strukturlösung mit direkten Methoden gelingt und es ergibt sich ein vollständiges Strukturmodell, bestehend aus je einer Kupfer-, Iod-, und Arsenlage, sowie zwei Schwefellagen. Im Zuge der Strukturverfeinerung stellt sich heraus, dass die Kupferlage nur teilbesetzt sein darf. Dafür sind zwei Gründe maßgeblich. Zum einen besitzt Kupfer bei vollständiger Besetzung viel zu große Auslenkungsparameter und zum anderen ist die Elektroneutralität der Verbindung nur bei exakt 50%-iger Besetzung der Kupferlage gewährleistet. Die freie Verfeinerung des Besetzungsfaktors ergibt einen Wert von 0.499(3), der anschließend manuell auf 0.5 festgesetzt wird. Nun besitzt Kupfer sinnvolle Auslenkungsparameter und die Verfeinerung konvergiert zu vernünftigen Gütefaktoren von  $R_1 = 0.0271$  und  $wR_2 = 0.0582$  (für alle Reflexe). Daraufhin wurde versucht die Fehlordnung durch einen Abbau der Raumgruppensymmetrie aufzulösen. Allerdings bleibt die Fehlordnung auch in den alternativen Raumgruppen *C*2 (Nr. 5) und *Cm* (Nr. 8) bestehen. Selbst der Symmetrieabbau nach *P*1 (Nr. 1) bringt keine Verbesserung der Situation. Aus diesem Grund erscheint das anfangs beschriebene Strukturmodell in *C*2/*m* (Nr. 12) mit einer statistischen Fehlordnung der Kupferatome am sinnvollsten und bildet die Grundlage für die weitere

Strukturbeschreibung. Die kristallographischen Daten und Messparameter für  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$  sind in Tabelle 6.16 zusammengefasst. Die Atomlagen und anisotropen Auslenkungsparameter können den Tabellen A6.27 und A6.28 im Anhang entnommen werden.

**Tabelle 6.16.:** Kristallographische Daten und Messparameter zu  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$ .

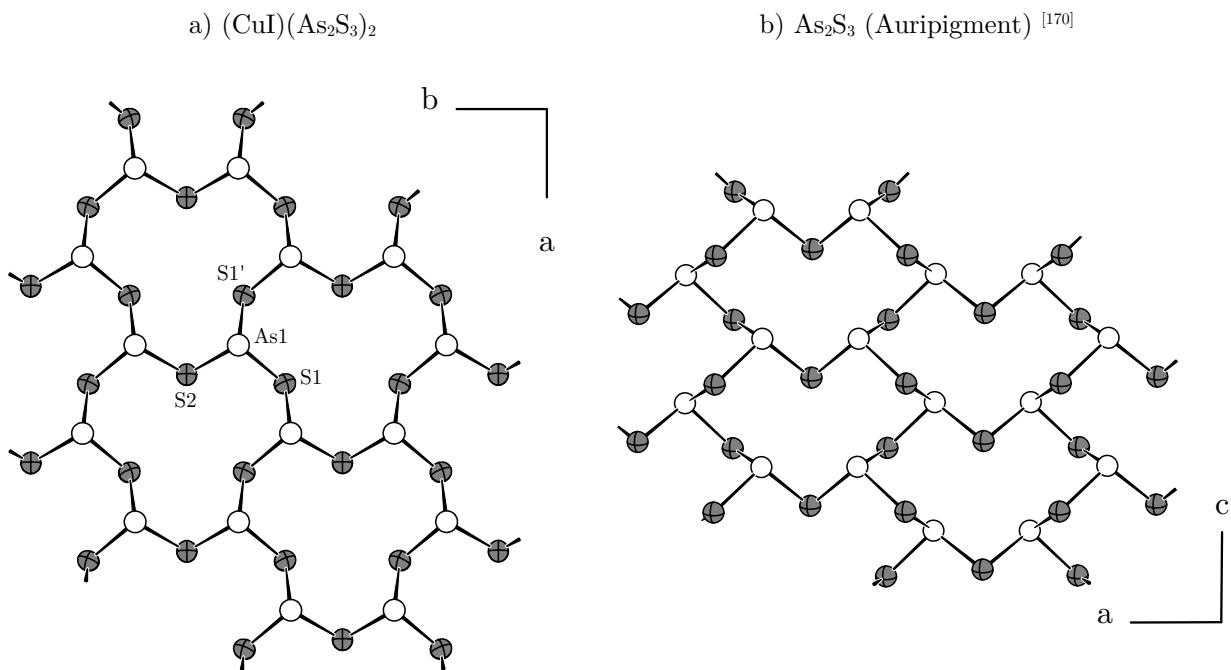
Verbindung	$\text{CuIAs}_4\text{S}_6$
Molmasse	$682.48 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallfarbe	gelb
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr.12)
$a$	$5.989(1) \text{ \AA}$
$b$	$10.382(2) \text{ \AA}$
$c$	$9.963(2) \text{ \AA}$
$\beta$	$100.13(2)^\circ$
$V, Z$	$609.8(2) \text{ \AA}^3, 2$
Absorptionskoeffizient	$16.064 \text{ mm}^{-1}$
$\rho_{\text{calc}}$	$3.717 \text{ g cm}^{-3}$
Diffaktometer	STOE IPDS I
Strahlung	$\text{Mo}K_\alpha, \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Temperatur	293 K
$\theta$ -Bereich	$3.93 - 27.62^\circ$
$hkl$ -Bereich	$-7 \leq h \leq 7$ $-13 \leq k \leq 13$ $-12 \leq l \leq 12$
Anzahl Reflexe	5127
unabhängige Reflexe	745
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED <sup>[34]</sup> und X-SHAPE <sup>[35]</sup>
$R_\sigma, R_{\text{int}}$	0.0161, 0.0410
Completeness to $\theta = 27.62^\circ$	99.6%
Strukturlösung	SIR92 <sup>[39]</sup>
Strukturverfeinerung	SHELXL97 <sup>[38]</sup>
Parameter	35
GooF	1.063
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0246, 0.0571
$R_1, wR_2$ [alle Reflexe]	0.0271, 0.0582
Restelektronendichte	$0.880, -0.965 \text{ e\AA}^{-3}$

Bei der Verbindung  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$  handelt es sich um das erste Addukt aus neutralen  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Schichten und Kupfer(I)-iodid, siehe Abbildung 6.39.



**Abbildung 6.39.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$ . Ellipsoide sind mit 80%-iger Aufenthalts wahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å:  $d(\text{Cu1}-\text{I1}) = 2.550(1)$ ,  $d(\text{Cu1}-\text{S1}) = 2.332(1)$  und  $d(\text{Cu1}-\text{S2}) = 2.345(2)$ .  $\angle(\text{Cu1}-\text{I1}-\text{Cu1}') = 180.0^\circ$ . Die Cu1-Lage ist mit 50% nur teilbesetzt. (statistische Fehlordnung)

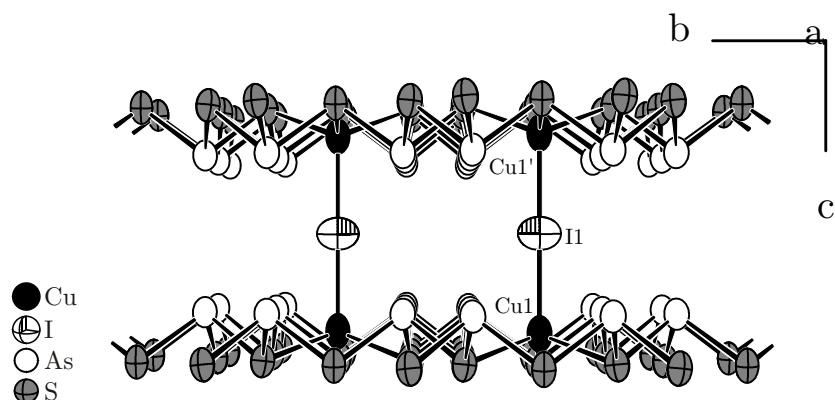
Die  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Schichten bestehen aus pyramidalen  $\text{AsS}_3$ -Einheiten, von denen jeweils sechs Stück über gemeinsame Schwefelatome zu einem Zwölfer-Ring kondensiert sind, siehe Abbildung 6.40. Obwohl das Verknüpfungsmuster damit prinzipiell identisch zu binärem  $\text{As}_2\text{S}_3$  (Auripigment) [170] ist, bestehen doch erhebliche Unterschiede, die vor allem bei seitlicher Ansicht der Schichten deutlich werden. Bemerkenswert ist hierbei, dass die Oberfläche der Schichten in  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$  auf der einen Seite mit Arsen- und auf der anderen Seite mit Schwefelatomen belegt ist, während dies in Auripigment nicht der Fall ist. Die Arsen-Schwefel-Abstände liegen im Bereich zwischen  $2.275(1)$  Å und  $2.278(1)$  Å. Sie unterscheiden sich damit kaum von denen in Auripigment [170] mit  $d(\text{As}-\text{S}) = \text{ave: } 2.283(5)$  Å. Im Addukt werden jeweils zwei  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Schichten über  $[\text{Cu1}-\text{I1}-\text{Cu1}']$ -Einheiten zu Doppelschichten verknüpft, siehe Abbildung 6.41. Es sei nochmal daran erinnert, dass die Kupferatome in  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$  statistisch fehlgeordnet sind und die Cu1- bzw. Cu1'-Lage jeweils nur zur Hälfte (50%) besetzt ist. Auf diese Weise ist auch die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet. Symmetriegerichtet beträgt der Winkel  $\angle(\text{Cu1}-\text{I1}-\text{Cu1}')$  exakt  $180.0^\circ$ . Innerhalb einer Doppelschicht sind die  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Schichten so zueinander orientiert, dass die Arsenatome nach "innen" und die Schwefelatome nach "außen" gerichtet sind.



Seitliche Ansicht:

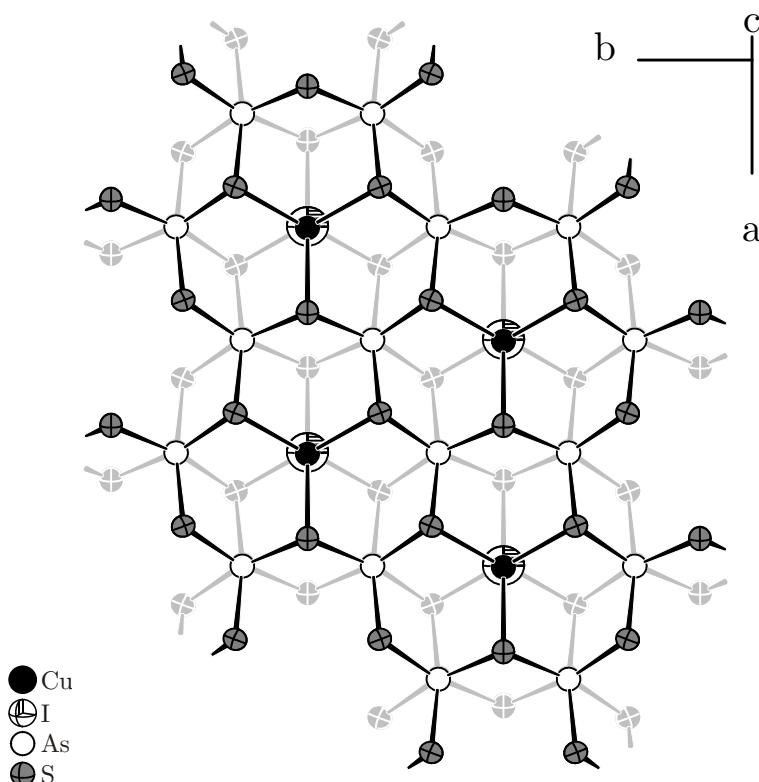


**Abbildung 6.40.:** Vergleich der  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Schichten in a)  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$  und b) Auripigment [170]. Abstände in Å:  $d(\text{As1-S1}) = 2.275(1)$ ,  $d(\text{As1-S1'}) = 2.277(1)$  und  $d(\text{As1-S2}) = 2.278(1)$ .  $d(\text{As-S, Auripigment}) = \text{ave: } 2.282(6)$ .



**Abbildung 6.41.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$ . Jeweils zwei  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Schichten werden durch  $[\text{CuI}-\text{I1}-\text{CuI}']$ -Einheiten zu einer Doppelschicht verknüpft. Deren Oberfläche ist nach "außen" zu beiden Seiten mit Schwefelatomen belegt. Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

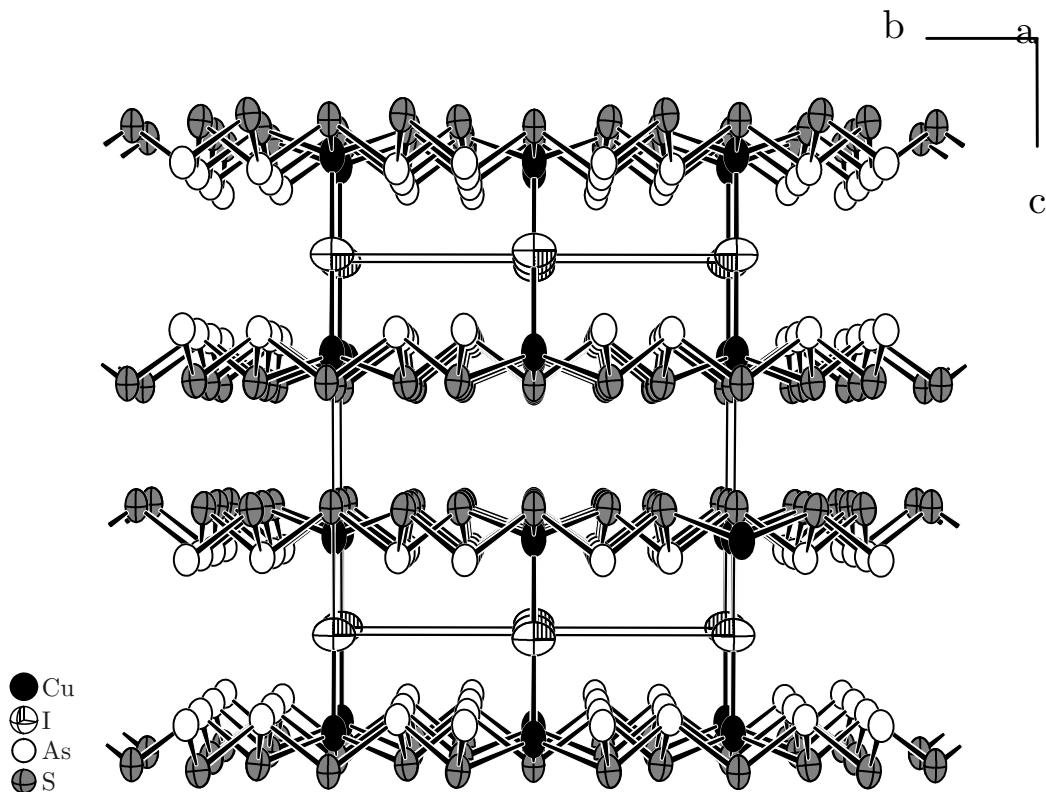
Wie der Blick senkrecht von oben auf eine Doppelschicht zeigt, siehe Abbildung 6.42, liegen die Arsenatome der beiden  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Schichten exakt übereinander, während die Schwefelatome gestaffelt stehen. Die Halogenatome befinden sich in der Mitte der Doppelschicht und die Kupferatome sitzen im Zentrum der As-S-Zwölfer-Ringe. Darin sind sie nahezu ideal tetraedrisch von jeweils drei Schwefelatomen und einem Iodatom umgeben. Die Bindungswinkel um Cu1 variieren zwischen  $108.56(5)^\circ$  und  $110.12(6)^\circ$ . Die Kupfer-Schwefel Abstände betragen  $2.332(1)$  Å und  $2.345(2)$  Å, der Kupfer-Iod Abstand ist  $2.550(1)$  Å.



**Abbildung 6.42.:** Ausschnitt aus einer Doppelschicht in  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$ . Ansicht senkrecht von oben. Die As-Atome der beiden  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Schichten liegen exakt übereinander, die S-Atome stehen dagegen gestaffelt. Zur Übersichtlichkeit sind die Atome aus der unteren Schicht hellgrau gezeichnet. Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$  verlaufen die Doppelschichten parallel zur *ab*-Ebene und sind gemäß der Stapelfolge AA in *c*-Richtung gestapelt, siehe Abbildung 6.43. Die kürzesten Abstände zwischen den Doppelschichten betragen  $3.654(7)$  Å für  $\text{S}_1\cdots\text{S}_1$ - und  $3.785(3)$  Å für  $\text{S}_1\cdots\text{S}_2$ -Kontakte. Beide sind nur minimal länger als die Summe der van der Waals Radien <sup>[107]</sup>. Dementsprechend ist lediglich von sehr schwachen Wechselwirkungen zwischen den

Doppelschichten auszugehen. Eine vollständige Liste mit den interatomaren Abständen und Bindungswinkeln für  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$  befindet sich im Anhang, siehe Tabelle A6.29.



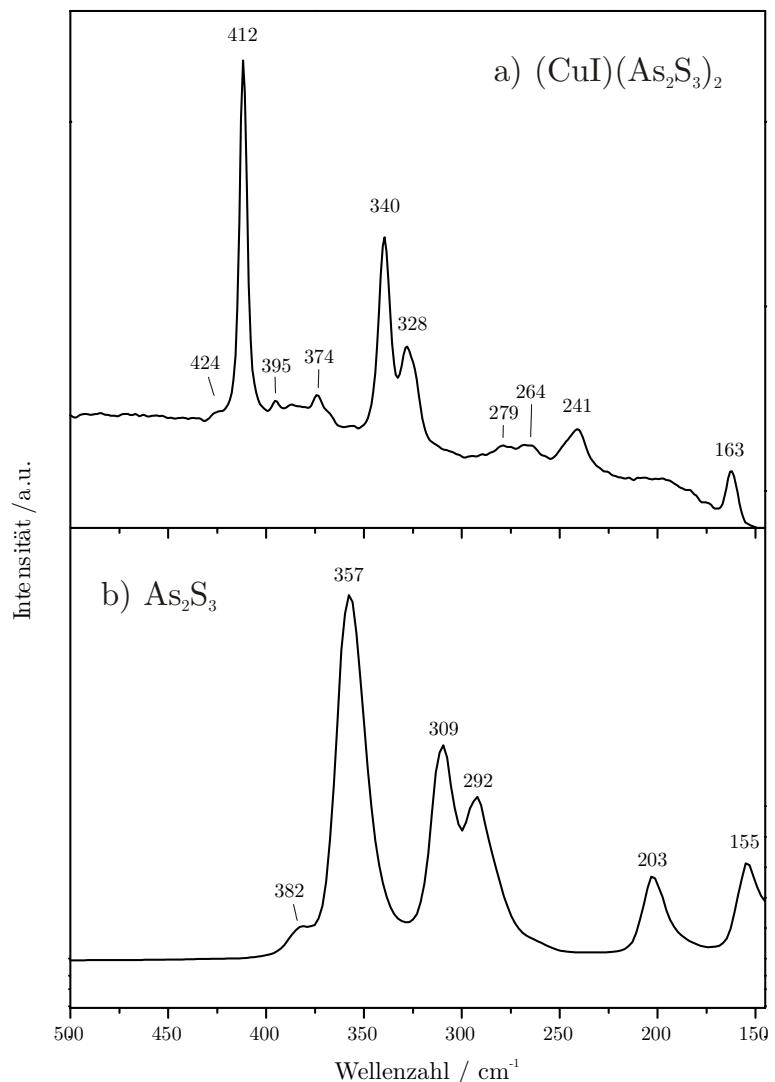
**Abbildung 6.43.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$ . Die Doppelschichten sind gemäß der Stapelfolge AA in  $c$ -Richtung gestapelt. Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

### 6.4.1.3 Raman-Spektroskopie

Zur genaueren Analyse der Bindungsverhältnisse in  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$  wurde ein Raman-Spektrum aufgenommen, siehe Abbildung 6.44. In Tabelle 6.17 sind die gemessenen Frequenzen und deren relative Intensitäten aufgelistet. Zum Vergleich dient das Spektrum von  $\text{As}_2\text{S}_3$  (Auripigment) <sup>[198]</sup>. Beide Verbindungen bestehen aus  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Schichten, die aus eckenverknüpften  $\text{AsS}_3$ -Pyramiden aufgebaut sind. Abgesehen vom unterschiedlichen Verknüpfungsmuster der  $\text{AsS}_3$ -Pyramiden werden in  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$  zusätzlich immer zwei dieser Schichten durch Kupfer(I)-iodid zu einer Doppelschicht verknüpft. Dennoch besitzen die Spektren beider Verbindungen eine bemerkenswerte Ähnlichkeit, zumindest was das Bandenmuster anbetrifft. Deren absolute Lage unterscheidet sich allerdings beträchtlich. Es fällt auf, dass insbesondere die As-S-Valenzschwingungen ( $> 300 \text{ cm}^{-1}$ ) in  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$  zu deutlich größeren Wellenzahlen verschoben sind. Die größte Abweichung beobachtet man für die Bande bei  $412 \text{ cm}^{-1}$ , die im Vergleich zur binären Verbindung ( $357 \text{ cm}^{-1}$ ) um  $55 \text{ cm}^{-1}$  blauverschoben ist. Dabei hätte man durchaus von einer geringeren Verschiebung ausgehen können, nachdem sich die As-S-Abstände in  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$  kaum von denen in binärem  $\text{As}_2\text{S}_3$  <sup>[170]</sup> unterscheiden. Offensichtlich besitzt Kupfer(I)-iodid einen erheblichen Einfluss auf die Bindungsverhältnisse in den  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Schichten und es ist von einer starken Wechselwirkung zwischen den beiden Teilstrukturen auszugehen. Dadurch kommt es zu einer Stabilisierung der As-S-Bindungen innerhalb der  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Schichten.

**Tabelle 6.29.:** Raman-Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) für  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$  und  $\text{As}_2\text{S}_3$  (Auripigment) <sup>[198]</sup>.

Nr.	$(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$	$\text{As}_2\text{S}_3$	$\text{As}_2\text{S}_3$ nach <sup>[198]</sup>	Zuordnung
1	163 (vw)	155 (w)	154 (s)	$\delta(\text{As-S-As})$
2	241 (vw)	203 (w)	204 (s)	$\delta(\text{As-S-As})$
3	264 (vw)			$\delta(\text{As-S-As})$
4	279 (vw)			$\delta(\text{As-S-As})$
5	328 (w)	292 (m)	293 (s)	$\nu(\text{As-S})$
6	340 (m)	309 (s)	311 (s)	$\nu(\text{As-S})$
7	374 (vw)			$\nu(\text{As-S})$
8	395 (vw)			$\nu(\text{As-S})$
9	412 (vs)	357 (vs)	355 (vs)	$\nu(\text{As-S})$
10	424 (vw)	382 (vw)	382 (m)	$\nu(\text{As-S})$



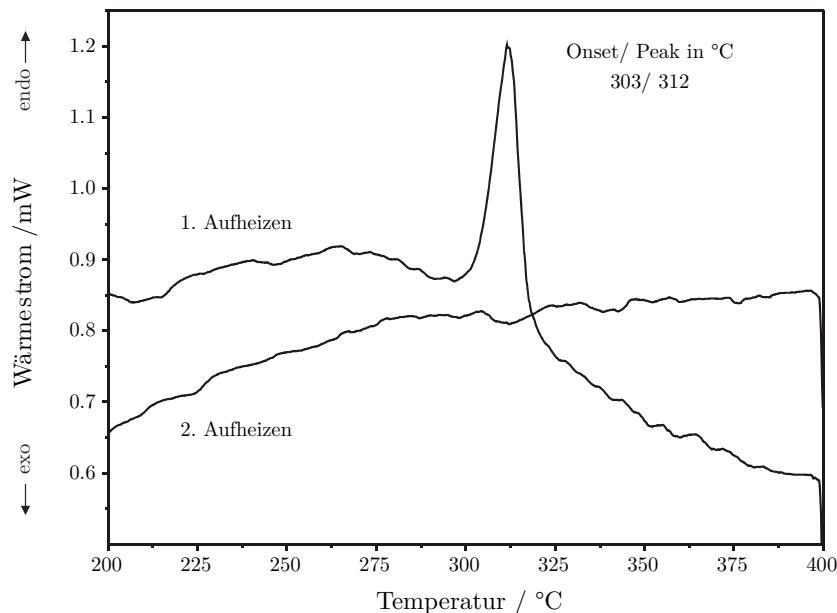
**Abbildung 6.44.:** Raman-Spektren von a)  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$  und b)  $\text{As}_2\text{S}_3$  (Auripigment).<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Das im Rahmen dieser Arbeit aufgenommene Spektrum von  $\text{As}_2\text{S}_3$  stimmt gut mit der Literatur überein.<sup>[198]</sup>

## 6.4.2 Das Addukt $(\text{CuI})_2(\text{As}_2\text{Se}_3)_3$

### 6.4.2.1 Darstellung

Erstmals wurde die Verbindung  $(\text{CuI})_2(\text{As}_2\text{Se}_3)_3$  beobachtet als Kupfer(I)-iodid, Arsen und Selen im Verhältnis 1 : 4 : 6 in einer evakuierten Quarzampulle bei 300 °C umgesetzt wurden. Zweiwöchiges Temperi der Probe führte zur Bildung von  $(\text{CuI})_2(\text{As}_2\text{Se}_3)_3$ , das jedoch sehr stark mit Kupfer(I)-iodid und  $\text{As}_2\text{Se}_3$  verunreinigt war. Wesentlich höhere Ausbeuten wurden erzielt als die Edukte im stöchiometrischen Verhältnis 2 : 6 : 9 erst langsam auf 400 °C aufgeheizt, einen Tag bei dieser Temperatur belassen und anschließend vier Wochen bei 280 °C getempert wurden.  $(\text{CuI})_2(\text{As}_2\text{Se}_3)_3$  kristallisiert in Form dunkelroter, elongierter Plättchen, die häufig zu Büscheln verwachsen sind. Die Kristalle sind über mehrere Wochen an Luft stabil und zersetzen sich beim Erhitzen ab einer Temperatur von 303 °C, siehe Abbildung 6.45.

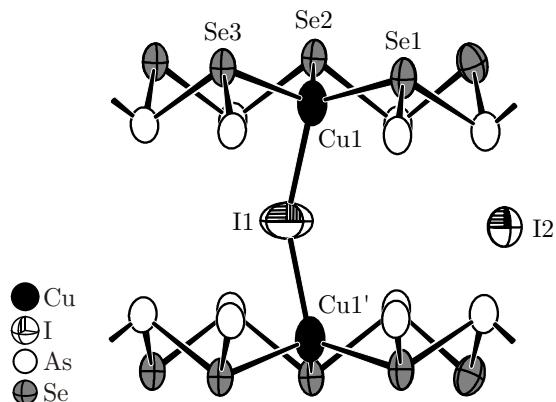


**Abbildung 6.45.:** DSC-Messung einiger Kristalle von  $(\text{CuI})_2(\text{As}_2\text{Se}_3)_3$ . Heizrate 3°C/min. Dargestellt sind die 1. und 2. Aufheizkurve. Die entsprechenden Abkühlkurven zeigen keinerlei thermische Effekte.

### 6.4.2.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von  $(\text{CuI})_2(\text{As}_2\text{Se}_3)_3$  wurde durch Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall bestimmt. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Cmce* (Nr. 64) mit  $a = 20.128(4)$  Å,  $b = 32.927(7)$  Å,  $c = 6.298(1)$  Å,  $V = 4174(2)$  Å und  $Z = 8$ . Trotz erhöhter Untergrundstrahlung infolge der Arsen- und Selen-Fluoreszenz konvergierte die Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern bei akzeptablen Gütefaktoren von  $R_1 = 0.0728$  und  $wR_2 = 0.1057$  für alle Reflexe. Die kristallographischen Daten und Messparameter für  $(\text{CuI})_2(\text{As}_2\text{Se}_3)_3$  sind in Tabelle 6.18 aufgeführt. Die Atomlagen und anisotropen Auslenkungsparameter können den Tabellen A6.30 und A6.31 im Anhang entnommen werden.

Die Verbindung  $(\text{CuI})_2(\text{As}_2\text{Se}_3)_3$  ist das erste Addukt aus neutralen  $\text{As}_2\text{Se}_3$ -Schichten und Kupfer(I)-iodid, siehe Abbildung 6.46.

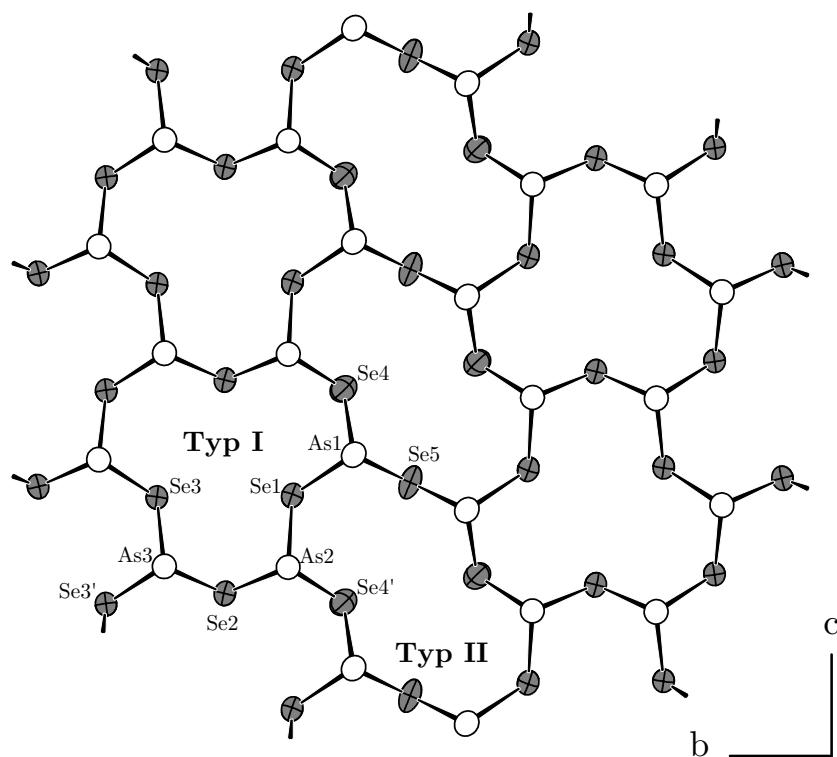


**Abbildung 6.46.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuI})_2(\text{As}_2\text{Se}_3)_3$ . Es handelt sich um ein Addukt aus neutralen  $\text{As}_2\text{Se}_3$ -Schichten und Kupfer(I)-iodid ( $[\text{Cu}_2\text{I}]^+$ -Kationen und Iodid-Anionen). Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände in Å:  $d(\text{Cu1-I1}) = 2.672(2)$ ,  $d(\text{Cu1-Se1}) = 2.395(2)$ ,  $d(\text{Cu1-Se2}) = 2.445(2)$  und  $d(\text{Cu1-Se3}) = 2.452(2)$ .  $\angle(\text{Cu1-I1-Cu1}') = 154.9(1)^\circ$ .

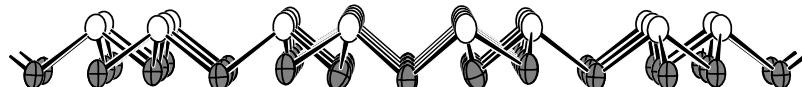
**Tabelle 6.18.:** Kristallographische Daten und Messparameter zu  $(\text{CuI})_2(\text{As}_2\text{Se}_3)_3$ .

Verbindung	$\text{Cu}_2\text{I}_2\text{As}_6\text{Se}_9$
Molmasse	1541.04 g mol <sup>-1</sup>
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmce</i> (Nr.64)
<i>a</i>	20.128(4) Å
<i>b</i>	32.927(7) Å
<i>c</i>	6.298(1) Å
<i>V, Z</i>	4174(2) Å <sup>3</sup> , 8
Absorptionskoeffizient	30.115 mm <sup>-1</sup>
$\rho_{\text{calc}}$	4.904 g cm <sup>-3</sup>
Diffraktometer	STOE IPDS I
Strahlung	$\text{Mo}K_{\alpha}$ , $\lambda = 0.71073$ Å
Temperatur	293 K
$\theta$ -Bereich	2.37 – 25.05°
<i>hkl</i> -Bereich	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -38 ≤ <i>k</i> ≤ 38 -7 ≤ <i>l</i> ≤ 7
Anzahl Reflexe	25833
unabhängige Reflexe	1913
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED <sup>[34]</sup> und X-SHAPE <sup>[35]</sup>
$R_{\sigma}, R_{\text{int}}$	0.0531, 0.1354
Completeness to $\theta = 25.05^{\circ}$	99.9%
Strukturlösung	SIR92 <sup>[39]</sup>
Strukturverfeinerung	SHELXL97 <sup>[38]</sup>
Parameter	90
GooF	0.972
$R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0443, 0.0962
$R_1, wR_2$ [alle Reflexe]	0.0728, 0.1057
Restelektronendichte	2.555, -1.296 eÅ <sup>-3</sup>

Die Schichten sind aus pyramidalen  $\text{AsSe}_3$ -Einheiten aufgebaut, von denen jeweils sechs Stück über gemeinsame Selenatome zu Zwölfer-Ringen kondensiert sind. Davon treten zwei unterschiedliche Typen auf, siehe Abbildung 6.47.



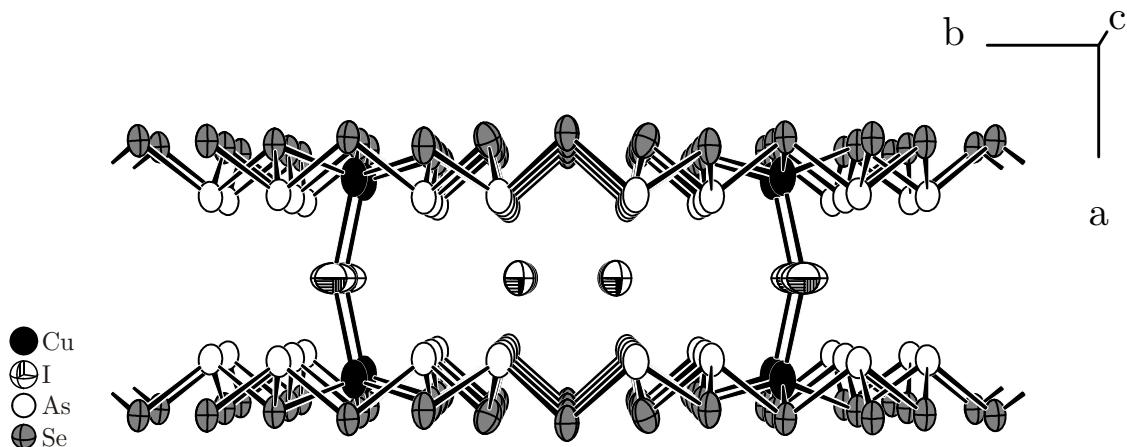
Seitliche Ansicht:



**Abbildung 6.47.:** Ausschnitt aus einer  $\text{As}_2\text{Se}_3$ -Schicht in  $(\text{CuI})_2(\text{As}_2\text{Se}_3)_3$  mit Blick senkrecht von oben und seitlich. Pyramide  $\text{AsSe}_3$ -Einheiten sind über gemeinsame Se-Atome zu Zwölfer-Ringen verknüpft. Es treten zwei unterschiedliche Typen auf. Abstände in Å:  $d(\text{As1-Se1}) = 2.486(2)$ ,  $d(\text{As1-Se4}) = 2.430(2)$ ,  $d(\text{As1-Se5}) = 2.400(2)$ ,  $d(\text{As2-Se1}) = 2.432(2)$ ,  $d(\text{As2-Se2}) = 2.510(2)$ ,  $d(\text{As2-Se4'}) = 2.392(2)$ ,  $d(\text{As3-Se2}) = 2.419(2)$ ,  $d(\text{As3-Se3}) = 2.435(2)$  und  $d(\text{As3-Se3'}) = 2.437(2)$ .

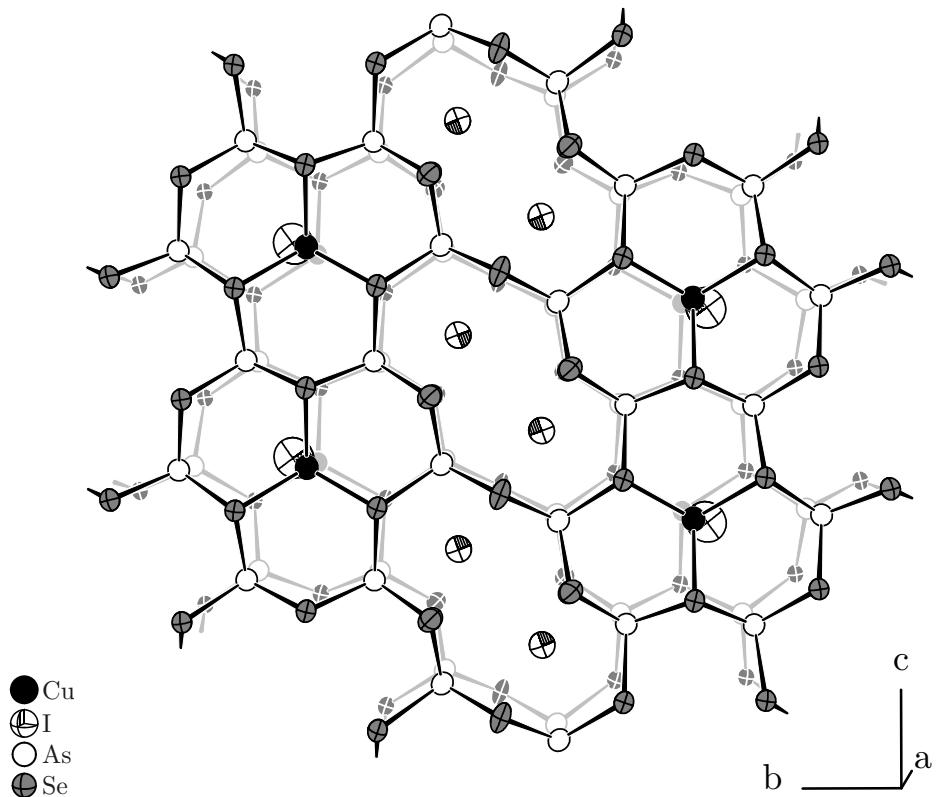
Während Typ I bereits aus den Schichten von  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$  bekannt ist (vgl. Kap. 6.4.1, Abb. 6.40), wird Typ II zum ersten Mal beobachtet. Bemerkenswert ist auch, dass in binärem  $\text{As}_2\text{Se}_3$  (Laphamit) <sup>[189]</sup> keiner von beiden Typen anzutreffen ist. Vor allem der seitliche Blick auf die Schichten zeigt, dass sich ihr Aufbau deutlich von denen der binären Verbindung unterscheidet. Vielmehr erinnert dieser an die Schichten in  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$ . Analog dazu befinden sich die Arsenatome auf der einen und die Selenatome auf der anderen Seite der  $\text{As}_2\text{Se}_3$ -Schichten. Die Arsen-Selen-Abstände betragen durchschnittlich 2.44(2) Å und liegen damit im typischen Bereich für As-Se-Einfachbindungen, vgl. Laphamit  $d(\text{As-Se}) =$

ave:  $2.43(1)$  Å [189]. Im Addukt werden jeweils zwei  $\text{As}_2\text{Se}_3$ -Schichten durch  $[\text{Cu}_2\text{I}]^+$ -Kationen zu einer Doppelschicht verknüpft, siehe Abbildung 6.48. Isolierte Iodid-Anionen dienen zum Ladungsausgleich und befinden sich zwischen den beiden  $\text{As}_2\text{Se}_3$ -Schichten. Diese sind spiegelbildlich zueinander orientiert, so dass innerhalb einer Doppelschicht die Arsenatome nach "innen" und die Selenatome nach "außen" gerichtet sind.



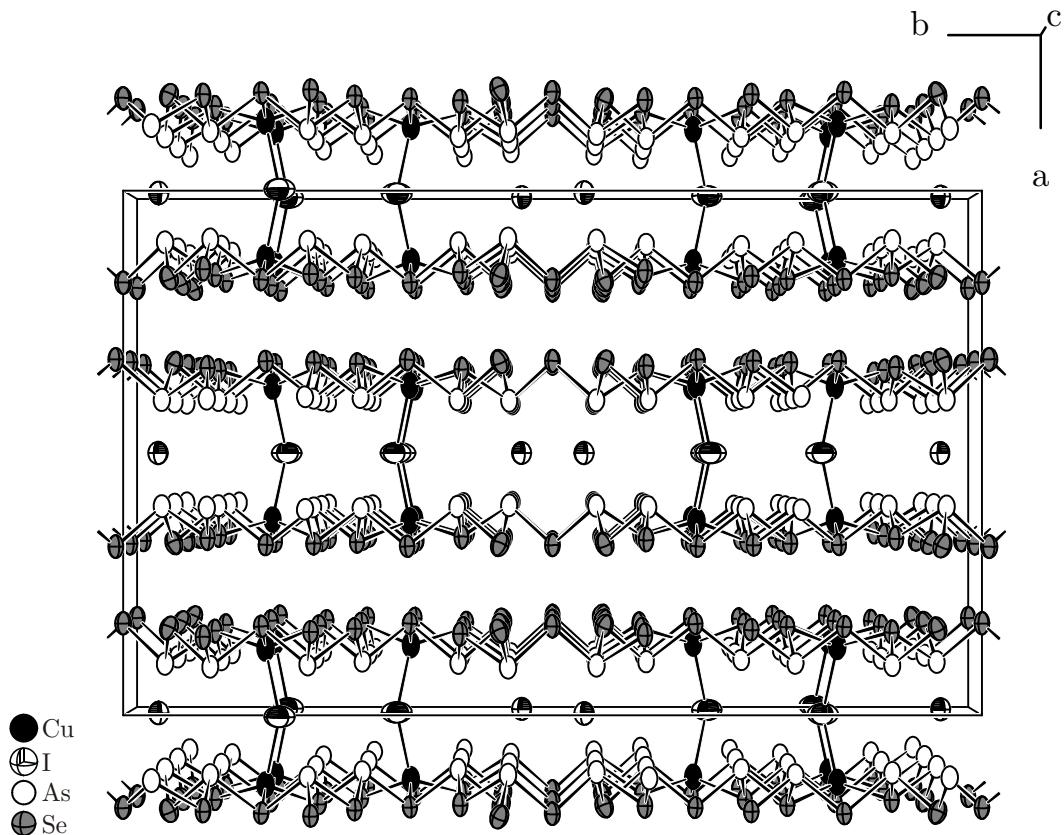
**Abbildung 6.48.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuI})_2(\text{As}_2\text{Se}_3)_3$ . Je zwei  $\text{As}_2\text{Se}_3$ -Schichten werden durch  $[\text{Cu}_2\text{I}]^+$ -Einheiten zu einer Doppelschicht verknüpft. Isolierte Iodid-Anionen sorgen für den Ladungsausgleich. Ellipsoide sind mit 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Betrachtet man eine Doppelschicht senkrecht von oben, lässt sich darüber hinaus erkennen, dass sowohl die Arsen- als auch die Selenatome aus beiden Schichten exakt übereinander liegen, siehe Abbildung 6.49. In  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$  stehen die Schwefelatome dagegen "gestaffelt", vgl. Kapitel 6.4.1 (Abbildung 6.42). Sehr bemerkenswert ist, dass die Kupferatome ausschließlich in den As-Se-Zwölfer-Ringen vom Typ I sitzen. Im Gegensatz dazu bleiben die Zwölfer-Ringe vom Typ II leer bzw. unbesetzt. Die Kupferatome sind jeweils tetraedrisch von drei Selenatomen, sowie einem Iodatom umgeben. Die Winkel um  $\text{Cu1}$  weichen etwas vom idealen Tetraederwinkel ab und liegen zwischen  $101.23(8)^\circ$  und  $117.22(9)^\circ$ . Die Abstände zwischen  $\text{Cu1}$  und den umgebenden Selenatomen betragen  $2.395(2)$  Å,  $2.445(2)$  Å und  $2.452(2)$  Å. Sie sind damit im selben Bereich wie in den anderen Kupferhalogenid-Addukten mit Arsenseleniden. Der Kupfer-Iod-Abstand ist dagegen mit  $2.672(2)$  Å deutlich länger als in  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$ . Ein möglicher Grund hierfür liegt in der elektrostatischen Abstoßung der beiden  $\text{Cu}^{1+}$ -Kationen in einer  $[\text{Cu}_2\text{I}]^+$ -Einheit. Um den "ionischen" Aufbau der Kupfer(I)-halogenid-Teilstruktur zu betonen, bietet sich deshalb auch die folgende Schreibweise für das Addukt an:  $[(\text{Cu}_2\text{I})(\text{As}_2\text{Se}_3)_3]\text{I}$ .



**Abbildung 6.49.:** Eine Doppelschicht in  $(\text{CuI})_2(\text{As}_2\text{Se}_3)_3$ . Die Arsen- bzw. Selenatome der oberen und unteren  $\text{As}_2\text{Se}_3$ -Schicht liegen exakt übereinander. Zur Übersichtlichkeit sind die Atome der unteren Schicht hellgrau gezeichnet. Kupfer befindet sich ausschließlich in den As-Se-Zwölfer-Ringen vom Typ I, wo hingegen Typ II "leer" bleibt. Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Doppelschichten in  $[(\text{Cu}_2\text{I})(\text{As}_2\text{Se}_3)_3]\text{I}$  verlaufen parallel zur (100)-Ebene und sind gemäß der Stapelfolge AB in *a*-Richtung gestapelt, siehe Abbildung 6.50. Die kürzesten Abstände zwischen den Doppelschichten betragen  $3.674(2)$  Å für  $\text{Se}_3\cdots\text{Se}_3'$ - und  $3.686(2)$  Å für  $\text{Se}_4\cdots\text{Se}_5'$ -Kontakte. Damit sind sie etwas kürzer als die Summe der van der Waals Radien.<sup>[107]</sup> Eine vollständige Liste mit den interatomaren Abständen und Bindungswinkeln für  $(\text{CuI})_2(\text{As}_2\text{Se}_3)_3$  befindet sich im Anhang, siehe Tabelle A6.32.



**Abbildung 6.50.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuI})_2(\text{As}_2\text{Se}_3)_3$ . Die Doppelschichten verlaufen parallel zu (100) und sind gemäß der Stapelfolge AB in *a*-Richtung gestapelt. Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

## 7 Lichtinduzierte Effekte in Verbindungen mit $\text{As}_4\text{Q}_4$ ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ )

### 7.1 Einleitung

Die Strukturen von  $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$  (Realgar) <sup>[170]</sup> und der Hochtemperatur-Modifikation  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  <sup>[173]</sup> sind aus identischen Molekülen aufgebaut, die jedoch im Kristall unterschiedlich gepackt sind. Bestrahlt man die beiden Verbindungen mit sichtbarem Licht, kommt es zu einer lichtinduzierten Phasenumwandlung, deren Endprodukt in beiden Fällen Pararealgar ist. Die Struktur von Pararealgar <sup>[177]</sup> besteht zwar ebenfalls aus  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekülen, allerdings besitzen diese im Vergleich zu Realgar eine andere Konstitution, siehe Abbildung 7.1. Die Umwandlung eines realgarartigen Moleküls (*r*-Typ) in ein pararealgarartiges Molekül (*p*-Typ) erfordert die Insertion eines Schwefelatoms in eine der As-As Bindungen.

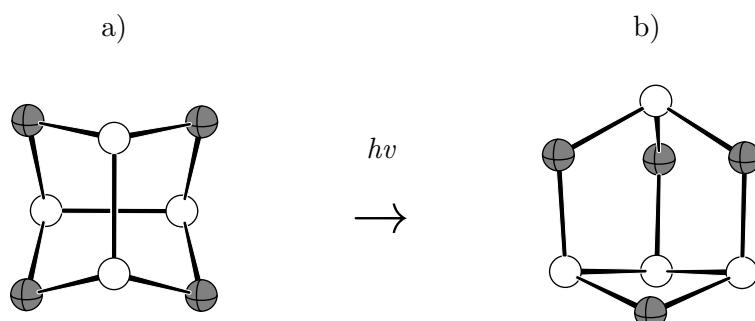
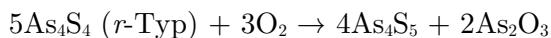


Abbildung 7.1.:  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle in a) Realgar (*r*-Typ) und b) Pararealgar (*p*-Typ)

Seitdem Pararealgar zum ersten Mal als Produkt bei der lichtinduzierten Umwandlung von Realgar nachgewiesen wurde (*Roberts et al. 1980*)<sup>[199]</sup>, gab es eine ganze Reihe von weiteren Untersuchungen zu diesem Thema.<sup>[171-172, 176, 192, 200-205]</sup> Unter anderem war der Mechanismus der lichtinduzierten Umwandlung von besonderem Interesse. Nach derzeitigem Kenntnisstand wird im ersten Schritt der Photoreaktion ein *r*-Typ- $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekül zu einem schwefelreicherem, uzonitartigen  $\text{As}_4\text{S}_5$ -Molekül oxidiert, gemäß der Gleichung:

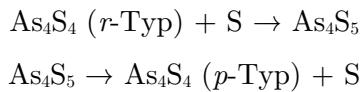


Die zunehmende Zahl an  $\text{As}_4\text{S}_5$ -Molekülen führt zu einer anisotropen Vergrößerung des Zellvolumens, die für Realgar etwas geringer ausfällt als für  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ .<sup>[171, 176]</sup>

Erst im zweiten Schritt kommt es dann zur Bildung eines *p*-Typ- $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküls. Dabei wird aus einer der bereits zu Beginn vorhandenen As-S-As Brücken ein Schwefelatom freigesetzt und eine As-As-Bindung neu geknüpft:



Das freie Schwefelatom kann nun in die As-As-Hantel eines anderen *r*-Typ- $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküls insertiert werden. Das entstehende  $\text{As}_4\text{S}_5$ -Molekül zerfällt daraufhin wieder unter Schwefelfreisetzung zu einem *p*-Typ- $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekül. Prinzipiell kann dieser Schritt so oft wiederholt werden, bis alle *r*-Typ- $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle in den *p*-Typ umgewandelt wurden:



Nach *Naumov et al.*<sup>[172]</sup> lässt sich die Umwandlung von Realgar zu Pararealgar in zwei dynamische Reaktionsschritte unterteilen. Für den ersten Schritt, bei dem Arsenolit ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) gebildet wird, ist die Anregung mit sichtbarem Licht erforderlich (Lichtreaktion). Für den zweiten Schritt, bei dem in einer Art "Kettenreaktion" die eigentliche Umwandlung vom *r*-Typ zum *p*-Typ stattfindet, wird dagegen kein Licht benötigt (Dunkelreaktion). Eine große Rolle spielt auch die Wellenlänge des verwendeten Lichts. So konnte gezeigt werden, dass bei  $\lambda < 500$  nm keine Umwandlung stattfindet, wohingegen bei  $\lambda > 610$  nm, die Umwandlung nur extrem langsam verläuft.<sup>[200]</sup> Optimal ist somit der Wellenlängenbereich dazwischen. Ist die Umwandlungsgeschwindigkeit ausreichend langsam ( $\lambda > 550$  nm), beobachtet man außerdem das Auftreten einer neuen Phase ( $\chi$ -Phase).<sup>[200]</sup> Dieses Zwischenprodukt besitzt eine dem  $\beta$ - $\text{As}_4\text{S}_4$  sehr ähnliche Struktur, in der allerdings ein Teil der  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle statistisch durch  $\text{As}_4\text{S}_5$ -Moleküle ersetzt wurde.<sup>[176]</sup> Bemerkenswert ist, dass der maximale Anteil an  $\text{As}_4\text{S}_5$ -Molekülen im Kristall scheinbar durch die jeweils vorherrschende Molekülpackung festgelegt wird. Im Falle von  $\beta$ - $\text{As}_{4+x}$  bleibt die kristalline Ordnung auch bei größeren Mengen an  $\text{As}_4\text{S}_5$ -Molekülen erhalten, so dass sich die strukturellen Veränderungen Schritt für Schritt durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse nachverfolgen lassen.<sup>[176]</sup> Im Gegensatz dazu ist Realgar ( $\alpha$ - $\text{As}_4\text{S}_4$ ) offenbar nicht in der Lage größere Mengen an  $\text{As}_4\text{S}_5$ -Molekülen aufzunehmen, was wohl auf die unterschiedliche Packung der Moleküle zurückzuführen ist. So beobachtet man für Realgar lediglich geringe Änderungen in den Gitterkonstanten, ehe die kristalline Ordnung vollständig verloren geht.<sup>[171, 201-202]</sup> Dementsprechend lassen sich die strukturellen Veränderungen nur sehr schwierig durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse nachverfolgen. Umso bemerkenswerter ist es, dass *Naumov et al.*<sup>[172]</sup> die Bildung von  $\text{As}_4\text{S}_5$ -

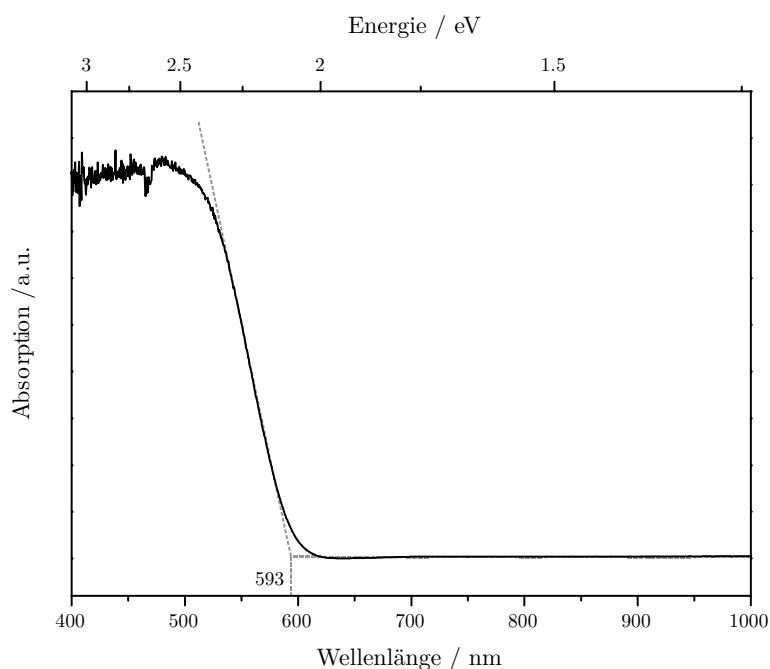
Molekülen in einem belichteten  $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$  Einkristall röntgenographisch belegen konnte, wenn auch der entsprechende Restelektronendichtepeak für das zusätzliche S-Atom mit  $+1.5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  deutlich kleiner ist, als in den belichteten  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  Einkristallen.<sup>[176]</sup> Somit lässt sich festhalten, dass obwohl beide Modifikationen aus identischen  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekülen aufgebaut sind, dennoch Unterschiede bei der lichtinduzierten Umwandlung zu Pararealgar auftreten und diese offenbar auf die unterschiedliche Packung der Moleküle zurückführen sind. An dieser Stelle sollte man außerdem anmerken, dass in Alacranit ( $\text{As}_4\text{S}_4 \cdot \text{As}_4\text{S}_5$ ) erstaunlicherweise überhaupt keine Veränderungen durch die Bestrahlung mit sichtbarem Licht hervorgerufen werden.<sup>[176]</sup> Dabei entspricht die Packung der Moleküle in Alacranit derjenigen in  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ , abgesehen davon, dass die Hälfte der  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle auf geordnete Weise durch  $\text{As}_4\text{S}_5$ -Moleküle ersetzt wurde.<sup>[181]</sup> Vor diesem Hintergrund erscheint es sehr interessant, das Verhalten von  $r$ -Typ- $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekülen bei der Bestrahlung mit sichtbarem Licht in unterschiedlichen chemischen Umgebungen zu untersuchen. Sehr gute Möglichkeiten hierzu bieten die im vorherigen Kapitel vorgestellten Kupfer(I)-halogenid-Addukte mit  $\text{As}_4Q_4$  ( $Q = \text{S}, \text{Se}$ ), sowie die von *Bräu* publizierten Quecksilber(II)-halogenid-Addukte.<sup>[162-163]</sup>

Bevor allerdings mit den Untersuchungen begonnen werden konnte, musste zunächst sichergestellt sein, dass sowohl die eingesetzte Belichtungstechnik (s.h. Kap. 2.1.5) als auch die Charakterisierungsmethoden geeignet sind, um lichtinduzierte Effekte in den Verbindungen hervorzurufen und gegebenenfalls nachzuweisen. Aus diesem Grund wurde in einer ersten Versuchsreihe die Hochtemperatur-Modifikation  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  als Referenz untersucht. Im nachfolgenden Kapitel werden die dabei erhaltenen Ergebnisse vorgestellt und mit denen aus der Literatur verglichen.

## 7.2 Lichtinduzierte Effekte in $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ (Referenz)

### 7.2.1 Experimentelles

Bevor mit der Untersuchung der lichtinduzierten Effekte in den Addukten begonnen werden konnte, musste zunächst die Leistungsfähigkeit der Belichtungsapparatur getestet werden.<sup>[206]</sup> Als Referenz diente das durch Hochtemperatursynthese aus den Elementen hergestellte  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ . Zunächst wurde davon ein UV/VIS-Spektrum aufgenommen, siehe Abbildung 7.2. Wie zu erkennen ist, absorbiert  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  Licht im sichtbaren Bereich und die Absorptionskante liegt bei 593 nm (2.09 eV). Demnach ist die Verbindung in der Lage das grüne Licht der verwendeten LEDs ( $\lambda = 520 - 550$  nm) zu absorbieren, was zugleich eine zwingende Voraussetzung für die lichtinduzierte Umwandlung ist. Längerwellige Strahlung ( $\lambda > 610$  nm) würde die Probe größtenteils passieren ohne davon absorbiert zu werden. Die dabei aufgenommene Energie wäre nicht ausreichend um Bindungen zu brechen, so dass eine Umwandlung zu Pararealgar entweder nur sehr langsam oder gar nicht stattfinden würde.<sup>[200]</sup> Für die Belichtungsexperimente wurde die Probe als dünne Schicht zwischen zwei Mylarfolien fixiert und auf einem Flachbettträger befestigt.



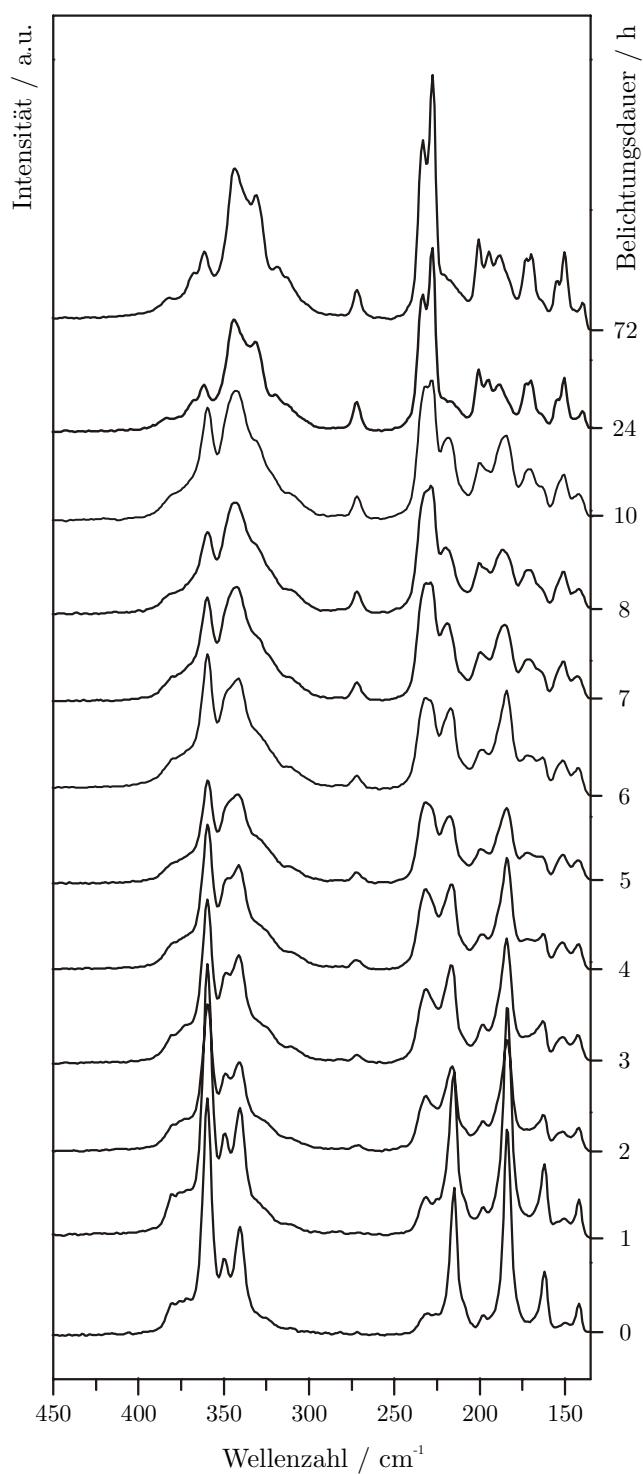
**Abbildung 7.2.:** Festkörper-UV/VIS-Absorptionsspektrum von  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ .

Die Absorptionskante liegt bei 593 nm (2.09 eV).

Die Belichtung erfolgte über einen Zeitraum von insgesamt drei Tagen und bei einer Stromstärke von 400 mA. Nach jeder Belichtungsperiode (anfangs jede Stunde, später in größeren Zeitabständen) wurden von der Probe ein Raman-Spektrum und ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Danach wurde der Träger wieder zurück in den Kasten gestellt und die Belichtung fortgesetzt. Parallel dazu fand die Belichtung eines  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  Einkristalls statt, der nach 0, 4 und 24 Stunden Belichtungszeit auf einem IPDS I vermessen wurde.

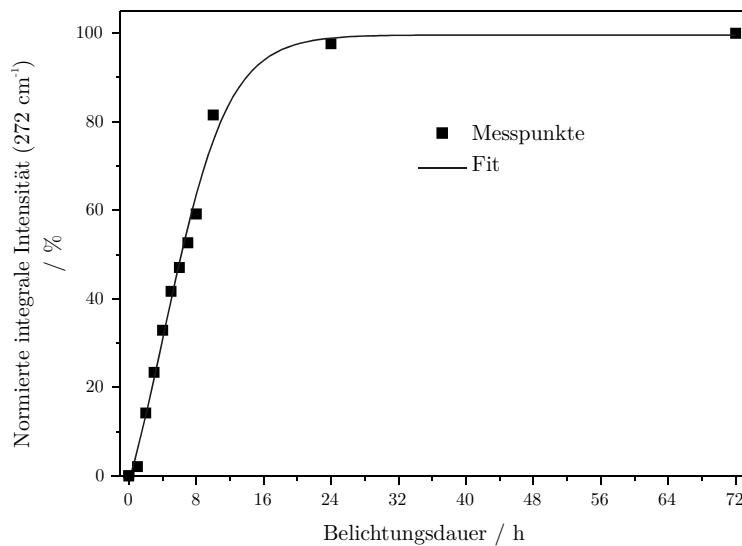
## 7.2.2 Raman-Spektroskopie

Abbildung 7.3 zeigt die nach jeder Belichtungsperiode aufgenommenen Raman-Spektren von  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ . Wie zu erkennen ist, erfolgt die Umwandlung zu Pararealgar kontinuierlich und lässt sich sehr gut mit Hilfe der Raman-Spektroskopie verfolgen. Mit zunehmender Belichtungsdauer nehmen die Intensitäten für  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  allmählich ab. Gleichzeitig nehmen sie für Pararealgar kontinuierlich zu, bis schließlich nach 24 Stunden die Umwandlung vollständig abgeschlossen ist. Setzt man die Belichtung der Probe für 48 Stunden fort, sind keine weiteren Veränderungen mehr zu beobachten. Um den Fortschritt der lichtinduzierten Umwandlung quantitativ zu beurteilen, eignet sich insbesondere die Raman-Bande bei 272  $\text{cm}^{-1}$ , die nur im Spektrum von Pararealgar auftritt. Die integrale Intensität dieser Bande ist ein Maß dafür, wie viele  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle bereits vom *r*-Typ in den *p*-Typ umgewandelt wurden.<sup>[204]</sup> In Abbildung 7.4 ist die integrale Intensität gegen die Belichtungsdauer aufgetragen. Die Kurve steigt zu Beginn stark an, erreicht ihr Maximum nach einer Belichtungsdauer von 24 Stunden und bleibt dann konstant. Weiterhin fällt auf, dass die anfangs sehr "scharfen" Banden im Spektrum der unbelichteten Probe im Laufe der Umwandlung eine gewisse Verbreiterung zeigen und erst gegen Ende der Transformation wieder "schärfer" werden. Nach Bonazzi *et al.* lässt sich dieses Phänomen auf eine weniger geordnete Packung der Moleküle im Übergangszustand zurückführen.<sup>[201]</sup> In Abbildung 7.5 sind die Spektren von  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  (unbelichtete Probe) und Pararealgar (nach 24-stündiger Belichtung) direkt gegenübergestellt. Die gemessenen Frequenzen und deren relative Intensitäten befinden sich in Tabelle 7.1.

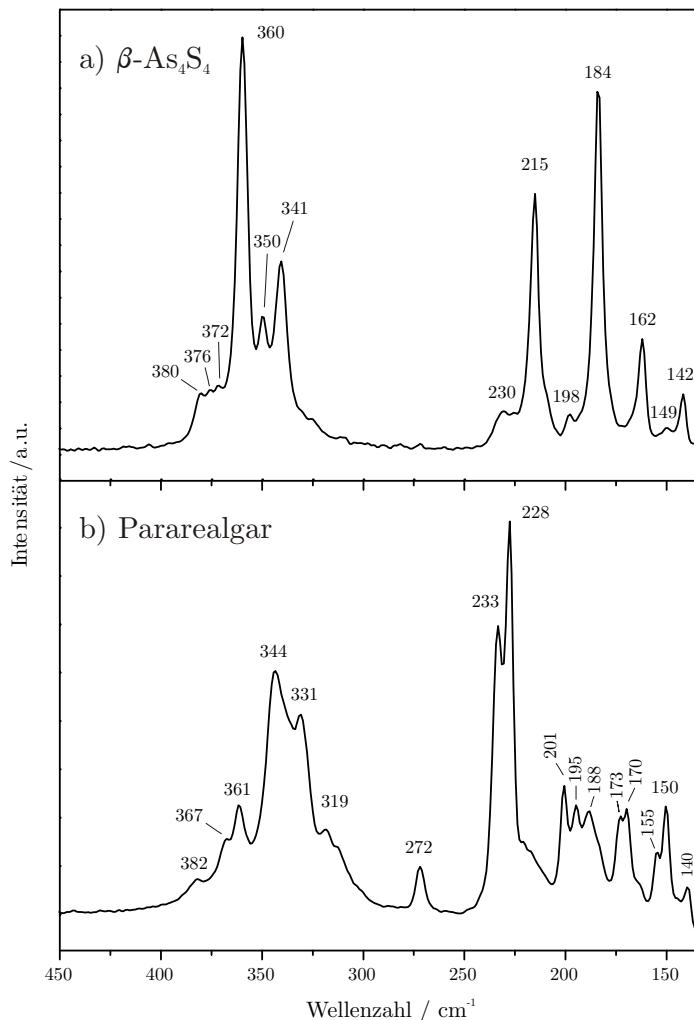


**Abbildung 7.3.:** Raman-Spektren von  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer.

Nach 24 Stunden ist die Umwandlung zu Pararealgar vollständig abgeschlossen.



**Abbildung 7.4.:** Normierte integrale Intensität der Raman-Bande bei  $272 \text{ cm}^{-1}$  als Funktion der Belichtungsdauer. Die Kurve steigt zu Beginn stark an, erreicht nach einer Belichtungsdauer von 24 Stunden ihr Maximum und bleibt dann konstant.



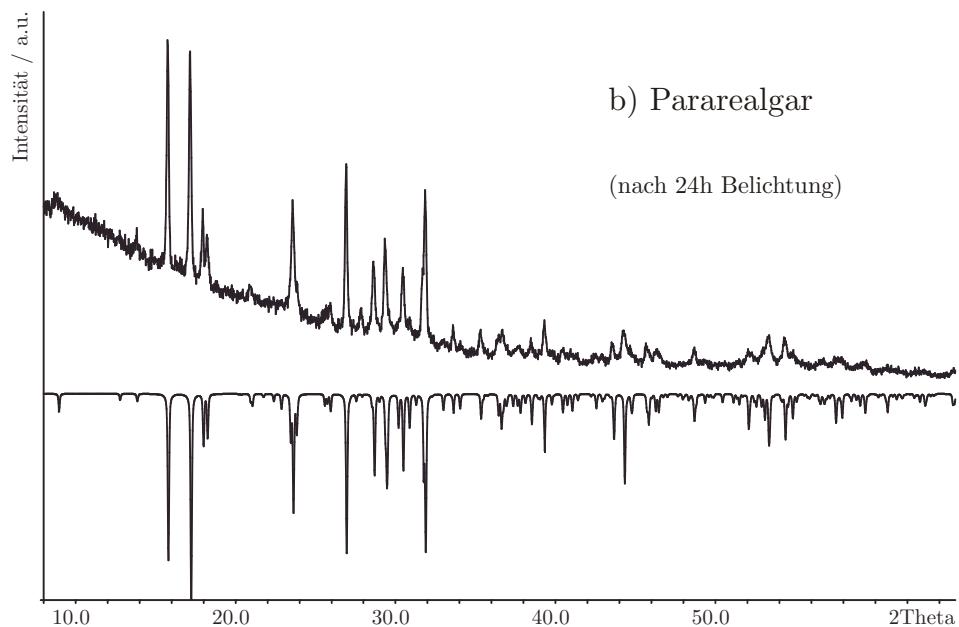
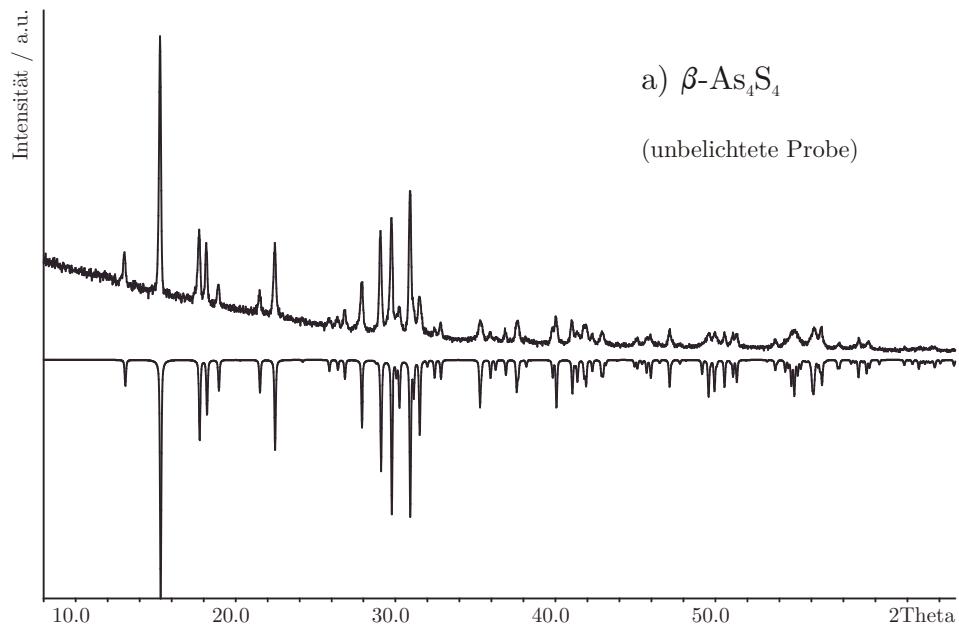
**Abbildung 7.5.:** Raman-Spektren von a)  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  (unbelichtete Probe) und b) Pararealgar (nach 24-stündiger Belichtung). Die Auflösung ist  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

**Tabelle 7.1.:** Raman-Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) für  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  (unbelichtet) und Pararealgar (24h belichtet).

Nr.	$\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ (unbelichtet)	$\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ nach [192]	Zuordnung nach [192]	Pararealgar (24h belichtet)	Pararealgar nach [192]	Zuordnung nach [192]
1	142 (vw)	144 (m)	$\delta(\text{As-As-S})$	140 (vw)	142 (w)	$\delta(\text{S-As-S})$
2	149 (vw)		$\delta(\text{As-As-S})$	150 (w)	152 (w)	$\delta(\text{S-As-S})$
3	162 (w)	164 (m)	$\delta(\text{As-As-S})$	155 (vw)	158 (w)	$\delta(\text{S-As-S})$
4	184 (vs)	187 (vs)	$\nu_{\text{asym}}(\text{As-As})$	170 (w)	172 (w)	$\nu(\text{As-As})$
5	198 (vw)	193	$\nu_{\text{sym}}(\text{As-As})$	173 (w)	175 (w)	$\nu(\text{As-As})$
6		211 (sh)	$\delta(\text{S-As-S})$	188 (w)	191 (vw)	$\delta(\text{S-As-S})$
7	215 (s)	217 (s)	$\delta(\text{S-As-S})$	195 (w)	198 (w)	$\delta(\text{S-As-S})$
8	230 (vw)		$\delta(\text{S-As-S})$	201 (w)	204 (w)	$\delta(\text{S-As-S})$
9		332 (sh)	$\nu(\text{As-S})$	228 (vs)	230 (vs)	$\nu(\text{As-As})$
10	341 (m)	343 (s)	$\nu(\text{As-S})$	233 (s)	236 (vs)	$\delta(\text{As-As-As})$
11	350 (w)	352 (m)	$\nu(\text{As-S})$	272 (vw)	275 (m)	$\delta(\text{S-As-S})$
12	360 (vs)	362 (vs)	$\nu(\text{As-S})$	319 (w, sh)	322 (vw)	$\nu(\text{As-S})$
13	372 (vw)		$\nu(\text{As-S})$	331 (m)	334 (s)	$\nu(\text{As-S})$
14	376 (vw)	376 (w)	$\nu(\text{As-S})$	344 (s)	346 (s)	$\nu(\text{As-S})$
15	380 (vw)	383 (w)	$\nu(\text{As-S})$	361 (w)		$\nu(\text{As-S})$
16				367 (w)	364 (w)	$\nu(\text{As-S})$
17				382 (vw)	383 (vw)	$\nu(\text{As-S})$

### 7.2.3 Pulverdiffraktometrie

Abbildung 7.6 zeigt das gemessene Pulverdiffraktogramm der unbelichteten Probe und das nach einer Belichtungsdauer von 24 Stunden. Zum Vergleich dienen die aus den Einkristalldaten für  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  [173] bzw. Pararealgar [177] theoretisch berechneten Diffraktogramme (negative Intensität). In beiden Fällen ist eine ausgezeichnete Übereinstimmung festzustellen. Demnach ist die lichtinduzierte Umwandlung von  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  zu Pararealgar nach 24-stündiger Belichtung vollständig abgeschlossen. Die Indizierung der beiden Diffraktogramme ist in Abbildung A7.1 gezeigt. Die verfeinerten Gitterkonstanten betragen  $a = 9.974(3)$  Å,  $b = 9.354(3)$  Å,  $c = 8.965(3)$  Å,  $\beta = 102.52(2)^\circ$  und  $V = 816.5(5)$  Å<sup>3</sup> für  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  (0h) und  $a = 9.930(5)$  Å,  $b = 9.716(5)$  Å,  $c = 8.542(6)$  Å,  $\beta = 97.19(6)^\circ$  und  $V = 817.7(6)$  Å<sup>3</sup> für Pararealgar (24h belichtet).



**Abbildung 7.6.:** Pulverdiffraktogramme von a)  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  (unbelichtete Probe) und b) Pararealgar (nach 24-stündiger Belichtung). Zum Vergleich dienen die aus den Einkristalldaten für  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  und Pararealgar berechneten Diffraktogramme (negative Intensität).<sup>[173, 177]</sup>

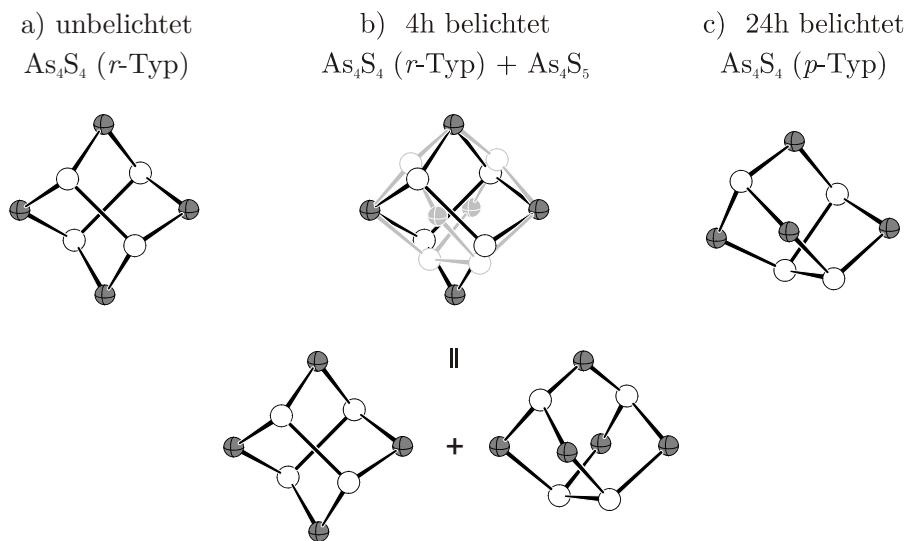
## 7.2.4 Einkristallstrukturanalysen

Zusätzlich zu den pulverförmigen Proben fand die Belichtung eines  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  Einkristalls statt, der nach 0, 4 und 24 Stunden Belichtungszeit auf einem IPDS I vermessen wurde. Die entsprechenden Verfeinerungsergebnisse befinden sich in Tabelle 7.2. Die Atomlagen und anisotropen Auslenkungsparameter können den Tabellen A7.1 – A7.6 im Anhang entnommen werden.

Für den unbelichteten  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  Einkristall verlaufen sowohl die Strukturlösung in der Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) als auch die anschließende Strukturverfeinerung ohne Probleme. Bereits nach wenigen Zyklen konvergiert die Verfeinerung zu vernünftigen Gütefaktoren von  $R_1 = 0.0318$  und  $wR_2 = 0.0709$  für alle Reflexe, und auch die Restelektronendichte beträgt lediglich  $+1.05$  bzw.  $-0.43 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Erwartungsgemäß entspricht das finale Strukturmodell dem bereits von *Porter* und *Sheldrick* (1972) publizierten.<sup>[173]</sup> Allerdings sollte man anmerken, dass die aus den Einkristalldaten erhaltenen Gitterparameter etwas davon abweichen, wodurch ein größeres Zellvolumen von  $821.6(3) \text{ \AA}^3$  resultiert. (i. Vgl. zu  $806.7(6) \text{ \AA}^3$  <sup>[173]</sup>) Die Struktur von  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  besteht aus realgarartigen  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekülen, die durch schwache van der Waals Wechselwirkungen zusammengehalten werden, siehe Abbildung 7.7a.

Bereits nach 4-stündiger Belichtung gestaltet sich die Einkristallstrukturanalyse deutlich komplizierter. Zunächst fällt auf, dass die Gitterparameter von denen des unbelichteten Kristalls abweichen, siehe Tabelle 7.2. Während die Werte für  $b$  und  $c$  zunehmen, nehmen sie für  $a$  und  $\beta$  ab. In der Summe führt dies zu einer anisotropen Volumenvergrößerung um ca.  $10 \text{ \AA}^3$  auf  $831.6(4) \text{ \AA}^3$ . Die Auslöschungsbedingungen sprechen weiterhin für die Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15). Die Strukturlösung mit direkten Methoden gelingt und man erhält das gleiche Strukturmodell wie für den unbelichteten  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  Kristall. Allerdings konvergiert die Strukturverfeinerung unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter bei eher unbefriedigenden Gütefaktoren von  $R_1 = 0.1083$  und  $wR_2 = 0.2897$  für alle Reflexe. Manche Atomlagen scheinen nicht vollbesetzt zu sein und in der Differenzfourierkarte treten drei relativ starke Restelektronendichtepeaks von  $+3.53$ ,  $+2.74$  und  $+2.02 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  auf. Zwei davon befinden sich in der Nähe der beiden Arsenatome (As1a bzw. As2a) und zeigen Splitpositionen an (As1b bzw. As2b), der dritte liegt in etwa dazwischen und lässt sich als zusätzliches Schwefelatom (S4) interpretieren. Zunächst werden die Besetzungsfaktoren für alle Atome frei verfeinert. Dabei stellt sich heraus, dass die Besetzungsfaktoren für As1a, As2a und S3 nahezu identisch sind (ca. 80%), ebenso wie die Besetzungsfaktoren für As1b, As2b und S4 (ca. 20%). Die Lagen S1 und S2 sind dagegen vollbesetzt. Um die Zahl der

Parameter zu reduzieren und um ein sinnvolles Strukturmodell zu erhalten, wird daraufhin nur eine einzige freie Variable  $k$  verfeinert, die alle Besetzungs faktoren festlegt. Es gilt:  $\text{occ.}(\text{As1a}) = \text{occ.}(\text{As2a}) = \text{occ.}(\text{S3}) = k$  und  $\text{occ.}(\text{As1b}) = \text{occ.}(\text{As2b}) = \text{occ.}(\text{S4}) = 1-k$ . Die Fehlordnung kann als Überlagerung zweier Käfigmoleküle verstanden werden, siehe Abbildung 7.7b. Eines davon entspricht einem realgarartigen  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekül, das andere einem uzonitartigen  $\text{As}_4\text{S}_5$ -Molekül. Der Wert  $1-k$  gibt also den Anteil an  $\text{As}_4\text{S}_5$ -Molekülen an, der während der lichtinduzierten Umwandlung von  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  zu Pararealgar auftritt. Nach vierstündiger Belichtung liegt dieser Wert bei 17.3(2)%. Bemerkenswert ist auch, dass der Anteil an pararealgarartigen  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekülen scheinbar noch so gering ist, dass er nicht in der Röntgeneinkristallstrukturanalyse erfasst werden kann. Die Berücksichtigung der Fehlordnung führt zu wesentlich besseren Verfeinerungsergebnissen und die Gütefaktoren fallen auf  $R_1 = 0.0684$  und  $wR_2 = 0.1584$  für alle Reflexe. Das finale Strukturmodell (inkl. Fehlordnung) stimmt sehr gut mit dem bereits von Bonazzi *et al.* (2006, Kristall „B2-600“) [176] publizierten überein und belegt, dass der Umwandlungsmechanismus über  $\text{As}_4\text{S}_5$ -Moleküle als Zwischenstufe verläuft.



**Abbildung 7.7.:** a)  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekül (*r*-Typ) in unbelichtetem  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ , b) fehlgeordnete  $\text{As}_4\text{S}_4$  (*r*-Typ) und  $\text{As}_4\text{S}_5$ -Moleküle nach 4-stündiger Belichtung und c)  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekül (*p*-Typ) in Pararealgar nach 24-stündiger Belichtung.

Nach 24-stündiger Belichtung nimmt die Kristallinität der Probe stark ab, wodurch sich auch die Qualität des Datensatzes verschlechtert. Sie ist gerade noch ausreichend um eine vernünftige Strukturanalyse durchzuführen. Die Gitterparameter weichen nun noch deutlicher von denen des unbelichteten Kristalls ab und entsprechen denen von Pararealgar, siehe Tabelle 7.2. Im Vergleich zur 4 Stunden belichteten Probe nimmt das Zellvolumen wieder ab, es ist aber immer noch größer als das für den unbelichteten Einkristall. Die Analyse der Auslösungsbedingungen zeigt, dass keine  $C$ -Zentrierung mehr vorliegt und nun  $P2_1/c$  (Nr. 14) als Raumgruppe in Frage kommt. Sowohl die Strukturlösung als auch die -verfeinerung verlaufen ohne größere Probleme. Unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter konvergiert die Verfeinerung zu akzeptablen Gütefaktoren von  $R_1 = 0.1240$  und  $wR_2 = 0.1633$  für alle Reflexe. Die Restelektronendichte ist gering und beträgt lediglich  $+1.382$  bzw.  $-0.717 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Nach 24-stündiger Belichtung liegt in der Struktur nur noch eine einzige Molekülsorte vor. Dabei handelt es sich um pararealgarartige  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle, die durch schwache van der Waals Wechselwirkungen zusammengehalten werden, siehe Abbildung 7.7c. Nachdem weder Moleküle vom  $r$ -Typ, noch uzonitartige  $\text{As}_4\text{S}_5$ -Moleküle auftreten, scheint die Umwandlung vollständig abgeschlossen zu sein. Der Vergleich des finalen Strukturmodells mit dem von *Bonazzi et al.* (1995)<sup>[177]</sup> für „mineralisches“ Pararealgar publizierten bestätigt dies.

**Tabelle 7.2.:** Kristallographische Daten und Messparameter zu  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ . (Belichtungsreihe)

Belichtungsdauer	0h	4h	24h
Verbindung	$\beta\text{-As}_4\text{S}_4$	$\beta\text{-As}_{4.18}$	Pararealgar
Molmasse	427.92 g mol <sup>-1</sup>	441.33 g mol <sup>-1</sup>	427.92 g mol <sup>-1</sup>
Kristallfarbe	rot	rot	orange
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr.15)	$C2/c$ (Nr.15)	$P2_1/c$ (Nr.14)
<i>a</i>	9.996(2) Å	9.962(3) Å	9.958(2) Å
<i>b</i>	9.420(2) Å	9.477(2) Å	9.740(2) Å
<i>c</i>	8.928(2) Å	8.990(3) Å	8.565(2) Å
$\beta$	102.23(3)°	101.58(3)°	97.08(3)°
<i>V, Z</i>	821.6(3) Å <sup>3</sup> , 4	831.6(4) Å <sup>3</sup> , 4	824.4(3) Å <sup>3</sup> , 4
Absorptionskoeffizient	17.044 mm <sup>-1</sup>	17.548 mm <sup>-1</sup>	16.987 mm <sup>-1</sup>
$\rho_{\text{calc}}$	3.460 g cm <sup>-3</sup>	3.525 g cm <sup>-3</sup>	3.448 g cm <sup>-3</sup>
Diffektorimeter		STOE IPDS I	
Strahlung		MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$ Å	
Temperatur		293 K	
$\theta$ -Bereich	3.00 – 25.02°	3.00 – 25.16°	2.94 – 25.10°
<i>hkl</i> -Bereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Anzahl Reflexe	3513	3399	6853
unabhängige Reflexe	692	712	1391
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED <sup>[34]</sup> und X-SHAPE <sup>[35]</sup>	
$R_{\sigma}, R_{\text{int}}$	0.0229, 0.0383	0.0477, 0.0672	0.0974, 0.1285
Completeness to $\theta$	95.1%	95.1%	94.3%
Strukturlösung		SIR92 <sup>[39]</sup>	
Strukturverfeinerung		SHELXL97 <sup>[38]</sup>	
Parameter (Restraints)	38 (0)	66 (0)	73 (0)
GooF	1.021	1.046	0.847
$R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0265, 0.0689	0.0542, 0.1513	0.0582, 0.1358
$R_1, wR_2$ [alle Reflexe]	0.0318, 0.0709	0.0684, 0.1584	0.1240, 0.1633
Restelektronendichte	1.050, -0.433 eÅ <sup>-3</sup>	1.481, -0.635 eÅ <sup>-3</sup>	1.382, -0.717 eÅ <sup>-3</sup>

## 7.2.5 Zusammenfassung und Fazit

Unter Einsatz von vier Hochleistungs-LEDs ( $\lambda = 530 \text{ nm}$ ,  $I = 400 \text{ mA}$ ) ist es gelungen,  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  innerhalb von 24 Stunden vollständig in Pararealgar umzuwandeln. Die Untersuchung der lichtinduzierten Effekte erfolgte mittels Raman-Spektroskopie, Röntgenpulver- und Röntgeneinkristalldiffraktometrie. Vergleicht man die erhaltenen Ergebnisse mit der Literatur findet man eine ausgezeichnete Übereinstimmung. So konnten *Bonazzi et al.* (1996) <sup>[201]</sup> und *Muniz-Miranda et al.* (1996) <sup>[192]</sup> bereits zeigen, dass sich die lichtinduzierte Umwandlung von  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  zu Pararealgar ramanspektroskopisch verfolgen lässt und es dabei mit zunehmender Belichtungsduer zu einer kontinuierlichen Änderung der entsprechenden Intensitäten kommt. Zur Beurteilung des Reaktionsfortschritts, eignet sich vor allem die Bande bei  $272 \text{ cm}^{-1}$  bzw. deren integrale Intensität, da sie nur im Spektrum von Pararealgar auftritt.<sup>[192, 204, 207]</sup> Durch Röntgenpulverdiffraktometrie wurde nachgewiesen, dass die Phasenumwandlung zu Pararealgar vollständig abläuft (alle *r*-Typ- $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle werden in den *p*-Typ umgewandelt) und unter den gegebenen Bedingungen (Probenpräparation, Wellenlänge, Lichtstärke, etc.) nach 24-stündiger Belichtung abgeschlossen ist. Die röntgenographischen Untersuchungen an (un-)belichteten  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  Einkristallen bestätigten darüber hinaus den in der Literatur postulierten Reaktionsmechanismus, wonach die Umwandlung über uzonitartige  $\text{As}_4\text{S}_5$ -Moleküle als Zwischenstufe verläuft. Ein Beleg dafür ist die Fehlordnung, die nach vierstündiger Belichtung auftritt. Sie kann als Überlagerung zweier Käfigmoleküle verstanden werden, wobei das Verhältnis von  $\text{As}_4\text{S}_5$  zu  $\text{As}_4\text{S}_4$  (*r*-Typ) Molekülen bei etwa 17% liegt. Das erhaltene Strukturmodell entspricht damit dem von *Bonazzi et al.* (Kristall "B2-600").<sup>[176]</sup>

Geht man also von einem ähnlichen Verhalten der  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle in den Addukten aus, sollten sowohl die Belichtungstechnik als auch die Charakterisierungsmethoden geeignet sein, um lichtinduzierte Effekte hervorzurufen und gegebenenfalls zu detektieren.

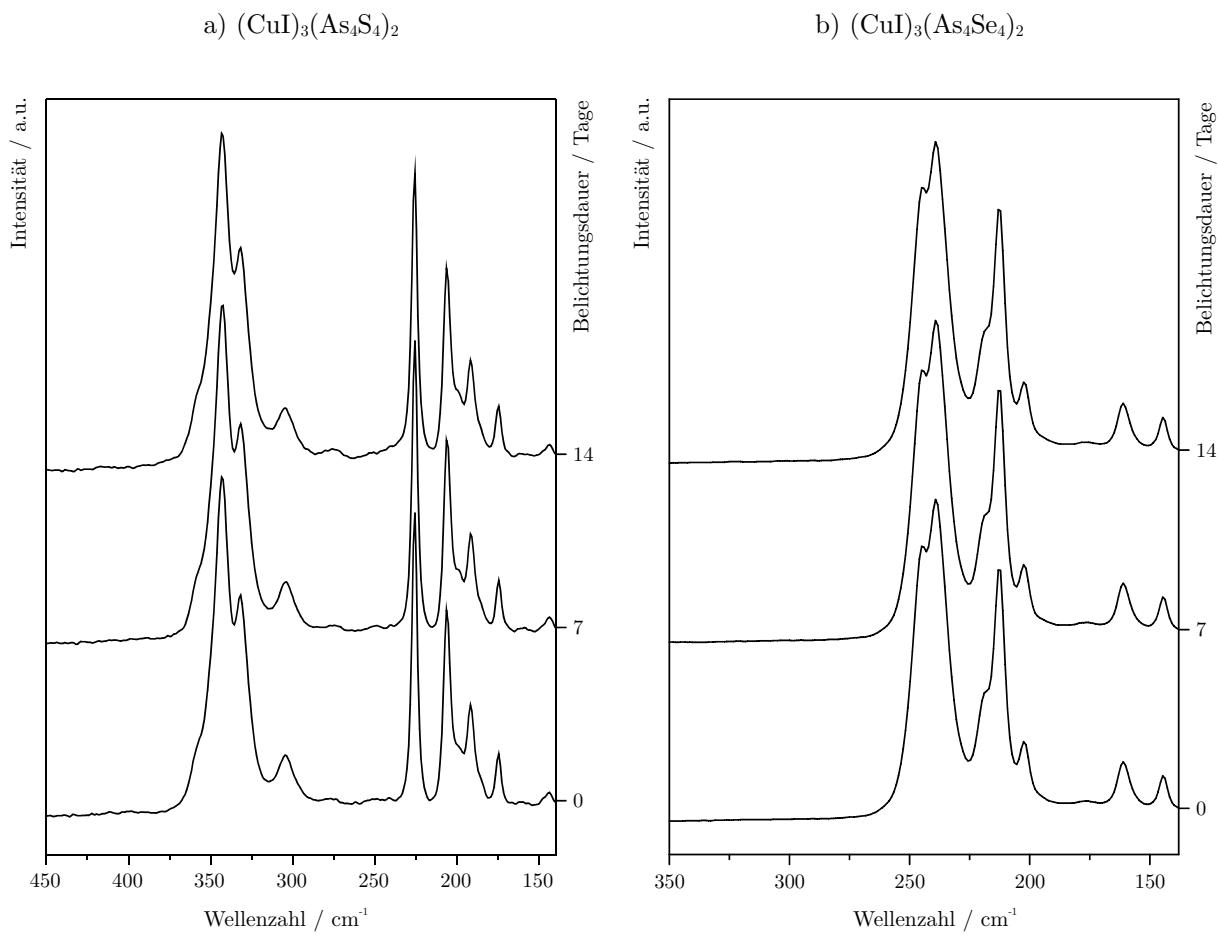
## 7.3 Lichtinduzierte Effekte in $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Q}_4)_2$ ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ )

### 7.3.1 Experimentelles

Zunächst fand die Belichtung der isotyp kristallisierenden Addukte  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Q}_4)_2$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) statt, die in Kapitel 6.3.1 bzw. 6.3.2 vorgestellt wurden. Wie die zugehörigen UV/VIS-Spektren zeigen, siehe Abbildung 6.4 bzw. 6.13, liegt die Absorptionskante für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  bei 664 nm (1.87 eV) und für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  bei 795 nm (1.56 eV). Somit absorbieren beide das grüne Licht der verwendeten LEDs, die mit einer Wellenlänge von 520 – 550 nm emittieren. Für die Belichtungsexperimente wurden die feingepulverten Proben als dünne Schichten zwischen zwei Mylarfolien fixiert und auf einem Flachbettträger befestigt. Die Belichtung erfolgte über einen Zeitraum von insgesamt 14 Tagen und bei einer Stromstärke von 400 mA. Nach jeder Belichtungsperiode (anfangs täglich, später in größeren Zeitabständen) wurde von der jeweiligen Probe ein Raman-Spektrum und ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Danach wurden die beiden Träger wieder zurück in den Kasten gestellt und die Belichtung wurde fortgesetzt.

### 7.3.2 Raman-Spektroskopie

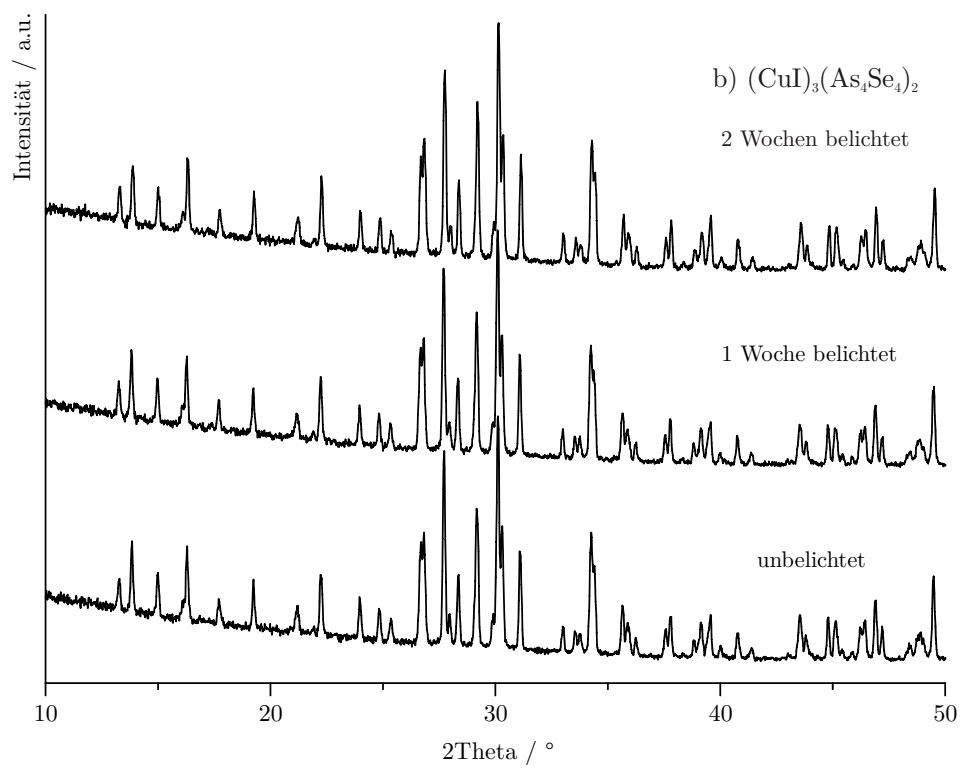
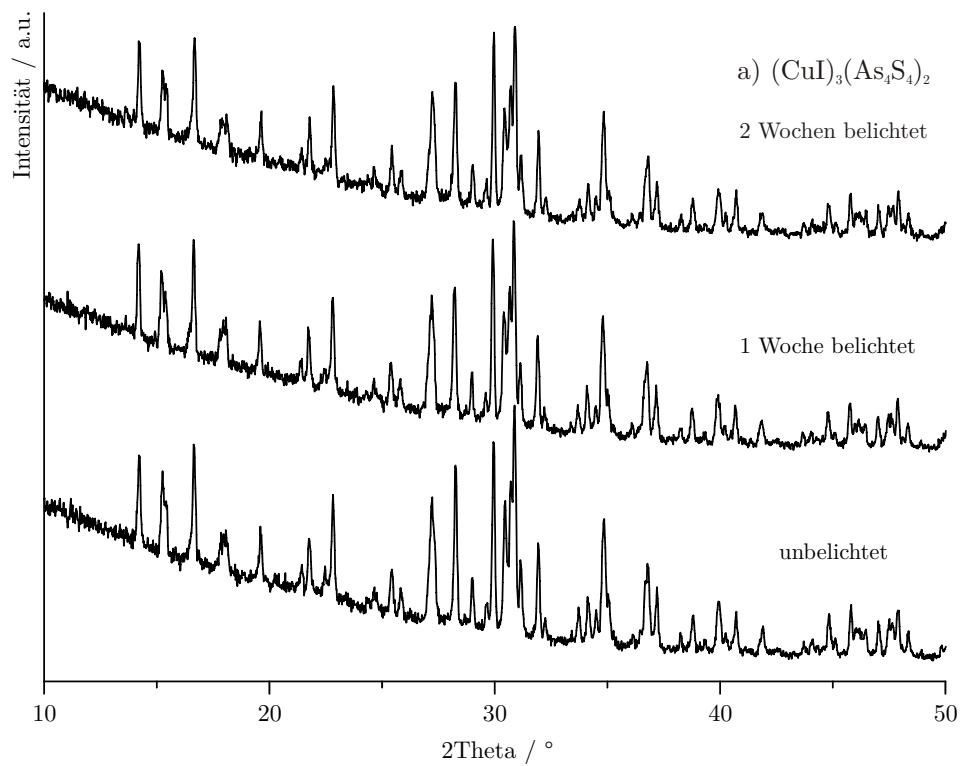
Abbildung 7.8 zeigt die nach unterschiedlicher Belichtungsdauer aufgenommenen Raman-Spektren von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Q}_4)_2$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ). Zur Übersichtlichkeit sind nur die Spektren der unbelichteten Proben, sowie die nach ein- und zweiwöchiger Belichtung dargestellt. Wie zu erkennen ist, treten selbst bei maximaler Belichtungsdauer keinerlei Veränderungen auf. Das gilt sowohl für die Spektren von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  als auch für die Spektren von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$ . In beiden Fällen kommen weder neue Banden hinzu, noch verlieren bestehende an Intensität. Auch eine Bandenverbreiterung ist nicht zu beobachten. Es ist daher anzunehmen, dass die realgarartigen  $\text{As}_4\text{Q}_4$ -Moleküle ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) auch nach der Belichtung intakt und unverändert in den Addukten vorliegen. Eine lichtinduzierte Umwandlung zum *p*-Typ hat demzufolge nicht stattgefunden.



**Abbildung 7.8.:** Raman-Spektren von a)  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  und b)  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer. In beiden Fällen sind auch nach zweiwöchiger Belichtung noch keinerlei Veränderungen feststellbar.

### 7.3.3 Pulverdiffraktometrie

Abbildung 7.9 zeigt die gemessenen Pulverdiffraktogramme der unbelichteten Proben von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4Q_4)_2$  ( $Q = \text{S}, \text{Se}$ ), sowie die nach ein- und zweiwöchiger Belichtung. Analog zur Raman-Spektroskopie treten auch hier mit zunehmender Belichtungsdauer keinerlei Veränderungen auf. Sowohl für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  als auch für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  kommt man nach Indizierung der entsprechenden Diffraktogramme zu dem Ergebnis, dass die Gitterparameter der belichteten Proben im Rahmen des Fehlers identisch zum jeweiligen Ausgangszustand sind. Die Gitterparameter bleiben also im Laufe der Belichtung konstant. Sie betragen  $a = 16.529(2)$  Å,  $b = 12.404(2)$  Å,  $c = 13.324(2)$  Å und  $\beta = 127.28(1)^\circ$  für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  bzw.  $a = 16.779(2)$  Å,  $b = 12.717(2)$  Å,  $c = 13.693(2)$  Å und  $\beta = 127.69(1)^\circ$  für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$ . Bemerkenswert ist außerdem, dass die Reflexe mit zunehmender Belichtungsdauer "scharf" bleiben, d.h. keine Reflexverbreiterung auftritt und folglich die Kristallinität der Proben erhalten bleibt. Insofern decken sich die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie mit denen der Raman-Spektroskopie, wonach in keinem der beiden Addukte lichtinduzierte Effekte zu beobachten sind.



**Abbildung 7.9.:** Pulverdiffraktogramme von a)  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  und b)  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$ , aufgenommen nach unterschiedlicher Belichtungsdauer. In beiden Fällen sind auch nach zweiwöchiger Belichtung keine Veränderungen feststellbar.

### 7.3.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass weder in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  noch in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  lichtinduzierte Veränderungen auftreten. Auch nach zweiwöchiger Belichtung sind die aufgenommenen Raman-Spektren und Pulverdiffraktogramme identisch zum unbelichteten Zustand. Im Vergleich dazu waren für  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  bereits 24 Stunden bei gleicher Belichtungsstärke ausreichend um eine 100%-ige Umwandlung der Moleküle vom *r*-Typ in den *p*-Typ zu erzielen. Nun stellt sich die Frage, warum in den Addukten keine Umwandlung der  $\text{As}_4Q_4$ -Moleküle stattfindet. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, dass für die Umwandlung vom *r*-Typ in den *p*-Typ die Spaltung einer As-As-Bindung zwingend erforderlich ist und zwar unabhängig davon, wie der restliche Umwandlungsmechanismus abläuft. Betrachtet man die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse und der Raman-Spektroskopie, wird deutlich, dass insbesondere die As-As-Bindungen in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4Q_4)_2$  wesentlich stärker sind als im freien Molekül. Belege hierfür sind die kürzeren As-As-Abstände, sowie eine Verschiebung der entsprechenden As-As-Valenzschwingungen zu größeren Wellenzahlen, siehe Kapitel 6.3.1 bzw. 6.3.2. Anders ausgedrückt, führt die Koordination an die Kupfer(I)-halogenid-Matrix zu einer Stabilisierung der *r*-Typ- $\text{As}_4Q_4$ -Moleküle. Die Stabilisierung geht scheinbar soweit, dass die Moleküle nicht nur ohne Fragmentierung in die Addukte eingebaut werden können, sondern auch bei Belichtung intakt bleiben und nicht in den *p*-Typ umgewandelt werden. Möglicherweise würde eine kürzere Wellenlänge als die der verwendeten LEDs zum Erfolg führen. Allerdings könnte es dabei auch zu einer Fragmentierung der Käfigmoleküle kommen. Dementsprechend sind weitere Untersuchungen nötig, die aber Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein sollen.

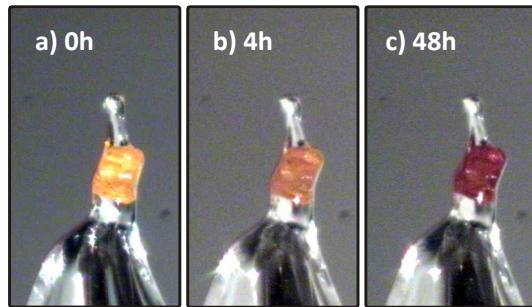
## 7.4 Lichtinduzierte Effekte in $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$

### 7.4.1 Experimentelles

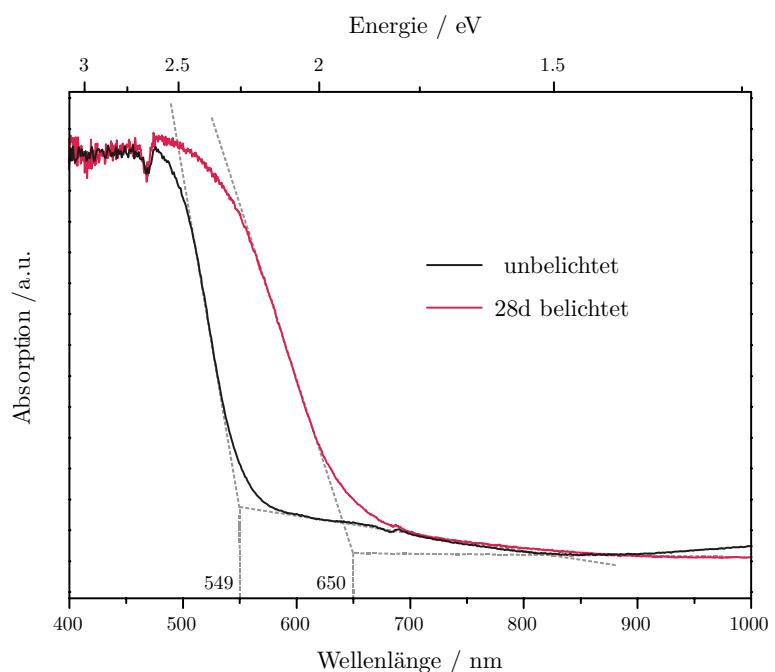
Als Nächstes wurde das Addukt  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  bestrahlt, das in Kapitel 6.3.3 vorgestellt wurde. Wie das zugehörige UV/VIS-Spektrum zeigt, siehe Abbildung 6.19, liegt die Absorptionskante bei 549 nm (2.26 eV). Damit ist  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  in der Lage das grüne Licht der verwendeten LEDs ( $\lambda = 520 - 550$  nm) zu absorbieren. Für die Belichtungsexperimente wurde eine Probe als dünne Schicht zwischen zwei Mylarfolien fixiert und auf einem Flachbettträger befestigt. Die Bestrahlung erfolgte über einen Zeitraum von insgesamt 28 Tagen und bei einer Stromstärke von 400 mA. Nach jeder Belichtungsperiode (anfangs alle 4 Stunden, später in größeren Zeitabständen) wurden von der Probe ein Raman-Spektrum und ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Danach wurde der Träger wieder zurück in den Kasten gestellt und die Belichtung fortgesetzt. Parallel dazu, fand die Belichtung eines  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$ -Einkristalls statt, der nach 0, 4 und 48 Stunden Belichtungszeit auf einem Oxford Gemini Ultra Diffraktometer mit  $\text{Cu}K_{\alpha}$ -Strahlung vermessen wurde.

### 7.4.2 UV/VIS-Spektroskopie

Schon nach relativ kurzer Belichtungsdauer treten erste optische Veränderungen auf. Sowohl die pulverförmige Probe, als auch der  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$ -Einkristall ändern ihre Farbe kontinuierlich von gelb über orange nach rot, siehe Abbildung 7.10. Mit zunehmender Belichtungsdauer erscheint die rote Farbe sogar noch intensiver/dunkler. Der Farbwechsel lässt sich auch UV/VIS-spektroskopisch verfolgen. Abbildung 7.11. zeigt das zu Beginn und am Ende der Belichtungsreihe aufgenommene UV/VIS-Spektrum. Wie zu erkennen ist, liegt die Absorptionskante nach 28-tägiger Belichtung bei 650 nm (1.91 eV) und ist damit im Vergleich zur unbelichteten Probe (549 nm, 2.09 eV) um circa 100 nm zu größerer Wellenlänge verschoben. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass es auch bei der lichtinduzierten Umwandlung von Realgar zu Pararealgar zu einer Farbänderung kommt, diese jedoch genau in umgekehrter Richtung, also von rot nach gelb verläuft.<sup>[204]</sup> Dennoch könnte dies ein erster Hinweis auf eine lichtinduzierte Umwandlung der Moleküle in  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  sein.



**Abbildung 7.10.:** Lichtmikroskopische Aufnahmen des  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$ -Einkristalls nach a) 0 Stunden, b) 4 Stunden und c) 48 Stunden Belichtung. Mit zunehmender Belichtungsdauer kommt es zu einer Farbänderung von gelb über orange nach rot.



**Abbildung 7.11.:** Festkörper-UV/VIS-Absorptionsspektrum von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$ : a) unbelichteter Zustand, b) nach 28-tägiger Belichtung. Die Absorptionskante verschiebt sich bei Belichtung von 549 nm (2.09 eV) nach 650 nm (1.91 eV).

### 7.4.3 Raman-Spektroskopie

Abbildung 7.12 zeigt die nach jeder Belichtungsperiode aufgenommenen Raman-Spektren von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$ . Auch hier treten mit der Zeit Veränderungen auf, die für eine Umwandlung der *r*-Typ- $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle sprechen. So gewinnen die dafür typischen Banden bei  $274 \text{ cm}^{-1}$  und  $341 \text{ cm}^{-1}$  mit zunehmender Belichtungsdauer immer mehr an Intensität. In Abbildung 7.13 ist die normierte integrale Intensität der Bande bei  $274 \text{ cm}^{-1}$  gegen die Belichtungsdauer aufgetragen und soll Aufschluss über den Fortschritt der Umwandlung geben.

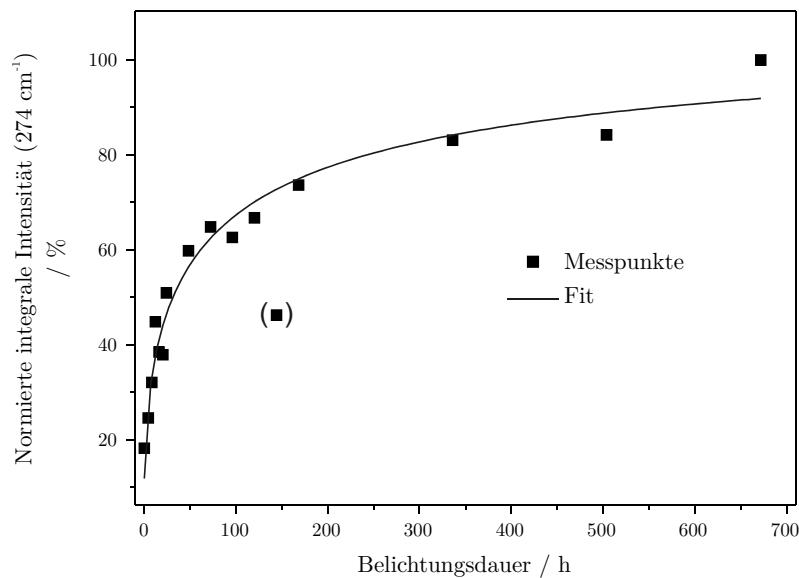
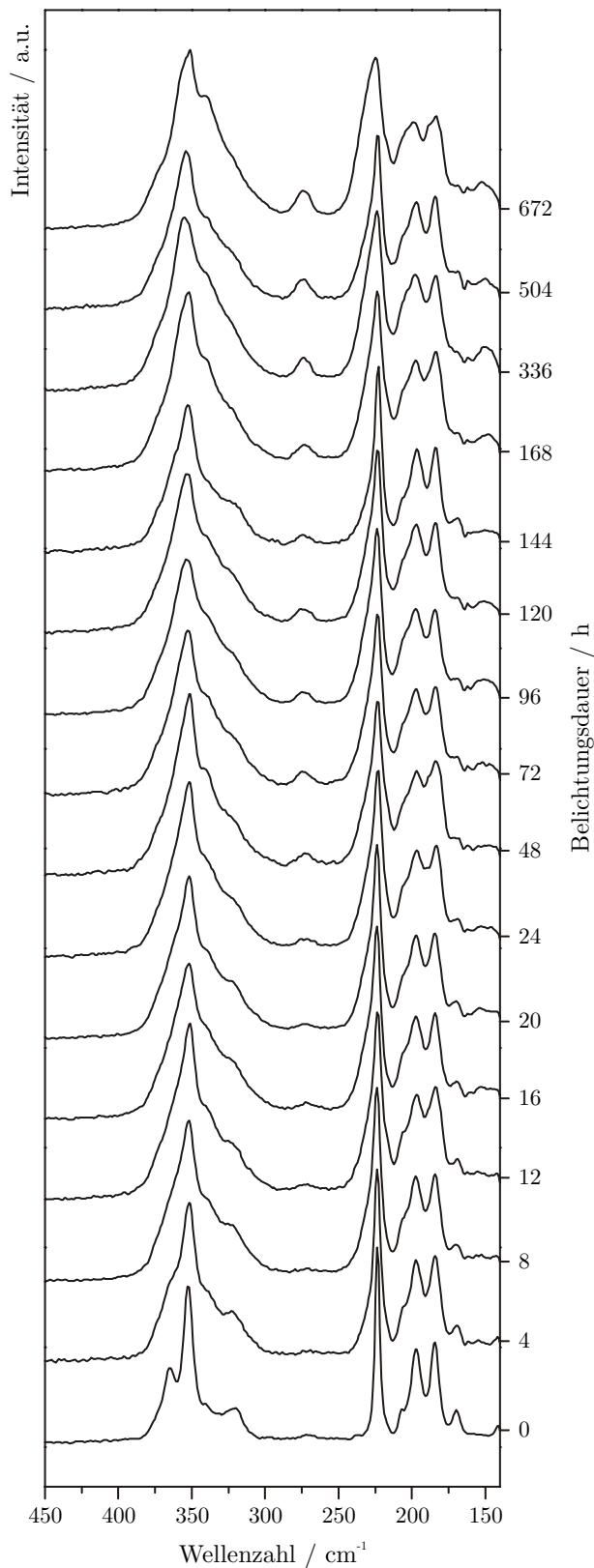


Abbildung 7.13.: Normierte integrale Intensität der Raman-Bande bei  $274 \text{ cm}^{-1}$

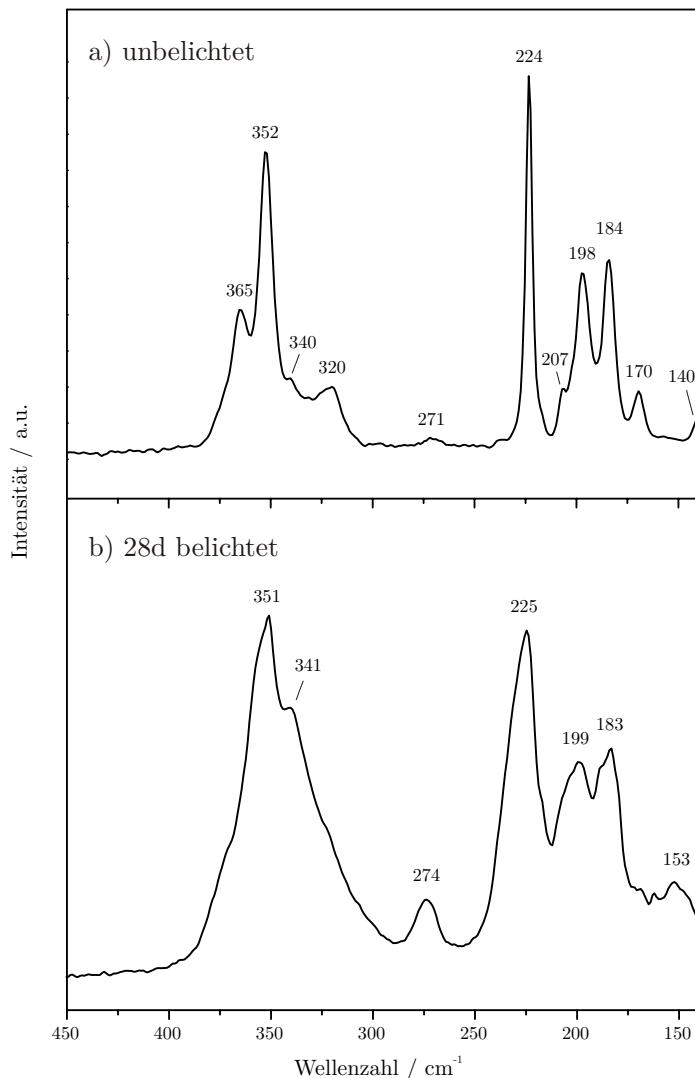
als Funktion der Belichtungsdauer.

Analog zur Referenzverbindung  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  (s.h. Kap. 7.2.2) steigt die Kurve zu Beginn steil an und flacht mit zunehmender Belichtungsdauer ab. Gegen Ende der Belichtung verläuft sie nahezu waagrecht, was ein Indiz dafür ist, dass die Umwandlung nur noch sehr langsam abläuft oder bereits abgeschlossen ist. Zu berücksichtigen ist allerdings, dass die Zeitskala im Vergleich zur Referenzverbindung eine deutlich andere ist. Während die Kurve für  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  bereits nach 24 Stunden ihr Maximum erreicht, ist dies für  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  auch nach über 600 Stunden noch nicht der Fall. Die Tatsache, dass die anderen Banden mit zunehmender Belichtungsdauer nicht an Intensität verlieren, sondern lediglich breiter werden, spricht außerdem dafür, dass die Umwandlung im untersuchten Zeitraum nicht vollständig abläuft und nur ein Teil der *r*-Typ- $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle umgewandelt wird. Demnach sollte in den belichteten Proben stets eine Mischung aus *r*-Typ und *p*-Typ- $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekülen vorliegen. Die Bandenverbreiterung könnte einerseits auf eine weniger geordnete Packung der Moleküle im Übergangszustand hinweisen, andererseits aber auch nur einen "gewöhnlichen" Kristallinitäts-

verlust darstellen, der durch die Belichtung hervorgerufen wird. In Abbildung 7.14 werden die Raman-Spektren zu Beginn und am Ende des Belichtungsexperiments nochmals gegenübergestellt.



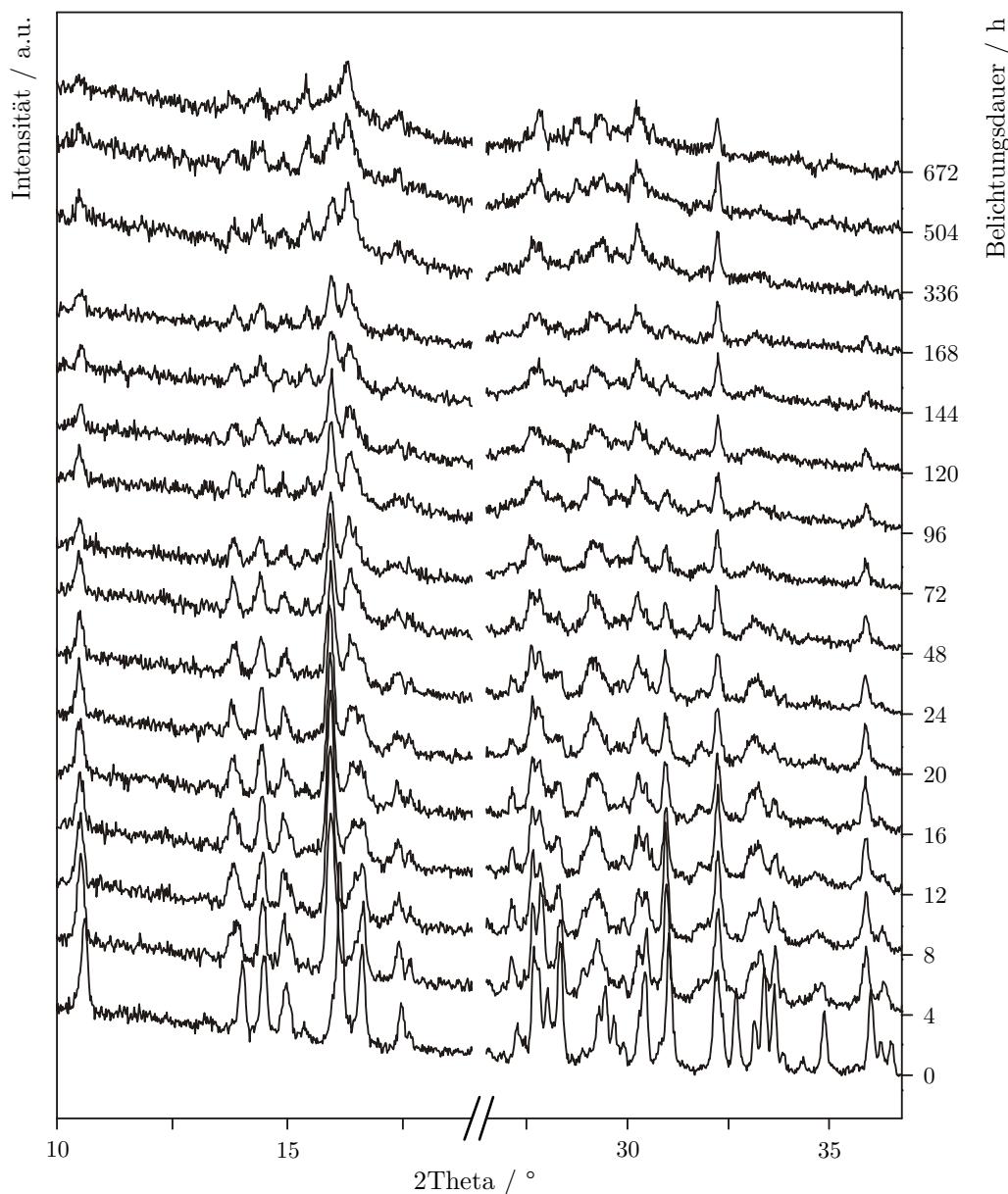
**Abbildung 7.12.:** Raman-Spektren von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer.



**Abbildung 7.14.:** Raman-Spektren von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$ : a) unbelichtete Probe und b) nach 28-tägiger Belichtung (672 Stunden). Die Auflösung ist  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 7.4.4 Pulverdiffraktometrie

Abbildung 7.15 zeigt die nach jeder Belichtungsperiode aufgenommenen Pulverdiffraktogramme von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$ . Auch hier kommt es mit der Zeit zu lichtinduzierten Veränderungen. Allerdings fällt auf, dass die größten Veränderungen im Gegensatz zur Raman-Spektroskopie schon nach relativ kurzer Belichtungsdauer auftreten. Insbesondere der Vergleich der beiden Diffraktogramme zu Beginn und nach 4-stündiger Belichtung zeigt, dass einige Reflexe teilweise deutlich zu kleineren Beugungswinkeln verschoben sind, was mit einer Vergrößerung des Zellvolumens einhergeht.



**Abbildung 7.15.:** Pulverdiffraktogramme von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$ , aufgenommen nach unterschiedlicher Belichtungsdauer. Vor allem zu Beginn ist eine Verschiebung der Reflexe zu kleinerem 2Theta zu beobachten.

Zur Quantifizierung wurden die Gitterkonstanten für alle Proben bis zu einer Belichtungsdauer von maximal 72 Stunden bestimmt. Danach war aufgrund von zunehmender Amorphisierung und abnehmender Intensitäten keine sinnvolle Indizierung mehr möglich und führte nur zu unbrauchbaren Ergebnissen. Abbildung 7.16 zeigt die Entwicklung der verfeinerten Gitterparameter als Funktion der Belichtungsdauer.

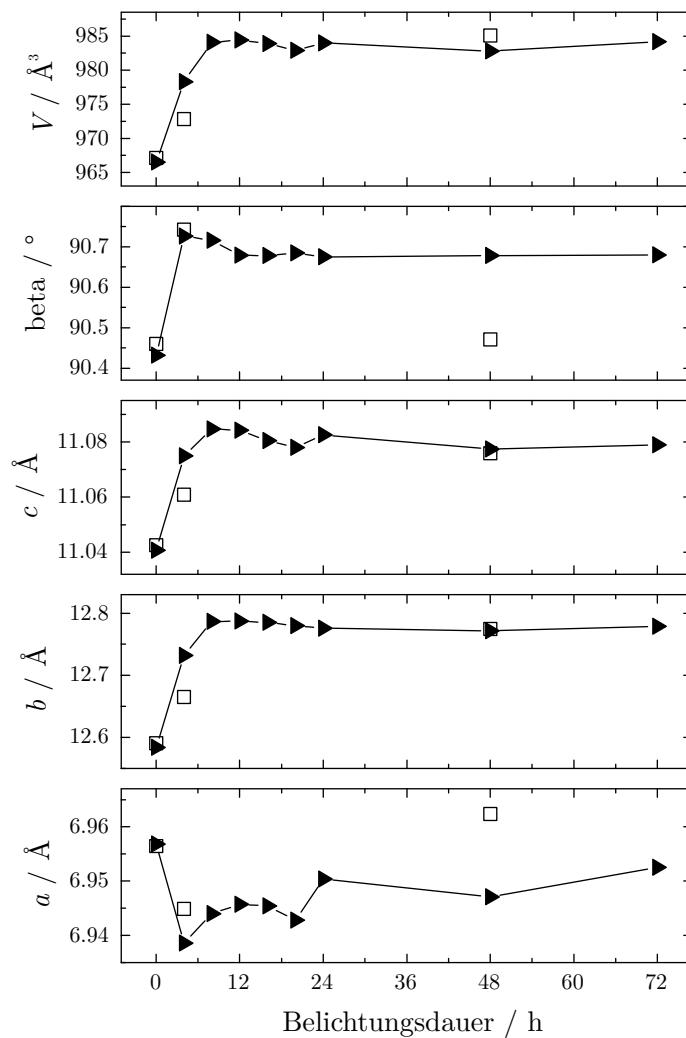


Abbildung 7.16.: Gitterparameter von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  als Funktion der Belichtungsdauer.

Pulverdaten (►), Einkristalldaten (□). Siehe dazu auch Tabelle A7.7.

In den ersten 12 Stunden nehmen die Werte für  $b$ ,  $c$ ,  $V$  und  $\beta$  zu, während  $a$  abnimmt. Wie vermutet, sind die größten Sprünge bereits nach 4-stündiger Belichtung zu verzeichnen. Nach 12 Stunden beträgt das Zellvolumen  $984.4 \text{ \AA}^3$  und ist damit um etwa  $18 \text{ \AA}^3$  größer als vor der Belichtung. Dies lässt sich vor allem auf eine enorme Verlängerung der  $b$ -Achse um  $0.2 \text{ \AA}$  von  $12.584(1)$  auf  $12.787(1) \text{ \AA}$  zurückführen. Im weiteren Verlauf bleiben die Gitterparameter nahezu unverändert, nur  $a$  unterliegt leichteren Schwankungen und nimmt allmählich wieder zu. Ein anderer, wichtiger Aspekt ist, dass in den Diffraktogrammen, auch nach längerer Belichtung, keinerlei Hinweise auf eine Zersetzung von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  auftreten. Die Phasenanalyse zeigt weder ternäre, noch binäre Zersetzungprodukte an, so dass man davon ausgehen muss, dass alle verbliebenen Reflexe zur Ausgangsverbindung gehören.

### 7.4.5 Einkristallstrukturanalysen

Parallel zur pulverförmigen Probe wurde ein  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$ -Einkristall belichtet, der nach 0, 4 und 48 Stunden auf einem Oxford Gemini Ultra Diffraktometer vermessen wurde. Im Folgenden werden die Ergebnisse der drei Strukturanalysen vorgestellt. Eine Übersicht der kristallographischen Daten und Messparameter ist in Tabelle 7.3 aufgeführt. Die Atomlagen und anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang, siehe Tabelle A7.8 bzw. A7.9. Die Bindungslängen und -winkel können der Tabelle A7.10 entnommen werden.

Erwartungsgemäß ergibt sich für den unbelichteten Kristall dasselbe Strukturmodell, wie es bereits in Kapitel 6.3.3 für  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  vorgestellt wurde. Die Qualität des Datensatzes ist etwas schlechter, aber immer noch sehr gut. Alle Reflexe sind indizierbar, die Gütefaktoren  $R_{int} = 0.0363$  und  $R_{\sigma} = 0.0418$  sind ausgezeichnet und auch die Restelektronendichte ist gering. Die stärksten Peaks betragen lediglich  $+1.295$  bzw.  $-0.953 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .

Nach 4-stündiger Belichtung sind am Beugungsbild kaum Veränderungen feststellbar. Die gemessenen Reflexe sind "scharf" und zeigen damit eine unverminderte Kristallinität der Probe an. Zwar gelingt es erneut, alle gemessenen Reflexe zu indizieren, allerdings zeigt die anschließende Verfeinerung der Gitterkonstanten, dass sich diese im Vergleich zur unbelichteten Probe verändert haben. In guter Übereinstimmung mit den Pulverdaten ist für die monoklin *P*-zentrierte Zelle eine Zunahme von  $b$ ,  $c$ ,  $V$  und  $\beta$  zu verzeichnen, während  $a$  abnimmt, siehe Abbildung 7.16. Hervorzuheben ist vor allem die deutliche Verlängerung der  $b$ -Achse von  $12.591(3)$  auf  $12.665(3) \text{ \AA}$ . Wie die weitere Analyse des Datensatzes mit *X-PREP* [208] zeigt, sind die Auslösungsbedingungen für  $2_1 \parallel b$  und  $n \perp b$  weiterhin ohne Ausnahme erfüllt und sprechen wieder für die Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14). Die Strukturlösung mit direkten Methoden gelingt und innerhalb weniger Verfeinerungszyklen ergibt sich dasselbe Strukturmodell wie für den unbelichteten Zustand. Obwohl die Werte für  $R_{int} = 0.0360$  und  $R_{\sigma} = 0.0538$  nahezu unverändert sind, konvergiert die Verfeinerung nun bei deutlich schlechteren Gütefaktoren von  $R_1 = 0.0764$  und  $wR_2 = 0.1944$  für alle Reflexe, siehe Tabelle 7.3. Darüber hinaus treten in der Nähe der  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle ungewöhnlich viele Restelektronendichtepeaks ( $> +2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) auf. Jedoch ist keiner davon signifikant genug, um als mögliche Splitposition für ein neues Arsen- oder Schwefelatom berücksichtigt zu werden. Erschwerend kommt hinzu, dass die Peaks an anderen Positionen des Käfigs auftreten als in den belichteten  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ - oder  $(\text{HgI}_2)(\text{As}_4\text{S}_4)$ -Einkristallen, siehe Kapitel 7.2 bzw. Kapitel 7.5. Auf Basis der vorliegenden Daten ist es daher unmöglich, ein sinnvolles Strukturmodell zu verfeinern, welches die bestehende Fehlordnung mit zwei oder mehr überlagernden

Käfigmolekülen beschreiben würde. Die Umwandlung der *r*-Typ- $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle in den *p*-Typ kann somit nicht eindeutig belegt werden, ebenso wenig wie die intermediäre Bildung von uzonitartigen  $\text{As}_4\text{S}_5$ -Molekülen. Allerdings kann beides auch nicht ausgeschlossen werden. Sicher ist nur, dass die Moleküle größtenteils im *r*-Typ vorliegen. Möglicherweise ist der Anteil an *p*-Typ- $\text{As}_4\text{S}_4$ - bzw.  $\text{As}_4\text{S}_5$ -Molekülen zu gering um bei der Strukturanalyse erfasst zu werden. Dafür sprechen sowohl die Volumenzunahme, die erhöhte Restelektronendichte als auch die schlechteren Gütefaktoren  $R_1$  und  $wR_2$ . In jedem Fall zeigen die Verfeinerungsergebnisse, dass es definitiv zu lichtinduzierten, strukturellen Veränderungen kommt.

Nach 48-stündiger Belichtung sind die gemessenen Reflexe etwas "breiter" und besitzen zudem eine geringere Intensität. Beides deutet auf eine verminderte Kristallinität der Probe hin. Dennoch können wieder alle Reflexe indiziert werden, allerdings hat das Volumen der monoklin *P*-zentrierten Zelle weiter zugenommen und beträgt nun  $985.1(1) \text{ \AA}^3$ . Damit ist es um  $18 \text{ \AA}^3$  größer (+1.8%) als zu Beginn der Belichtungsexperimente, siehe Abbildung 7.16.

Der Hauptgrund hierfür liegt in einer neuerlichen, enormen Verlängerung der *b*-Achse von  $12.665(3) \text{ \AA}$  (nach 4h) auf nun  $12.775(3) \text{ \AA}$ . Die weitere Analyse des Datensatzes zeigt nur wenige Unterschiede zur 4-Stunden-Messung. Die Reflexbedingungen für die Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) sind nach wie vor erfüllt, die Strukturlösung gelingt ohne Probleme und auch die Verfeinerung führt wieder zum gleichen Strukturmodell. Allerdings konvergiert letztere bei nochmals deutlich schlechteren Gütefaktoren von  $R_1 = 0.1237$  und  $wR_2 = 0.3342$ . Dagegen ändern sich die Werte für  $R_{int} = 0.0519$  und  $R_\sigma = 0.0666$  kaum. Alle Atome besitzen nun deutlich erhöhte anisotrope Auslenkungsparameter, siehe Tabelle A7.9. Darüber hinaus ist eine starke Zunahme der Restelektronendichte zu verzeichnen. Der stärkste Peak beträgt  $+5.012 \text{ e\AA}^{-3}$  und liegt in der Mitte einer Arsen-Schwefel-Bindung. Die anderen Peaks sind scheinbar willkürlich um den  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Käfig verteilt, so dass es auch jetzt nicht gelingt ein sinnvolles Splitatom-Modell zu verfeinern. Es gelten somit die gleichen Überlegungen wie oben (nach 4-stündiger Belichtung). Offensichtlich nimmt die "Unordnung" in der Struktur zu, je länger man belichtet. Bemerkenswert ist aber, dass dies zu keinen signifikanten Änderungen in den Bindungslängen und -winkeln führt, siehe Tabelle A7.10.

**Tabelle 7.3.:** Kristallographische Daten und Messparameter für den 0, 4 und 48h belichteten  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$ -Einkristall. Zur Verfeinerung wurde jeweils der gleiche Satz von Atomlagen verwendet, siehe dazu Tabelle A7.8 im Anhang.

Verbindung	$\text{CuBrAs}_4\text{S}_4$		
Molmasse	$571.37 \text{ g mol}^{-1}$		
Belichtungsdauer	0 Stunden	4 Stunden	48 Stunden
Kristallfarbe	gelb	orange	rot
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
$a$	6.956(1) Å	6.945(1) Å	6.962(1) Å
$b$	12.591(3) Å	12.665(3) Å	12.775(3) Å
$c$	11.042(2) Å	11.061(2) Å	11.076(2) Å
$\beta$	90.46(3)°	90.74(3)°	90.47(3)°
$V, Z$	967.1(3) Å <sup>3</sup> , 4	972.8(3) Å <sup>3</sup> , 4	985.1(3) Å <sup>3</sup> , 4
Absorptionskoeffizient	30.734 mm <sup>-1</sup>	30.555 mm <sup>-1</sup>	30.174 mm <sup>-1</sup>
$\rho_{\text{calc}}$	3.924 g mol <sup>-1</sup>	3.901 g mol <sup>-1</sup>	3.853 g mol <sup>-1</sup>
Diffraktometer	Oxford Gemini Ultra		
Strahlung	$\text{Cu}K_{\alpha}, \lambda = 1.54184 \text{ \AA}$		
Temperatur	293 K	293 K	293 K
$\theta$ -Bereich	5.33 – 72.93°	5.31 – 73.47°	5.29 – 73.98°
$hkl$ -Bereich	-8 ≤ $h$ ≤ 5 -15 ≤ $k$ ≤ 14 -13 ≤ $l$ ≤ 12	-8 ≤ $h$ ≤ 8 -15 ≤ $k$ ≤ 13 -12 ≤ $l$ ≤ 13	-7 ≤ $h$ ≤ 8 -15 ≤ $k$ ≤ 13 -9 ≤ $l$ ≤ 13
Anzahl Reflexe	3471	3539	3547
unabhängige Reflexe	1663	1912	1926
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED <sup>[34]</sup> und X-SHAPE <sup>[35]</sup>		
$R_{\sigma}, R_{\text{int}}$	0.0418, 0.0363	0.0538, 0.360	0.0666, 0.0519
Completeness to $\theta$	86.2%	97.7%	96.4%
Strukturlösung	SIR92 <sup>[39]</sup>		
Strukturverfeinerung	SHELXL97 <sup>[38]</sup>		
Parameter (Restraints)	91 (0)	91 (0)	91 (0)
GooF	1.071	1.059	1.368
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0461, 0.1218	0.0692, 0.1854	0.1237, 0.3342
$R_1, wR_2$ [alle Reflexe]	0.0493, 0.1254	0.0764, 0.1944	0.1384, 0.3607
Restelektronendichte	1.295, -0.953 e Å <sup>-3</sup>	2.749, -1.167 e Å <sup>-3</sup>	5.012, -1.247 e Å <sup>-3</sup>

### 7.4.6 Zusammenfassung und Diskussion

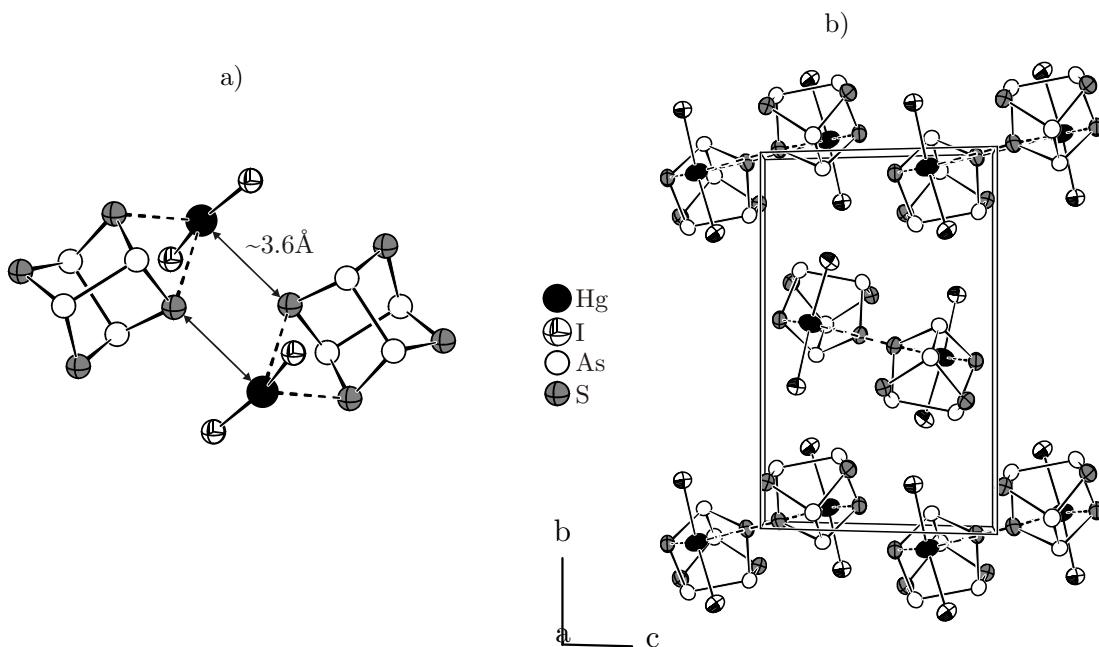
Die vorgestellten Untersuchungsergebnisse belegen eindeutig, dass es zu lichtinduzierten Veränderungen in  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  kommt, wenn man es mit grünem Licht bestrahlt. So tritt bereits nach wenigen Stunden der Belichtung eine Farbänderung von gelb nach rot ein. Etwas widersprüchlich sind die Ergebnisse aus Pulverdiffraktometrie und Raman-Spektroskopie. In den Pulverdiffraktogrammen treten die größten Veränderungen, in Form von signifikanten Verschiebungen der Reflexpositionen zu kleinerem  $2\theta$ , schon nach relativ kurzer Belichtungsdauer auf, während sich die Raman-Spektren mit zunehmender Belichtungsdauer kontinuierlich ändern. Insbesondere die Bande bei  $274 \text{ cm}^{-1}$ , die für die Bildung von *p*-Typ- $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekülen typisch ist, gewinnt im Laufe der Zeit immer mehr an Intensität. Möglicherweise spielt in diesem Zusammenhang auch die im Vergleich zur Röntgenstrahlung geringere Eindringtiefe des Raman-Lasers in die Probe eine Rolle. Der endgültige Beweis für die Umwandlung der *r*-Typ- $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse an einem belichteten Kristall kann letztlich nicht erbracht werden. Möglicherweise ist der Anteil an *p*-Typ- $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekülen oder intermediär gebildeten  $\text{As}_4\text{S}_5$ -Molekülen lediglich zu gering, um bei den Strukturanalysen erfasst zu werden. Nichtsdestotrotz liefern die Strukturanalysen eine Reihe von Hinweisen, die zumindest für eine teilweise Umwandlung der Moleküle sprechen. So nimmt das Zellvolumen der belichteten Kristalle mit der Zeit zu und man beobachtet eine steigende "Unordnung" in den Strukturen. Diese äußert sich in einer erhöhten Restelektronendichte und schlechteren *R*-Werten.

Vergleicht man nun die Ergebnisse für  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  mit denen für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Q}_4)_2$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ), lässt sich ein Zusammenhang zwischen der jeweiligen Kristallstruktur und dem Verhalten bei Belichtung ableiten. Demnach hat die Kupfer(I)-halogenid-Matrix einen entscheidenden Einfluss darauf, ob es zu einer lichtinduzierten Veränderung kommt oder nicht. Führt die Koordination an die Matrix zu einer Stabilisierung der Moleküle, wie in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Q}_4)_2$  treten keine auf. Ist jedoch die Wechselwirkung zwischen der Matrix und den Molekülen eher gering, wie es in  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  der Fall ist, kommt es zu lichtinduzierten Veränderungen. Die Untersuchungsergebnisse belegen somit eindeutig, dass das Verhalten der *r*-Typ- $\text{As}_4\text{Q}_4$ -Moleküle bei der Bestrahlung mit sichtbarem Licht maßgeblich von deren chemischer Umgebung beeinflusst wird.

## 7.5 Lichtinduzierte Effekte in $(\text{HgI}_2)(\text{As}_4\text{S}_4)$

Die Untersuchung der lichtinduzierten Effekte in  $(\text{HgI}_2)(\text{As}_4\text{S}_4)$  [162] erfolgte in Kooperation mit *Poala Bonazzi* und *Luca Bindi* von der Universität Florenz. Zur Wahrung der Priorität wurden die Ergebnisse bereits an anderer Stelle veröffentlicht.<sup>[209]</sup> Sie werden daher im Folgenden nur zusammengefasst vorgestellt, die Details können der entsprechenden Publikation<sup>[209]</sup> entnommen werden.

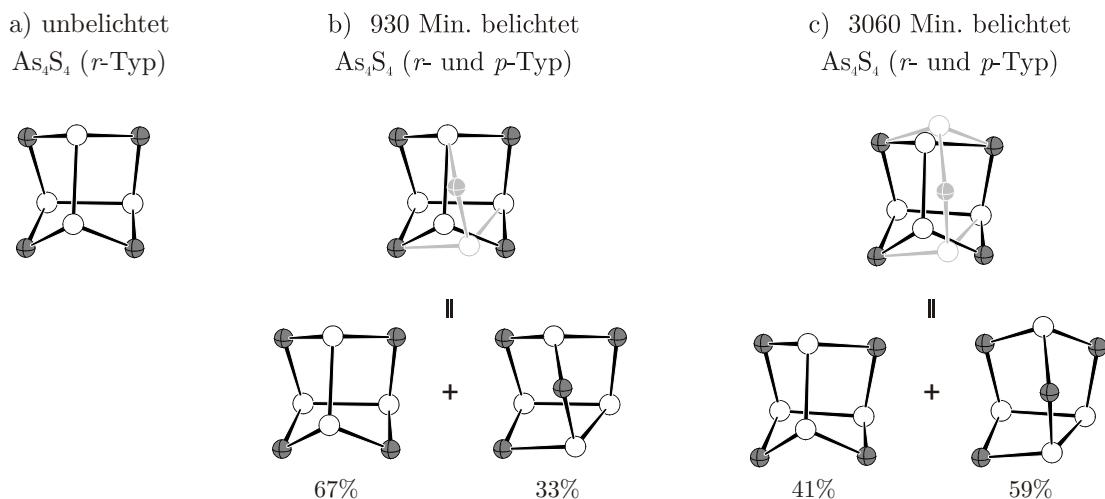
Zur Darstellung von  $(\text{HgI}_2)(\text{As}_4\text{S}_4)$  wurden rotes  $\text{HgI}_2$ , graues Arsen und Schwefel im Verhältnis 1 : 4 : 4 in einer evakuierten Quarzampulle bei  $400^\circ\text{C}$  geschmolzen und anschließend für zwei Wochen bei  $200^\circ\text{C}$  getempert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur befanden sich in der Ampulle orange Kristalle von  $(\text{HgI}_2)(\text{As}_4\text{S}_4)$ , neben einem rot-orangen Pulver. Die Kristallstruktur [162] besteht aus realgarartigen  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Käfigmolekülen und schwach daran koordinierenden, nahezu linearen  $\text{HgI}_2$ -Einheiten, siehe Abbildung 7.17. Bemerkenswert sind zum einen die relativ großen Hg-S-Abstände von  $\sim 3 \text{ \AA}$  und zum anderen der Befund, dass die Koordination an Quecksilber die Bindungsverhältnisse in den  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekülen kaum beeinflusst. Letzteres konnte ramanspektroskopisch belegt werden.<sup>[162]</sup> In  $(\text{HgI}_2)(\text{As}_4\text{S}_4)$  bilden jeweils zwei  $\text{HgI}_2$ -Einheiten und zwei  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle ein zentrosymmetrisches Dimer, siehe Abbildung 7.17. Letztere sind im Motiv einer kubisch dichten Kugelpackung angeordnet. Die kürzesten Abstände zwischen den Dimeren treten zwischen Schwefelatomen auf ( $> 3.7 \text{ \AA}$ ) und sind etwas länger als die Summe der van der Waals Radien<sup>[107]</sup>.



**Abbildung 7.17.:** Ausschnitte aus der Kristallstruktur von  $(\text{HgI}_2)(\text{As}_4\text{S}_4)$ : a) Dimer und b) Projektion der Elementarzelle entlang  $a$ .<sup>[162]</sup>

Zur Untersuchung der lichtinduzierten Effekte wurde ein geeigneter  $(\text{HgI}_2)(\text{As}_4\text{S}_4)$ -Einkristall über einen Zeitraum von insgesamt 3060 Minuten mit polychromatischem Licht ( $\lambda = 550 - 800 \text{ nm}$ ) bestrahlt. In regelmäßigen Zeitabständen erfolgte die Bestimmung der Gitterkonstanten auf einem Bruker Mach 3 Diffraktometer. Zusätzlich wurden nach ausgewählten Belichtungsperioden auch vollständige Datensätze aufgezeichnet und Raman-Spektren aufgenommen.

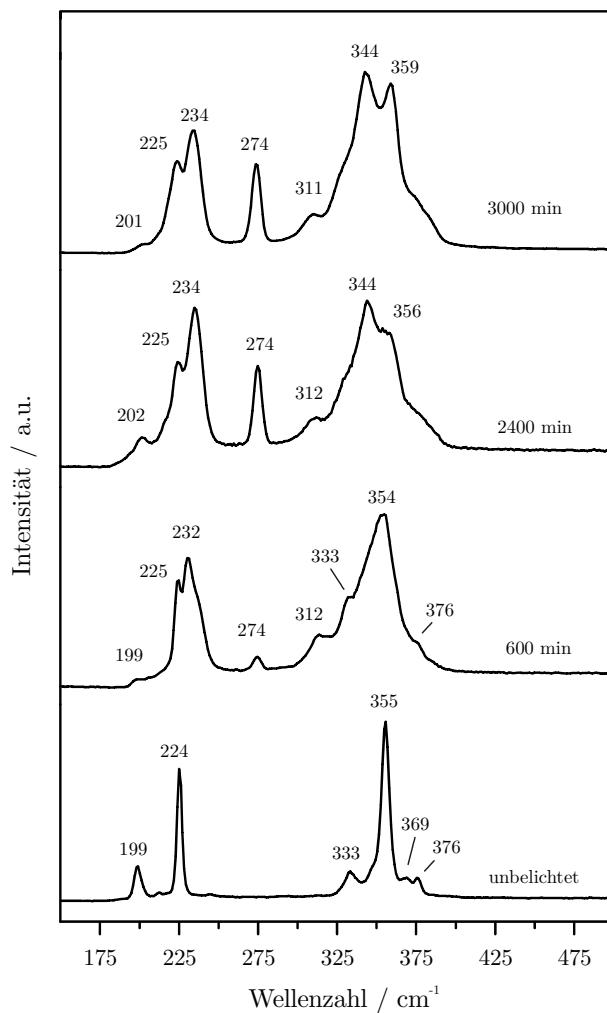
Eine Auftragung der Gitterkonstanten als Funktion der Belichtungsdauer zeigt, dass es mit zunehmender Belichtungsdauer zu einer isotropen Volumenvergrößerung um bis zu  $43 \text{ \AA}^3$  ( $\hat{=} 3.3\%$ , nach 3060 Min.) kommt. Konkret nehmen  $a$ ,  $b$  und  $c$  zu, während der monokline Winkel  $\beta$  kontinuierlich abnimmt. Die Strukturverfeinerungen nach 0, 930 und 3060 Minuten belegen, dass die Volumenzunahme auf einen wachsenden Anteil von *p*-Typ- $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekülen zurückzuführen ist. Diese ersetzen die ursprünglich vorhandenen *r*-Typ- $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle bis zu einem maximalen Anteil von 59%, siehe Abbildung 7.18.



**Abbildung 7.18.:** a) *r*-Typ- $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekül in unbelichtetem  $(\text{HgI}_2)(\text{As}_4\text{S}_4)$ , b) fehlgeordnetes  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekül (*r*-und *p*-Typ) nach 930 Min. Belichtung und c) fehlgeordnetes  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekül (*r*- und *p*-Typ) nach 3060 Min. Belichtung. Der *p*-Typ-Anteil wächst mit zunehmender Belichtungsdauer.

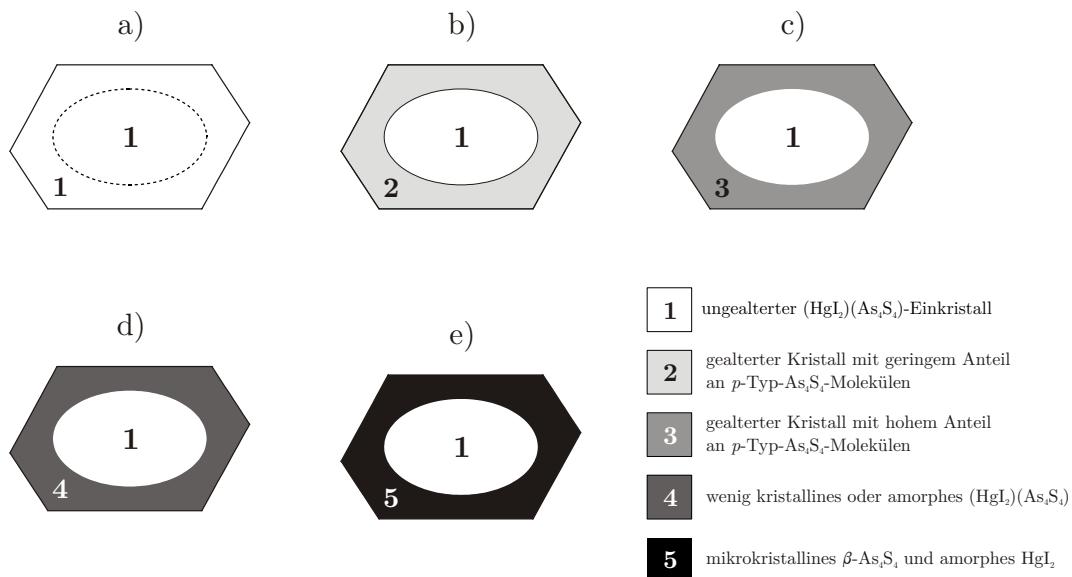
Ab diesem Zeitpunkt nimmt das Zellvolumen auch bei weiterer Belichtung nicht mehr zu. Ein wichtiger Aspekt ist außerdem, dass sich in den fehlgeordneten Strukturmodellen keinerlei Hinweise auf uzonitartige  $\text{As}_4\text{S}_5$ -Moleküle finden. Die partielle Umwandlung der *r*-Typ- $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle in den *p*-Typ lässt sich auch für  $(\text{HgI}_2)(\text{As}_4\text{S}_4)$  ramanspektroskopisch verfolgen. Wie die Spektren in Abbildung 7.19 zeigen, nehmen die Intensitäten der *r*-Typ-spezifischen Banden mit zunehmender Belichtungsdauer allmählich ab. Gleichzeitig nehmen

die Intensitäten der *p*-Typ-spezifischen Banden kontinuierlich zu. Insbesondere die Bande bei  $274 \text{ cm}^{-1}$ , die nur im Spektrum von Pararealgar auftritt, eignet sich um den Umwandlungsfortschritt zu beurteilen. Die Strettschwingungen der  $\text{HgI}_2$ -Einheiten ( $< 200 \text{ cm}^{-1}$ ) wurden gerätebedingt nicht aufgezeichnet. Nach 3000-minütiger Belichtung kann das aufgenommene Spektrum als eine Überlagerung der beiden Spektren von Realgar und Pararealgar interpretiert werden und bestätigt somit die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen.



**Abbildung 7.19.:** Raman-Spektren von  $(\text{HgI}_2)(\text{As}_4\text{S}_4)$  als Funktion der Belichtungsdauer.<sup>[209]</sup> Die Intensitäten der pararealgar-typischen Banden ( $234, 274$  und  $344 \text{ cm}^{-1}$ ) nehmen mit zunehmender Belichtungsdauer kontinuierlich zu.

Bemerkenswert ist, dass, nachdem der belichtete Kristall für 39 Tage im Dunkeln aufbewahrt wurde, Hinweise für eine Reversibilität der Umwandlung gefunden werden. So entsprechen die Gitterkonstanten wieder denen des unbelichteten Kristalls und auch die Strukturverfeinerung ergibt das ursprüngliche Strukturmodell. Allerdings könnte dies auch auf andere Umstände zurückzuführen sein. Eine alternative Erklärung besteht darin, dass das eingestrahlte Licht den Kristall nicht vollständig durchdringen kann. Damit würde zwar eine Umwandlung im äußeren "Mantel" stattfinden, der innere "Kern" jedoch unverändert bleiben. Durch die Bestrahlung findet mit der Zeit eine Amorphisierung des Mantels statt, wodurch dieser zunehmend an Streukraft verliert. In Folge dessen "sieht" der Röntgenstrahl irgendwann nur noch den ungealterten, kristallinen "Kern". Das postulierte Mantel/Kern-Modell, siehe Abbildung 7.20, würde auch erklären, warum in den Strukturanalysen nur ein maximaler *p*-Typ-Anteil von 59% gefunden wird, da stets ein gewisser Anteil an unbelichteten *r*-Typ- $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekülen im Kern verbleiben würde, der nicht von der Umwandlung betroffen ist. Die verfeinerten Strukturmodelle nach 930 und 3060 Minuten entsprächen damit den "gemittelten" Strukturen aus gealtertem Mantel und ungealtertem Kern.



**Abbildung 7.20.:** Schematischer Ablauf der lichtinduzierten Veränderungen in  $(\text{HgI}_2)(\text{As}_4\text{S}_4)$  (Mantel/Kern-Modell).<sup>[209]</sup> a) unbelichteter Einkristall, b) 930 Minuten belichtet c) 3060 Minuten belichtet d) nach 39-tägiger Aufbewahrung im Dunkeln und e) nach 3-monatiger Aufbewahrung im Dunkeln.

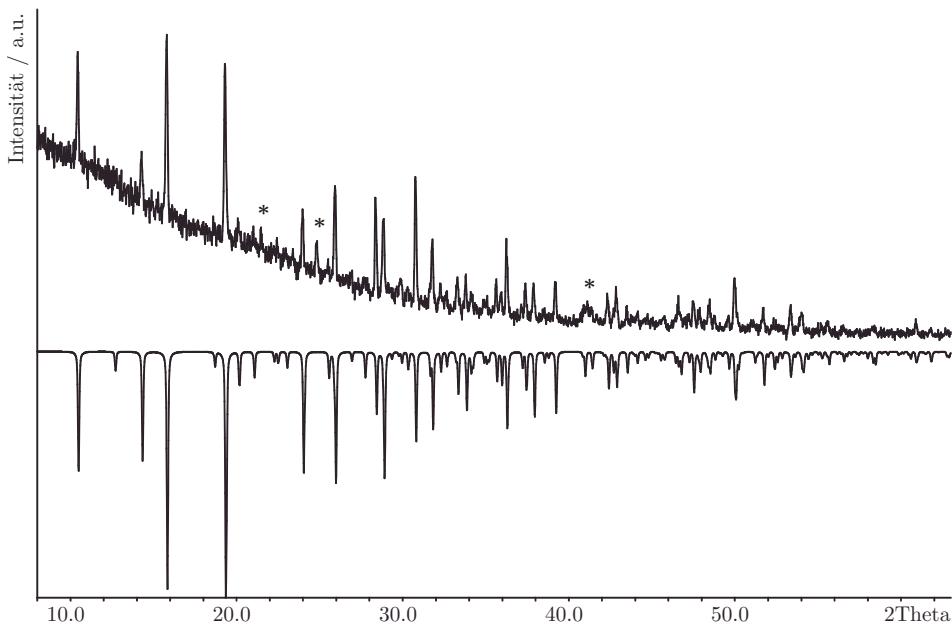
## 8 Die Verbindung $(\text{HgI})_2\text{P}_2\text{S}_6$

### 8.1 Einleitung

Quecksilber(II)-halogenide eignen sich ebenso als präparative Hilfsmittel zur Adduktsynthese wie Kupfer(I)-halogenide. Allerdings wurde bisher ausschließlich von Addukten mit Arsenchalkogeniden berichtet.<sup>[10, 162-163]</sup> Nach *Bräu*<sup>[10]</sup> führt die Umsetzung von  $\text{HgX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit Phosphorchalkogeniden dagegen nicht zur Adduktbildung, sondern zu einer Fragmentierung der Käfigmoleküle und schließlich zur Bildung der ternären Verbindungen  $\text{Hg}_3Q_2X_2$  ( $Q = \text{S}, \text{Se}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Allerdings fanden die Synthesen meist bei relativ hohen Temperaturen ( $> 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) statt.<sup>[10, 210]</sup> Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde deshalb die Suche nach Quecksilber(II)-halogenid-Addukten mit Phosphorchalkogeniden unter "milderer" Bedingungen fortgesetzt. Trotz zahlreicher Ansätze kam es auch hier nicht zu einer Adduktbildung. Allerdings konnte mit  $(\text{HgI})_2\text{P}_2\text{S}_6$  eine sehr bemerkenswerte, quaternäre Verbindung erhalten werden, die im Folgenden vorgestellt wird.

### 8.2 Darstellung

Zur Darstellung von  $(\text{HgI})_2\text{P}_2\text{S}_6$  wurden die Edukte Quecksilber(I)-iodid, roter Phosphor und Schwefel in stöchiometrischen Mengen in einer evakuierten Quarzampulle bei  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt und anschließend zwei Wochen lang bei derselben Temperatur getempert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur befanden sich in der Ampulle gelbe plättchenförmige Kristalle von  $(\text{HgI})_2\text{P}_2\text{S}_6$ , sowie ein gelbes Pulver. Wie das entsprechende Pulverdiffraktogramm in Abbildung 8.1 zeigt, sind neben  $(\text{HgI})_2\text{P}_2\text{S}_6$  noch geringe Mengen an Coccinit (rotes  $\text{HgI}_2$ )<sup>[211]</sup> entstanden.

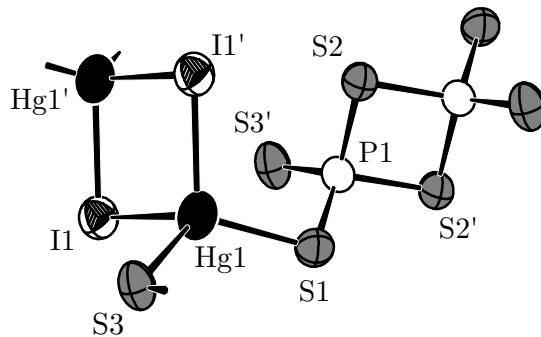


**Abbildung 8.1.:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $(\text{HgI})_2\text{P}_2\text{S}_6$  (positive Intensität) im Vergleich zu einem theoretisch berechneten Diffraktogramm (negative Intensität). Mit „\*“ markierte Reflexe entsprechen den stärksten Reflexen im Diffraktogramm von Coccinit (rotes  $\text{HgI}_2$ )<sup>[211]</sup>.

### 8.3 Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von  $(\text{HgI})_2\text{P}_2\text{S}_6$  wurde durch Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall bestimmt. Die Verfeinerungsergebnisse sind in Tabelle 8.1 aufgeführt, die Atomlagen und anisotropen Auslenkungsparameter können den Tabellen A8.1 und A8.2 im Anhang entnommen werden.

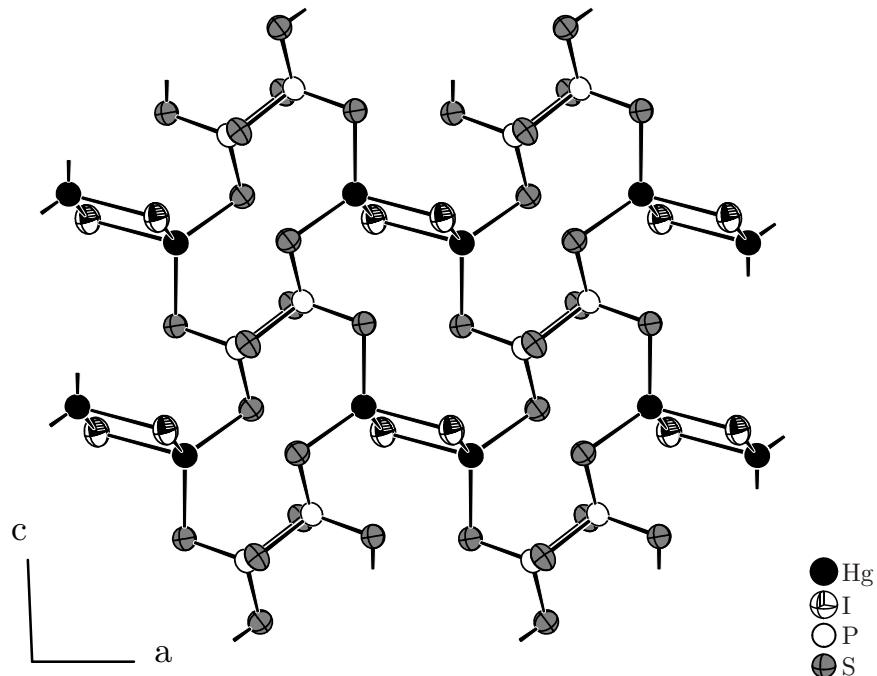
$(\text{HgI})_2\text{P}_2\text{S}_6$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit  $a = 8.431(4)$  Å,  $b = 12.341(9)$  Å,  $c = 6.227(4)$  Å,  $\beta = 92.40(4)^\circ$ ,  $V = 652.5(7)$  Å<sup>3</sup> und  $Z = 4$ . Die Struktur besteht aus je einer Quecksilber-, Iod- und Phosphorlage, sowie drei Schwefellagen. Quecksilber liegt in der Oxidationsstufe +II vor und ist tetraedrisch von zwei Iod- und zwei Schwefelatomen umgeben. Die Hg-S-Abstände betragen 2.504(2) und 2.512(2) Å. Damit sind sie etwas kürzer als in Metazinnober ( $\beta$ -HgS)<sup>[212]</sup> mit  $d(\text{Hg-S}) = 2.531(1)$  Å. Die Hg-I-Abstände sind dagegen mit 2.823(2) Å und 2.863(1) Å deutlich länger als in den binären Verbindungen Coccinit (rotes  $\text{HgI}_2$ )<sup>[213]</sup> und Moschelit ( $\text{Hg}_2\text{I}_2$ )<sup>[211]</sup> mit  $d(\text{Hg-I}) = 2.783(3)$  Å bzw. 2.75(1) Å. Phosphor besitzt die Oxidationsstufe +V und ist tetraedrisch von vier Schwefelatomen in Abständen von 1.992(2) bis 2.133(3) Å umgeben. Je zwei der resultierenden  $\text{PS}_4$ -Tetraeder bilden über eine gemeinsame Kante eine  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Einheit, siehe Abbildung 8.2.



**Abbildung 8.2.:** Verknüpfung der  $[\text{Hg}_2\text{I}_2]^{2+}$  und  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Einheiten in  $(\text{HgI})_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Abstände in Å:  $d(\text{Hg1-I1}) = 2.863(1)$ ,  $d(\text{Hg1-I1}') = 2.823(1)$ ,  $d(\text{Hg1-S1}) = 2.512(2)$ ,  $d(\text{Hg1-S3}) = 2.504(2)$ ,  $d(\text{P1-S1}) = 2.001(3)$ ,  $d(\text{P1-S2}) = 2.133(3)$ ,  $d(\text{P1-S2}') = 2.101(2)$ ,  $d(\text{P1-S3}') = 1.992(2)$ . Winkel in °:  $\angle(\text{Hg1-I1-Hg1}') = 85.16(3)$  und  $\angle(\text{I1-Hg1-I1}') = 94.84(3)$ .

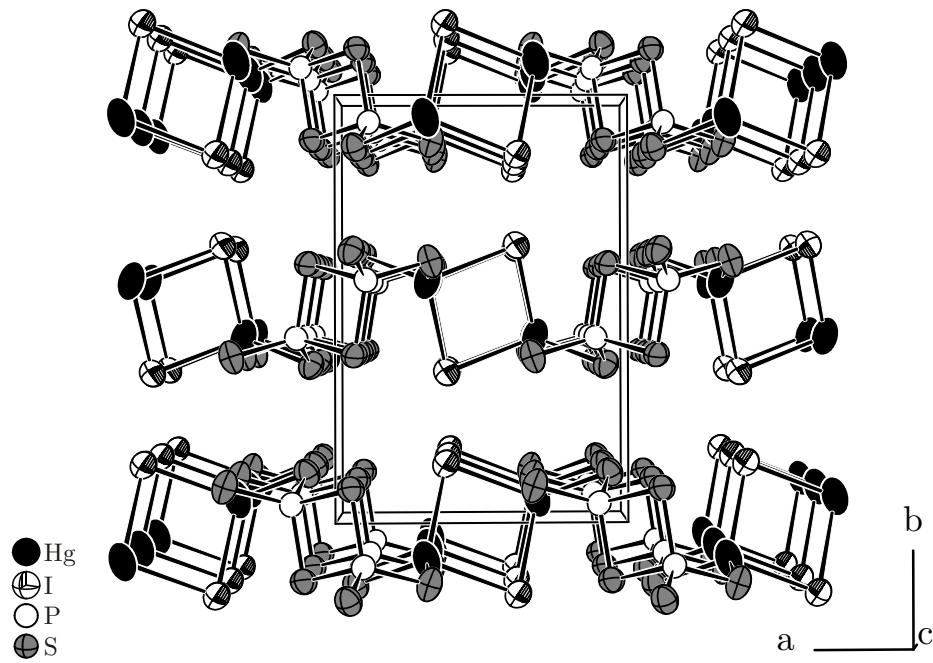
Diese Hexathiometadisphosphat-Anionen treten relativ selten auf. Beispielsweise findet man sie in den Verbindungen  $M_2\text{P}_2\text{S}_6$  ( $M = \text{Ag, Tl, K, Rb oder Cs}$ )<sup>[99-102]</sup>. Auch in  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  und  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$  liegen isostrukturelle  $\text{P}_2\text{S}_6$ -Einheiten vor, allerdings besitzen diese formal keine Ladung, da sie durch einzelne Schwefelatome zu einer polymeren Kette verknüpft sind, vgl. Kapitel 3.3. Wesentlich häufiger sind in der Literatur aber die als Hexathiohypodisphospat-Anionen bekannten ethanalogen  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Einheiten anzutreffen.<sup>[103]</sup>

Die Quecksilber(II)-iodid-Teilstruktur in  $(\text{HgI})_2\text{P}_2\text{S}_6$  besteht aus nahezu quadratischen  $[\text{Hg}_2\text{I}_2]^{2+}$ -Einheiten, siehe Abbildung 8.2. Jede davon ist an vier  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Einheiten gebunden, und umgekehrt ist auch jede  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Einheit an vier  $[\text{Hg}_2\text{I}_2]^{2+}$ -Einheiten gebunden. Durch diese Art der Verknüpfung entstehen neutrale Schichten, die parallel zur (010)-Ebene verlaufen, siehe Abbildung 8.3. Deren Stapelung erfolgt in  $b$ -Richtung gemäß der Stapelfolge AB, siehe Abbildung 8.4. Die kürzesten Abstände zwischen den Schichten betragen 3.538(3) Å für  $\text{S1} \cdots \text{S2}$ - und 3.873(3) Å für  $\text{S3} \cdots \text{I1}$ -Kontakte. Der erste ist etwas kleiner und der zweite etwas größer als die Summe der entsprechenden van der Waals Radien<sup>[107]</sup>. Eine vollständige Liste mit den interatomaren Abständen und Bindungswinkeln in  $(\text{HgI})_2\text{P}_2\text{S}_6$  befindet sich im Anhang, siehe Tabelle A8.3.



**Abbildung 8.3.:** Eine Schicht in  $(\text{HgI})_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Ansicht senkrecht von oben.

Ellipsoide sind mit 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.



**Abbildung 8.4.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{HgI})_2\text{P}_2\text{S}_6$  mit Blick in Richtung *c*. Die Schichten aus Abbildung 8.3 sind in *b*-Richtung gemäß der Stapelfolge AB gestapelt. Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 8.1.:** Kristallographische Daten und Messparameter zu  $(\text{HgI})_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

Summenformel	$\text{HgIPS}_3$
Molmasse	454.64 g mol <sup>-1</sup>
Kristallfarbe	gelb
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr.14)
$a$ <sup>a)</sup>	8.431(4) Å
$b$	12.341(9) Å
$c$	6.227(4) Å
$\beta$	92.40(4)°
$V, Z$	652.5(7) Å <sup>3</sup> , 4
Absorptionskoeffizient	29.385 mm <sup>-1</sup>
$\rho_{\text{calc}}$	4.628 g cm <sup>-3</sup>
Diffaktometer	STOE IPDS I
Strahlung	$\text{Mo}K_{\alpha}, \lambda = 0.71073$ Å
Temperatur	293 K
$\theta$ -Bereich	2.42 – 25.19°
$hkl$ -Bereich	-10 ≤ $h$ ≤ 10 -14 ≤ $k$ ≤ 14 - 7 ≤ $l$ ≤ 7
Anzahl Reflexe	5860
unabhängige Reflexe	1169
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED <sup>[34]</sup> und X-SHAPE <sup>[35]</sup>
$R_{\sigma}, R_{\text{int}}$	0.0233, 0.0401
Completeness to $\theta = 30.09$ °	90.5%
Strukturlösung	SIR92 <sup>[39]</sup>
Strukturverfeinerung	SHELXL97 <sup>[38]</sup>
Parameter	55
GooF	1.041
$R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0234, 0.0565
$R_1, wR_2$ [alle Reflexe]	0.0268, 0.0578
Restelektronendichte	1.467, -0.746 eÅ <sup>-3</sup>

<sup>a)</sup> Die Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert.

Siehe dazu die Abbildungen A8.1 und A8.2 im Anhang.

# 9 Gold(I)-halogenid-Addukte

## 9.1 Einleitung

Als Edelmetall ist Gold nicht besonders reaktiv und kommt deshalb in der Natur hauptsächlich in gediegener Form vor. Dementsprechend sind nur relativ wenige Verbindungen des Goldes bekannt. Oft zeichnen sich diese durch eine geringe thermische Stabilität aus. Abgesehen von wenigen Ausnahmen (z.B.  $\text{CsAu}^{-1}$  [214],  $\text{Au}_3\text{F}_8$  ( $=\text{Au}^{\text{II}}[\text{Au}^{\text{III}}\text{F}_4]_2$ ) [215] oder  $\text{Au}^{\text{V}}\text{F}_5$  [216]) tritt Gold in seinen Verbindungen in den Oxidationsstufen +I und +III auf. Im Allgemeinen bevorzugt  $\text{Au}(\text{I})$  eine lineare Koordination und  $\text{Au}(\text{III})$  eine quadratisch-planare Koordination. Wie Abbildung 9.1 zeigt, gilt das auch für die Halogenide des Goldes.

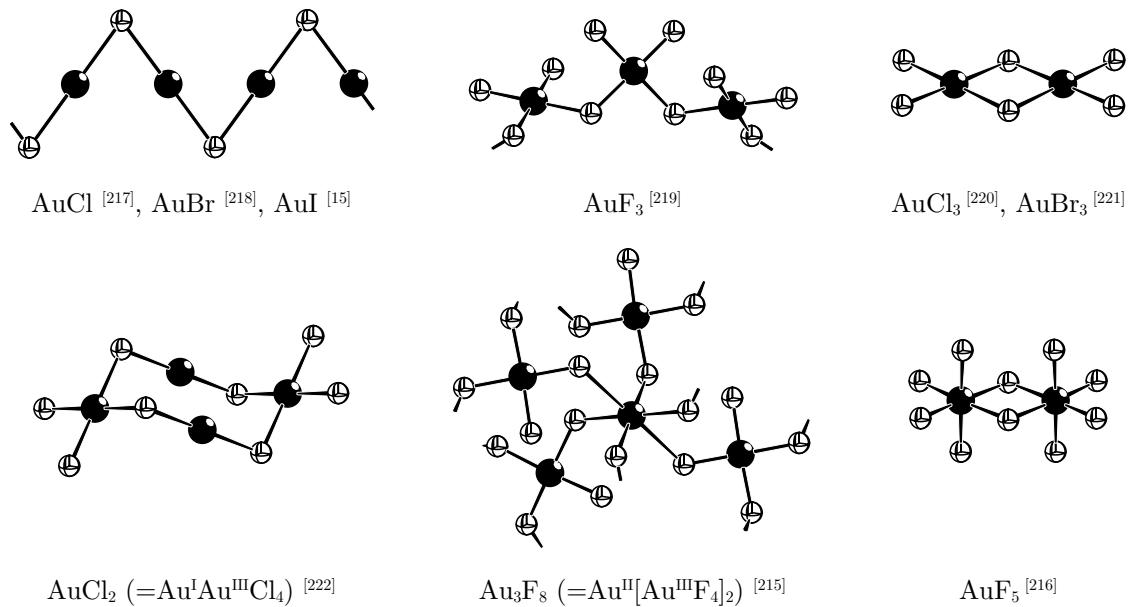


Abbildung 9.1.: Kristallographisch charakterisierte Goldhalogenide. ● Au ⊖ X

Die Gold(I)-halogenide  $\text{AuCl}$ ,  $\text{AuBr}$  und  $\text{AuI}$  bestehen aus Zick-Zack-Ketten, in denen Gold linear von zwei Halogenatomen koordiniert wird. Neben den kovalenten  $\text{Au}-X$ -Bindungen treten relativ kurze Gold-Gold-Abstände mit  $\sim 3.0$  Å auf. Die Bindungsstärken für solche aurophilen  $\text{d}^{10}$ - $\text{d}^{10}$ -Wechselwirkungen liegen bei etwa 10 - 100 kJ mol<sup>-1</sup> und damit im Bereich von Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[223-224]</sup> Die Gold(III)-halogenide sind dagegen aus quadratisch-planaren  $\text{AuX}_4$ -Einheiten aufgebaut. In  $\text{AuCl}_3$  und  $\text{AuBr}_3$  bilden je zwei davon über eine gemeinsame Kante ein  $\text{Au}_2\text{X}_6$ -Dimer, während die quadratisch-planaren  $\text{AuF}_4$ -Einheiten in  $\text{AuF}_3$  über *cis*-ständige Ecken zu einer polymeren Kette verknüpft sind.

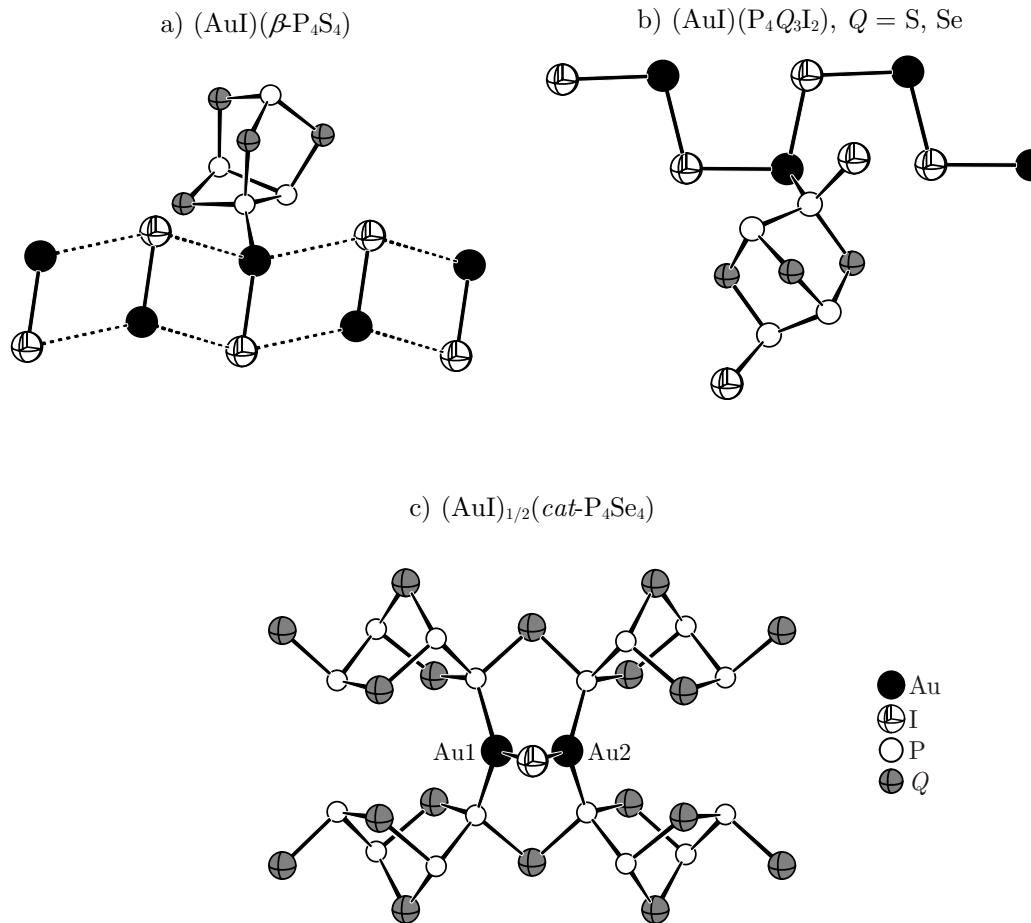
Nachdem der Einsatz von Kupfer(I)-halogeniden als präparatives Hilfsmittel in den letzten Jahren etabliert wurde, konnte *Bräu* zeigen, dass sich dieses Synthesekonzept auch auf Gold(I)-halogenide, insbesondere Gold(I)-iodid übertragen lässt.<sup>[10]</sup> Es folgt zunächst ein kurzer Überblick über die bereits bekannten Gold(I)-iodid-Addukte. Im Anschluss daran wird die neue Verbindung  $(\text{AuI})_3(\text{catena-P}_4\text{Se}_5)$  vorgestellt, die ein bisher noch unbekanntes polymeres Phosphorperselenid enthält.

## 9.2 Bekannte Gold(I)-iodid-Addukte

Eine Reihe von Gold(I)-iodid-Addukten war bereits zu Beginn dieser Arbeit bekannt. Tabelle 9.1 gibt einen Überblick über diese Verbindungen.<sup>[10]</sup> Darüber hinaus existiert mit  $(\text{AuI})(\text{P}_4\text{S}_{10})$  noch eine weitere Verbindung, deren Kristallstruktur jedoch aufgrund von diffuser Streuung nicht endgültig aufgeklärt werden konnte.<sup>[10]</sup> Wie die entsprechenden Ausschnitte aus den Kristallstrukturen zeigen, siehe Abbildung 9.2, koordinieren die Phosphorchalkogenid(-halogenid)moleküle bzw. -polymere ausschließlich über P-Atome an Gold. Die Gold-Phosphor-Abstände liegen dabei im Bereich zwischen 2.295(3) Å und 2.376(2) Å. Des Weiteren beobachtet man in den Addukten sehr unterschiedliche Gold(I)-iodid-Teilstrukturen. Sie variieren von AuI-Leitern in  $(\text{AuI})(\text{P}_4\text{S}_4)$ , über Zick-Zack-Ketten in  $(\text{AuI})(\text{P}_4\text{Q}_3\text{I}_2)$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) bis hin zu isolierten Hanteln in  $(\text{AuI})_{0.5}(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$ . Letzteres stellt in zweifacher Hinsicht eine Ausnahme dar. Zum einen koordinieren nicht Moleküle, sondern *catena-P*<sub>4</sub>*Se*<sub>4</sub>-Polymere an die AuI-Teilstruktur und zum anderen ist die Struktur inkommensurabel moduliert. Die kürzesten Gold-Gold-Abstände ( $> 3.5$  Å) treten in  $(\text{AuI})(\text{P}_4\text{S}_4)$  auf. Für aurophile d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup>-Wechselwirkungen, wie sie in den binären Gold(I)-halogeniden vorliegen, sind diese jedoch definitiv zu groß.

**Tabelle 9.1.:** Kristallographische Daten bekannter Gold(I)-iodid-Addukte.<sup>[10]</sup>

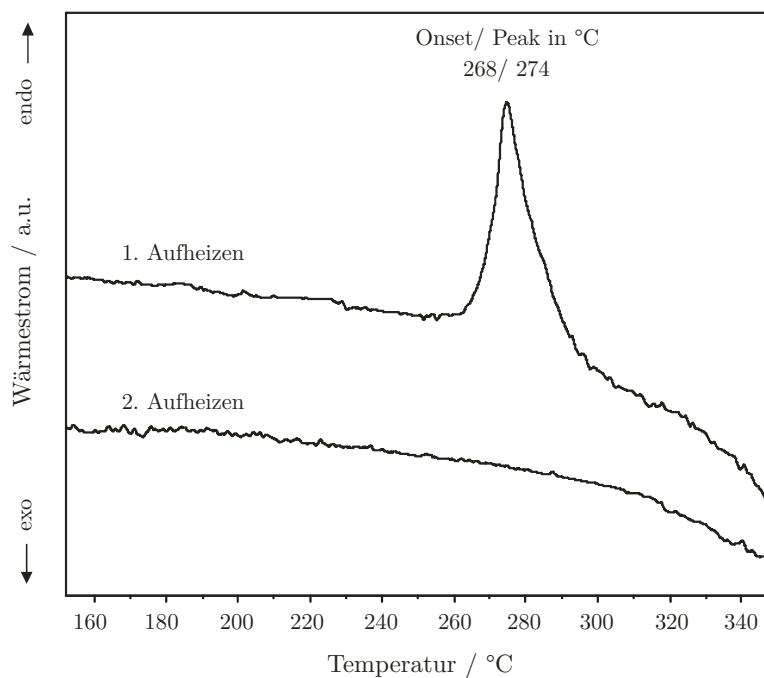
Verbindung	Raumgruppe	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
(AuI)(P <sub>4</sub> S <sub>4</sub> )	<i>P</i> 1	6.658(2)	11.056(4)	7.141(2)	105.50(3)	93.66(3)	92.65(3)
(AuI)(P <sub>4</sub> S <sub>3</sub> I <sub>2</sub> )	<i>Cmce</i>	20.919(4)	6.982(2)	17.140(6)			
(AuI)(P <sub>4</sub> Se <sub>3</sub> I <sub>2</sub> )	<i>Cmce</i>	21.138(4)	7.233(1)	17.359(4)			
(AuI) <sub>1/2</sub> (P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub> )	<i>Pnma</i> (00g)0s0	14.748(3)	20.059(4)	6.731(1)			

**Abbildung 9.2.:** Ausschnitte aus den Kristallstrukturen bekannter Gold(I)-iodid-Addukte.<sup>[10]</sup>

## 9.3 Das Addukt $(\text{AuI})_3(\text{catena-P}_4\text{Se}_5)$

### 9.3.1 Darstellung

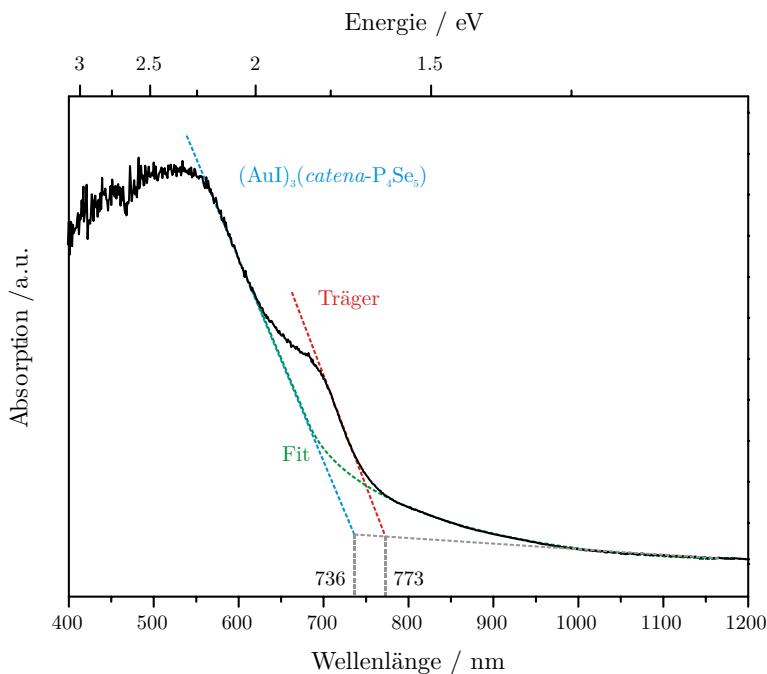
Zur Darstellung von  $(\text{AuI})_3(\text{catena-P}_4\text{Se}_5)$  wurden stöchiometrische Mengen an Gold(I)-iodid, rotem Phosphor und grauem Selen in einer evakuierten Quarzampulle bei 260 °C umgesetzt. Anschließendes zweiwöchiges Temperiern bei 240 °C führte zur Bildung von dunkelroten, stäbchenförmigen Kristallen. Die Verbindung ist über mehrere Wochen an Luft stabil. Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens wurde eine DSC-Messung durchgeführt, siehe Abbildung 9.3. Der endotherme Peak bei 274 °C (Onset 268 °C) während des 1. Aufheizens entspricht dem Zersetzungspunkt von  $(\text{AuI})_3(\text{catena-P}_4\text{Se}_5)$ . Die 2. Aufheizkurve zeigt dagegen keine thermischen Effekte. Gleiches gilt auch für die beiden Abkühlkurven, die zur besseren Übersichtlichkeit nicht im Thermogramm dargestellt wurden.



**Abbildung 9.3.:** DSC-Messung einer Probe von  $(\text{AuI})_3(\text{catena-P}_4\text{Se}_5)$ . Heizrate 3°C/min.  
Dargestellt sind die 1. und 2. Aufheizkurve.

### 9.3.2 UV/VIS-Spektroskopie

$(\text{AuI})_3(\text{catena-P}_4\text{Se}_5)$  absorbiert Licht im sichtbaren Bereich. Passend zur dunkelroten Farbe der Kristalle liegt die Absorptionskante bei 736 nm. Dies entspricht einer optischen Bandlücke von 1.68 eV, siehe Abbildung 9.4. Demnach handelt es sich um einen optischen Halbleiter.



**Abbildung 9.4.:** Festkörper-UV/VIS-Absorptionsspektrum von  $(\text{AuI})_3(\text{catena-P}_4\text{Se}_5)$ . Die Absorptionskante liegt bei 736 nm (1.68 eV). Die Absorptionskante bei 773 nm wird durch den schwarzen Probenträger verursacht.

### 9.3.3 Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von  $(\text{AuI})_3(\text{catena-P}_4\text{Se}_5)$  wurde durch Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall bestimmt. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) mit  $a = 9.476(2)$  Å,  $b = 13.530(2)$  Å,  $c = 13.290(2)$  Å,  $\beta = 94.97(2)^\circ$  und  $Z = 4$ . Die kristallographischen Daten und Messparameter sind in Tabelle 9.2 aufgeführt. Die Atomlagen und anisotropen Auslenkungsparameter können den Tabellen A9.1 und A9.2 im Anhang entnommen werden. Dort befindet sich auch eine vollständige Liste der interatomaren Abstände und Bindungswinkel, siehe Tabelle A9.3.

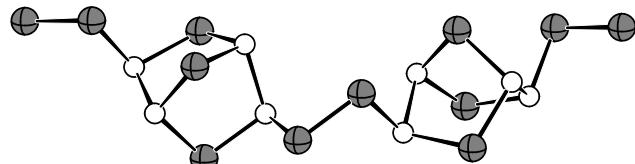
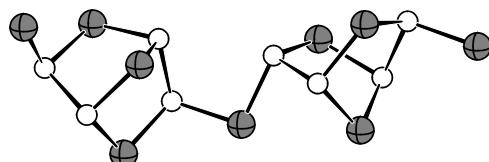
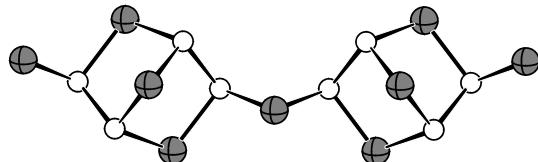
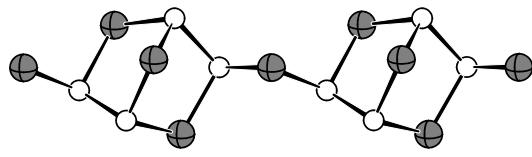
**Tabelle 9.2.:** Kristallographische Daten und Messparameter zu  $(\text{AuI})_3(\text{catena-P}_4\text{Se}_5)$ .

Verbindung	$(\text{AuI})_3(\text{P}_4\text{Se}_5)$
Molmasse	1490.28 g mol <sup>-1</sup>
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr.14)
$a$ <sup>a)</sup>	9.476(2) Å
$b$	13.530(2) Å
$c$	13.290(2) Å
$\beta$	94.97(2)°
$V, Z$	1697.5(5) Å <sup>3</sup> , 4
Absorptionskoeffizient	42.388 mm <sup>-1</sup>
$\rho_{\text{calc}}$	5.831 g cm <sup>-3</sup>
Diffaktometer	STOE IPDS I
Strahlung	$\text{Mo}K_{\alpha}, \lambda = 0.71073$ Å
Temperatur	293 K
$\theta$ -Bereich	2.15 – 25.22°
$hkl$ -Bereich	-11 ≤ $h$ ≤ 11 -16 ≤ $k$ ≤ 16 - 15 ≤ $l$ ≤ 15
Anzahl Reflexe	21168
unabhängige Reflexe	3068
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED <sup>[34]</sup> und X-SHAPE <sup>[35]</sup>
$R_{\sigma}, R_{\text{int}}$	0.0465, 0.0649
Completeness to $\theta = 25.22^{\circ}$	100%
Strukturlösung	SIR92 <sup>[39]</sup>
Strukturverfeinerung	SHELXL97 <sup>[38]</sup>
Parameter	146
GooF	0.892
$R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0295, 0.0570
$R_1, wR_2$ [alle Reflexe]	0.0511, 0.0619
Restelektronendichte	1.918, -0.972 eÅ <sup>-3</sup>

<sup>a)</sup> Die Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert.

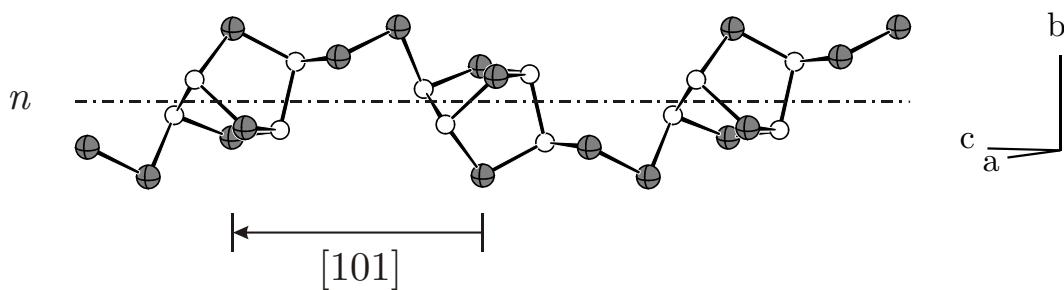
Siehe dazu die Abbildungen A9.1 und A9.2 im Anhang.

$(\text{AuI})_3$  (*catena-P<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>*) ist ein Addukt aus neutralen *catena-P<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>*-Strängen und Gold(I)-iodid. Die Stränge sind aus norbornananalogen P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>-Einheiten aufgebaut, ähnlich zu denen in *catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>* [109, 140]. Im Gegensatz dazu erfolgt ihre Verknüpfung jedoch nicht über einzelne Selenatome, sondern über Diselenbrücken, siehe Abbildung 9.5. Damit ist *catena-P<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>* das erste kristallographisch charakterisierte polymere Phosphorselenid überhaupt.

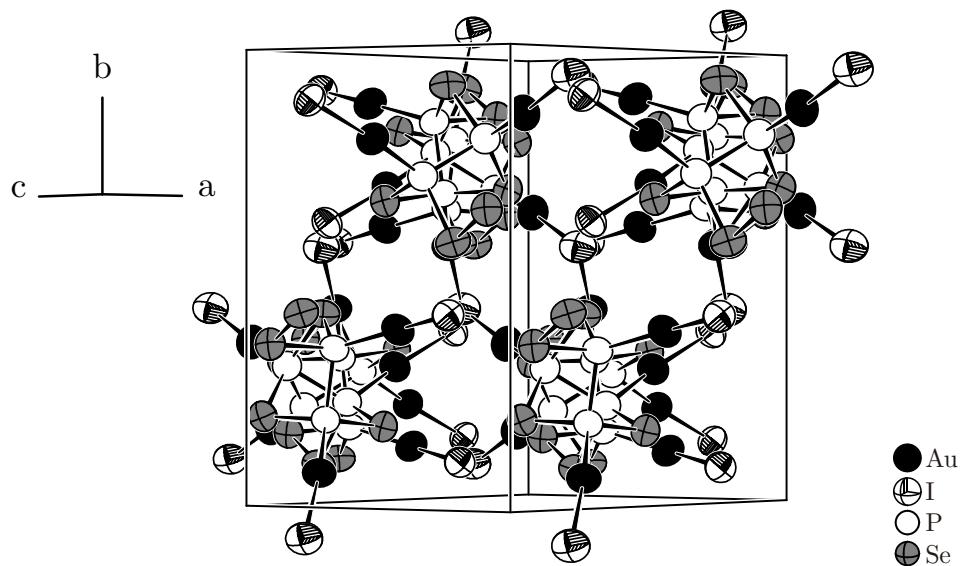
a) *catena-P<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>* in  $(\text{AuI})_3(\text{P}_4\text{Se}_5)$ b) *catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>* in  $\beta-(\text{CuBr})(\text{P}_4\text{Se}_4)$ c) *catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>* in  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{Se}_4)$ d) *catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>*

**Abbildung 9.5.:** Struktureller Vergleich einiger Phosphor-Selen-Polymeren: a) *catena-P<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>* in  $(\text{AuI})_3(\text{P}_4\text{Se}_5)$ , b) *catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>* in  $\beta-(\text{CuBr})(\text{P}_4\text{Se}_4)$ , c) *catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>* in  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{Se}_4)$  [109] und d) *catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>* [140]. Die Polymeren sind zwar stets aus norbornananalogen P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>-Einheiten aufgebaut, diese werden aber nur in  $(\text{AuI})_3(\text{P}_4\text{Se}_5)$  über Diselenbrücken verknüpft.

Wie Abbildung 9.6 zeigt, verläuft eine  $n$ -Gleitspiegelebene parallel zur Polymerachse und führt ähnlich wie in  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) zu einer "Verdrillung" der polymeren Stränge. Die Gleitrichtung [101] ist identisch zur Verlaufsrichtung der Polymere. Nachdem alle Gleitspiegeloperationen, genauso wie „normale“ Spiegeloperationen die Chiralität ändern, müssen die Stränge folglich achiral sein. In (AuI)<sub>3</sub>(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>) bilden sie das Motiv einer hexagonalen Stabpackung. Dazwischen befindet sich Gold(I)-iodid in Form isolierter [AuI]-Hanteln, siehe Abbildung 9.7.

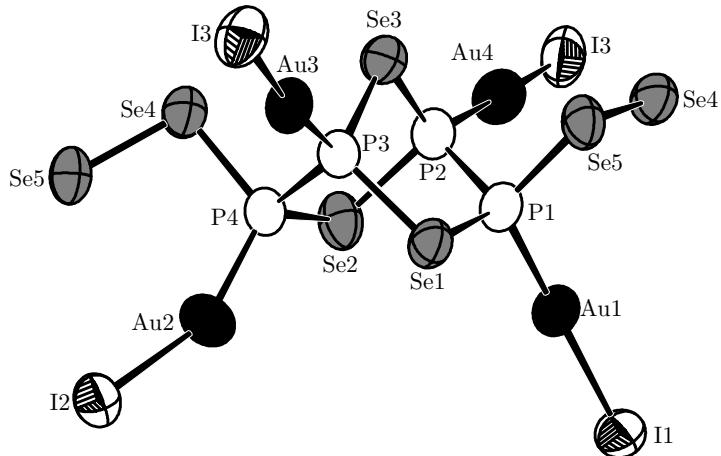


**Abbildung 9.6.:** Achiraler *catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>5</sub> Strang in (AuI)<sub>3</sub>(P<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>). Parallel zur Polymerachse verläuft eine  $n$ -Gleitspiegelebene. Die Gleitrichtung [101] ist identisch zur Verlaufsrichtung der Polymere.



**Abbildung 9.7.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von (AuI)<sub>3</sub>(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>) mit Blick entlang [101]. Die Phosphorperselenide bilden das Motiv einer hexagonalen Stabpackung. Dazwischen befindet sich Gold(I)-iodid in Form von [AuI]-Hanteln. Ellipsoide sind mit 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Bemerkenswert ist zum einen, dass die Koordination der Polymere an Gold ausschließlich über Phosphoratome erfolgt und zum anderen, dass alle Phosphoratome daran beteiligt sind, siehe Abbildung 9.8.

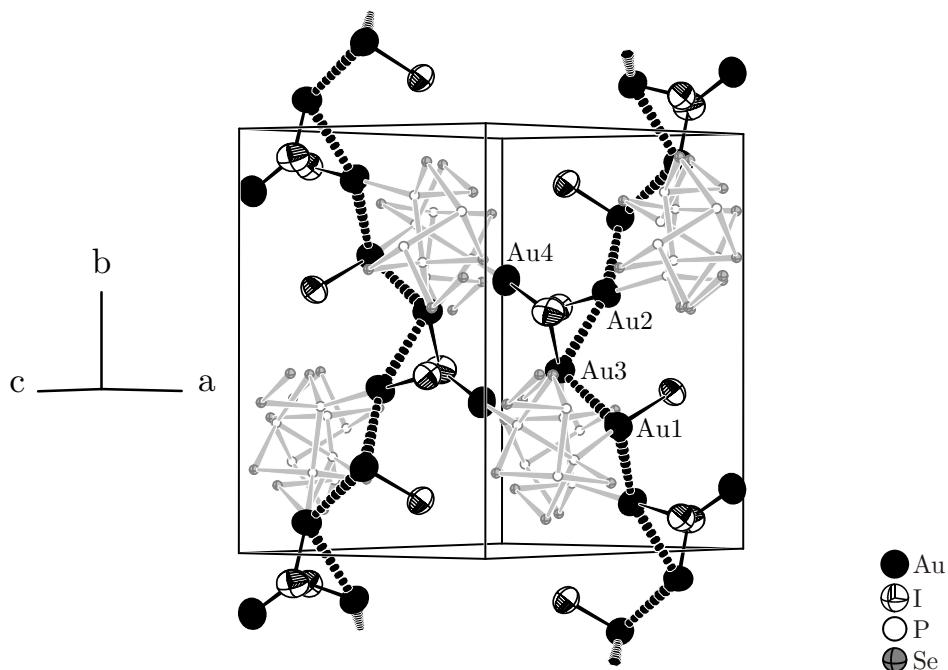


**Abbildung 9.8.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{AuI})_3(\text{catena-P}_4\text{Se}_5)$ . Isolierte  $[\text{AuI}]$ -Hanteln koordinieren an alle Phosphoratome der  $\text{catena-P}_4\text{Se}_5$ -Polymere. Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände in Å:  $d(\text{Au1-I1}) = 2.593(1)$ ,  $d(\text{Au2-I2}) = 2.627(1)$ ,  $d(\text{Au3-I3}) = 2.587(1)$ ,  $d(\text{Au4-I3}) = 2.52(1)$ ,  $d(\text{Au1-I1}) = 2.263(3)$ ,  $d(\text{Au2-P4}) = 2.275(3)$ ,  $d(\text{Au3-P3}) = 2.272(3)$ ,  $d(\text{Au4-P2}) = 2.18(1)$ ,  $d(\text{P1-P2}) = 2.219(5)$ ,  $d(\text{P3-P4}) = 2.211(5)$ ,  $d(\text{Se4-Se5}) = 2.328(2)$ ,  $d(\text{P1-Se1}) = 2.249(4)$ ,  $d(\text{P1-Se5}) = 2.275(4)$ ,  $d(\text{P2-Se2}) = 2.287(4)$ ,  $d(\text{P2-Se3}) = 2.267(4)$ ,  $d(\text{P3-Se1}) = 2.279(3)$ ,  $d(\text{P3-Se3}) = 2.222(3)$ ,  $d(\text{P4-Se2}) = 2.263(3)$ ,  $d(\text{P4-Se4}) = 2.278(3)$ .

Dem Gold kommt dadurch eine lineare Koordination gemäß  $\text{P}-\text{Au}-\text{I}$  zu. Die Bindungswinkel  $\angle(\text{P}-\text{Au}-\text{I})$  sind erwartungsgemäß nahe bei  $180^\circ$ . Nur der Winkel  $\angle(\text{P4}-\text{Au2}-\text{I4}) = 154.68(9)^\circ$  zeigt eine größere Abweichung. Die Abstände  $d(\text{Au}-\text{I})$  entsprechen denen in binärem Gold(I)-iodid [15] und variieren zwischen 2.52(1) und 2.627(1) Å. Die Gold-Phosphor-Abstände  $d(\text{Au}-\text{P})$  liegen im Bereich zwischen 2.18(1) und 2.275(3) Å. Sie sind damit etwas kürzer als in den anderen Gold(I)-iodid-Addukten (s.h. Kap. 9.2) mit  $d(\text{Au}-\text{P}) = \text{ave: } 2.360(9)$  Å. Die Phosphoratome sind jeweils tetraedrisch von einem Gold- und einem Phosphoratom, sowie zwei Selenatomen umgeben. Die Tetraederwinkel weichen zum Teil deutlich vom Idealwert ab und variieren zwischen  $95.2(1)^\circ$  und  $127.2(3)^\circ$ . Wie in den vorgestellten Kupfer(I)-halogenid-Addukten mit  $\text{catena-P}_4\text{Se}_4$ -Polymeren sind die Phosphor-Phosphor-Abstände  $d(\text{P1-P2}) = 2.219(5)$  Å und  $d(\text{P3-P4}) = 2.211(5)$  Å etwas länger (ca. 1%) als in binärem  $\text{catena-P}_4\text{Se}_4$  [140]. Die Phosphor-Selen-Abstände sind dagegen etwas kürzer (ca. 0.5%) und

liegen im Bereich zwischen 2.222(3) Å und 2.287(4) Å. Auch beim Vergleich der Bindungswinkel sind keine signifikanten Unterschiede zu den  $P_4Se_3$ -Einheiten der binären Verbindung festzustellen. Innerhalb einer verbrückenden  $[Se_2]^{2-}$ -Einheit beträgt der Abstand  $d(Se4-Se5) = 2.328(2)$  Å. Damit ist er im Rahmen des Fehlers identisch zu dem in  $\alpha$ -Se<sup>[225]</sup> mit  $d(Se-Se) = \text{ave: } 2.336(6)$  Å. Die vorliegenden Bindungsverhältnisse in den *catena*- $P_4Se_5$ -Polymeren sprechen also für eine schwache Wechselwirkung zwischen ihnen und den daran koordinierenden  $[AuI]$ -Hanteln. Allerdings sollten die Bindungslängen und -winkel nicht die einzigen Kriterien sein um die Stärke der Wechselwirkung zwischen den beiden Teilstrukturen zu beurteilen. Als weitere Methode bietet sich die Raman-Spektroskopie an, siehe Kapitel 9.3.4.

Bemerkenswert ist darüber hinaus eine Lagefehlordnung für Gold, die sich mit Hilfe eines Splitatom-Modells sehr gut beschreiben lässt. Dabei werden zwei kristallographisch unabhängige Lagen Au3 und Au4 erhalten, deren Besetzungs faktoren sich zu 1 addieren. Das Besetzungsverhältnis beträgt 0.947(2) (Au3) zu 0.053(2) (Au4). Offensichtlich wird die Lage Au3 gegenüber der Lage Au4 deutlich bevorzugt.



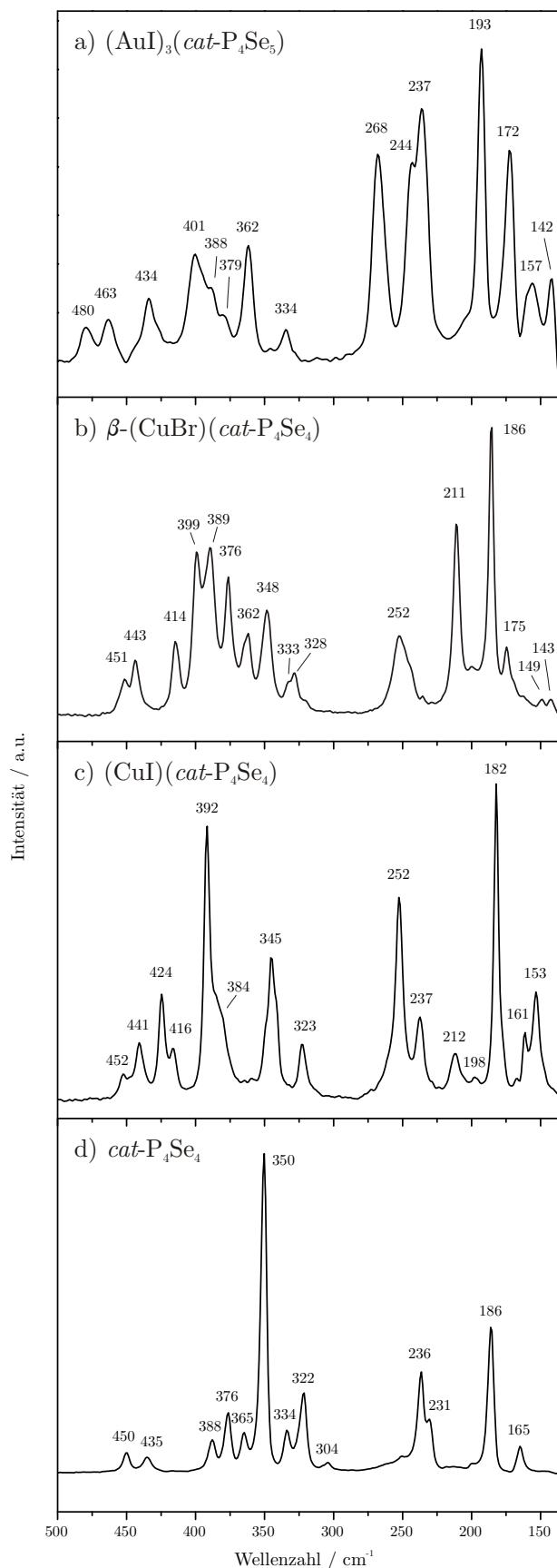
**Abbildung 9.9.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(AuI)_3$ (*catena*- $P_4Se_5$ ). Hervorgehoben ist die AuI-Teilstruktur unter Berücksichtigung aurophiler Wechselwirkungen (= dicke, gestrichelte Linien). Die *catena*- $P_4Se_5$ -Polymere sind als Drahtmodelle gezeichnet. Kurze Gold-Gold-Abstände zwischen Au1, Au2 und Au3 ( $\leq 3.013(1)$  Å) weisen auf starke aurophile Wechselwirkungen hin. Diese „verknüpfen“ die  $[AuI]$ -Hanteln zu  $^1[AuI]$ -Spiralketten. Die Gold-Gold-Abstände zu Au4 sind dagegen deutlich länger ( $\geq 3.25(1)$  Å).

Beim Betrachten der Gold-Gold-Abstände wird der Grund für diese Bevorzugung deutlich. Es zeigt sich, dass die Abstände zu Au4 mit  $d(\text{Au-Au}) \geq 3.25(1)$  Å wesentlich größer sind, als die der übrigen Goldatome untereinander mit  $d(\text{Au-Au}) \leq 3.013(1)$  Å. Berücksichtigt man nun, dass Gold in der Oxidationsstufe +I vorliegt, sind bei den gegebenen Gold-Gold-Abständen aurophile Wechselwirkungen zwischen den d<sup>10</sup>-konfigurierten Kationen zu erwarten. Im Fall von Au4 sind diese jedoch, aufgrund der größeren Abstände, nicht so stark ausgeprägt. Wenngleich die Bindungsstärken bei solchen d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup>-Wechselwirkungen „nur“ im Bereich von Wasserstoffbrückenbindungen liegen [223], haben sie wohl dennoch einen entscheidenden Einfluss auf das Besetzungsverhältnis von Au3/Au4. Daher erscheint es sinnvoll, diese Wechselwirkungen auch bei der Beschreibung der AuI-Teilstruktur zu berücksichtigen, siehe Abbildung 9.9. Dementsprechend sollte man die [AuI]-Hanteln weniger als isolierte Einheiten betrachten, sondern vielmehr als  $^1\text{[AuI]}_\infty$ -Spiralketten.

### 9.3.4 Raman-Spektroskopie

Abbildung 9.10a zeigt das Raman-Spektrum von (AuI)<sub>3</sub>(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>). Dieses wird dominiert von den Valenzschwingungen ( $> 300$  cm<sup>-1</sup>) und Deformationsschwingungen ( $< 250$  cm<sup>-1</sup>) der Phosphorperselenide. Letztere überlagern unter Umständen mit den Au-I-Streckschwingungen der [AuI]-Hanteln, die erfahrungsgemäß um 170 cm<sup>-1</sup> auftreten.<sup>[151, 226-228]</sup> In diesem Bereich sind auch die Au-P-Streckschwingungen zu erwarten, so dass eine eindeutige Zuordnung dieser Banden nicht möglich ist.<sup>[151, 227-229]</sup> Tabelle 9.3 fasst die gemessenen Frequenzen und deren relative Intensitäten zusammen.

Um zu beurteilen, inwieweit die Bindungsverhältnisse in den *catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>-Polymeren durch die Koordination an Gold(I)-iodid beeinflusst werden, wäre ein Vergleich mit dem Raman-Spektrum der „matrix-freien“ Polymere sehr hilfreich. Allerdings ist *catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>5</sub> in binärer Form bislang unbekannt. Stattdessen bietet sich als Alternative der Vergleich mit (CuX)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) ( $X = \text{I}, \text{Br}$ )<sup>[109]</sup> und binärem *catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub><sup>[109, 140]</sup> an, siehe Abbildung 9.10b-d.



**Abbildung 9.10.:** Vergleich der Raman-Spektren von a)  $(\text{AuI})_3(\text{catena-}\text{P}_4\text{Se}_5)$ ,

b)  $\beta-(\text{CuBr})(\text{catena-}\text{P}_4\text{Se}_4)$ , c)  $(\text{CuI})(\text{catena-}\text{P}_4\text{Se}_4)$  und d)  $\text{catena-}\text{P}_4\text{Se}_4$ .

<sup>†</sup> Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Spektren (c, d) stimmen sehr gut mit der Literatur überein.<sup>[109, 140]</sup>

Auch wenn die Phosphor-Selen-Polymere in den betrachteten Verbindungen etwas unterschiedlich aufgebaut sind, siehe Abbildung 9.5, bestehen sie doch allesamt aus norbornananalogen  $P_4Se_3$ -Einheiten. Dementsprechend könnte man erwarten, dass ihre Spektren zumindest in Teilbereichen eine gewisse Übereinstimmung zeigen. Auf den ersten Blick sind jedoch nur wenige Gemeinsamkeiten zu erkennen, so dass eine Zuordnung der Banden durch Analogieschluss nahezu unmöglich wird. Insbesondere der Bereich zwischen 220 und  $280\text{ cm}^{-1}$  zeigt für  $(AuI)_3(catena-P_4Se_5)$  eine Reihe von starken Banden (237, 244, 268  $\text{cm}^{-1}$ ), die so in den anderen Spektren nicht auftreten. Zweifellos ist eine davon auf die Se-Se-Streckschwingung zurückzuführen, die erfahrungsgemäß bei etwa  $250\text{ cm}^{-1}$  auftritt.<sup>[230-232]</sup> Bemerkenswert ist außerdem, dass nur im Spektrum von  $(AuI)_3(catena-P_4Se_5)$ , Banden über  $450\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden (463, 480  $\text{cm}^{-1}$ ), was einer Blauverschiebung der P-Se-Valenzschwingungen um bis zu  $30\text{ cm}^{-1}$  entspricht. Demzufolge ist in  $(AuI)_3(catena-P_4Se_5)$  von einer stärkeren Wechselwirkung zwischen den P-Se-Polymeren und der Matrix auszugehen als in den anderen Addukten.

**Tabelle 9.3.:** Raman-Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) für  $(AuI)_3(catena-P_4Se_5)$ .

Nr.	Raman-Frequenzen (in $\text{cm}^{-1}$ )	Intensität
1	142	schwach
2	157	schwach
3	172	stark
4	193	sehr stark
5	237	stark
6	244	stark
7	268	stark
8	334	sehr schwach
9	362	mittel
10	379	sehr schwach
11	388	schwach
12	401	mittel
13	434	schwach
14	463	sehr schwach
15	480	sehr schwach

# 10 AuPSe<sub>2</sub> und CuAsSe<sub>2</sub> -Ternäre Münzmetallverbindungen mit ungewöhnlichen $_{\infty}^1[PnSe_2^-]$ -Polyanionen

## 10.1 Literaturüberblick

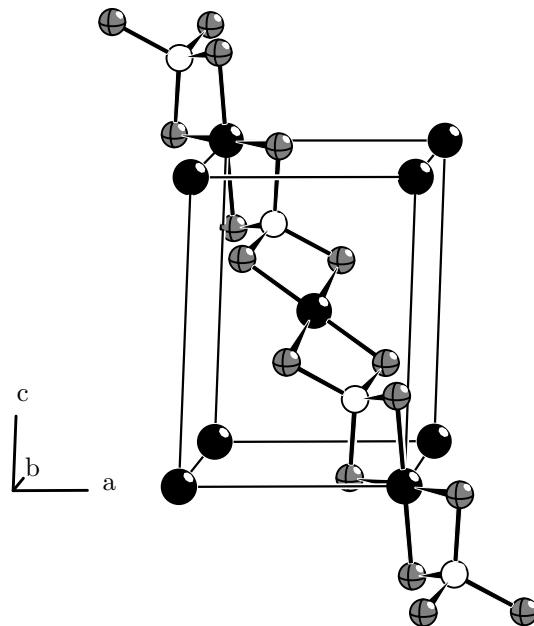
### Goldverbindungen

In den Systemen Au-*Pn*-*Q* mit *Pn* = Pnikogen und *Q* = Chalkogen wurden bislang nur die in Tabelle 10.1 aufgeführten Verbindungen strukturell charakterisiert. Darunter ist AuPS<sub>4</sub> die einzige nicht-oxidische Verbindung. Sie wurde erstmals von *Pätzmann et al.* (1986) durch Zusammenschmelzen der Elemente bei 600°C dargestellt, allerdings konnte die Kristallstruktur nicht eindeutig bestimmt werden.<sup>[233]</sup> Dies gelang erst *Jörgens et al.* im Jahr 2003.<sup>[234]</sup> In AuPS<sub>4</sub> liegt Gold in der Oxidationsstufe +III vor und befindet sich auf den Ecken, sowie im Zentrum einer triklinen Elementarzelle, siehe Abbildung 10.1. Es ist quadratisch-planar von vier Schwefelatomen im Abstand von 2.348(3) - 2.350(4) Å umgeben. Jedes Phosphoratom bildet mit vier Schwefelatomen einen PS<sub>4</sub>-Tetraeder. Durch die alternierende Verknüpfung von AuS<sub>4</sub>-Quadraten und PS<sub>4</sub>-Tetraedern entstehen eindimensional unendliche AuPS<sub>4</sub>-Stränge, die entlang [111] verlaufen und im Motiv einer hexagonalen Stabpackung angeordnet sind.

**Tabelle 10.1.:** Kristallographisch charakterisierte Verbindungen im System Au-*Pn*-*Q* (*Pn* = Pnikogen, *Q* = Chalkogen).

Verbindung	RG <sup>a)</sup>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Lit. <sup>b)</sup>
AuPS <sub>4</sub>	<i>P</i> 1	5.891(1)	6.961(1)	8.063(2)	78.18(3)	87.59(3)	79.29(3)	[234]
AuBi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<i>P</i> 4/ <i>ncc</i>	8.6703(4)	8.6703(4)	6.0301(3)				[235]
Au <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	<i>Pcab</i>	5.889(1)	8.847(2)	34.674(6)				[235]
AuN <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	7.751(2)	8.102(2)	8.987(2)		112.67(3)		[236]

<sup>a)</sup> Raumgruppe, <sup>b)</sup> Literatur

Abbildung 10.1.: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von AuPS<sub>4</sub>.<sup>[234]</sup>

### Kupferverbindungen

Die Suche in der ICSD (Inorganic Crystal Structure Database 2011-1)<sup>[237]</sup> nach Verbindungen in den Systemen Cu-*Pn*-*Q* (*Pn* = Pnikogen, *Q* = Chalkogen) ergibt insgesamt 140 Treffer. Damit sind diese Systeme wesentlich reicher an Verbindungen als die entsprechenden Systeme mit Gold. Ein besonderes Augenmerk gilt dabei dem System Cu-As-Se, siehe Tabelle 10.2, da es im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelungen ist, dieses System um eine weitere Verbindung zu bereichern. Bevor jedoch auf die neue Verbindung eingegangen wird, folgt zunächst ein kurzer Überblick über die bereits bekannten Verbindungen im ternären System Cu-As-Se.

Tabelle 10.2.: Kristallographisch charakterisierte Verbindungen im System Cu-As-Se.

Verbindung	RG <sup>a)</sup>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$	Lit. <sup>b)</sup>
CuAsSe	<i>Pbcn</i>	11.75(2)	6.79(1)	19.21(3)		[238]
CuAsSe <sub>2</sub>	<i>F</i> $\bar{4}3m$	5.75(4)				[239]
CuAsSe <sub>2</sub>	<i>R3m</i>	4.05(2)		19.72(6)		[239]
CuAsSe <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	-	9.464(1)	12.293(1)	5.117(1)	98.546(4)	[240]
Cu <sub>7</sub> As <sub>6</sub> Se <sub>13</sub>	<i>R3</i>	14.025(3)		9.61(3)		[241]
Cu <sub>4</sub> As <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> <sup>c)</sup>	<i>R3</i>	14.040(1)		9.602(1)		[240]
Cu <sub>3</sub> AsSe <sub>3</sub> <sup>c)</sup>	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	5.758(9)				[242]
Cu <sub>3</sub> AsSe <sub>3</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	15.7366(7)	10.4562(5)	6.7621(3)	92.933(5)	[243]
Cu <sub>3</sub> AsSe <sub>4</sub>	<i>F</i> $\bar{4}3m$	5.535(5)				[244]
Cu <sub>3</sub> AsSe <sub>4</sub>	<i>I</i> $\bar{4}2d$	5.500(3)		10.966(6)		[244]

<sup>a)</sup> Raumgruppe, <sup>b)</sup> Literatur, <sup>c)</sup> Pulverdatenbank (PDF-2)

Insgesamt treten sechs unterschiedliche Zusammensetzungen auf: CuAsSe, CuAsSe<sub>2</sub>, Cu<sub>7</sub>As<sub>6</sub>Se<sub>13</sub>, Cu<sub>4</sub>As<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>, Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>3</sub> und Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub>. Die Verbindung CuAsSe wurde erstmals 1967 von *Kamsu Kom* synthetisiert und er vermutete, dass die Verbindung isotyp zu Lautit (CuAsS) sei.<sup>[245]</sup> Die Kristallstruktur wurde jedoch erst einige Jahre später durch *Whitfield* aufgeklärt.<sup>[238]</sup> Er konnte zeigen, dass die Verbindung nicht isotyp, wie ursprünglich vermutet, sondern polytyp zu Lautit kristallisiert. Per Definition spricht man von „Polytypie“, wenn sich die betrachteten Strukturen nur durch eine unterschiedliche Stapelfolge von gleichartigen Schichten unterscheiden.<sup>[246]</sup> Die Struktur von Lautit (CuAsS) <sup>[247]</sup> leitet sich von der Zinkblende-Struktur ab, indem sowohl die Kationen- als auch Anionenplätze auf geordnete Weise mit Kupfer-, Arsen- und Schwefelatomen besetzt werden. Dabei ist jedes Kupferatom von 1 As + 3 S, jedes Arsenatom von 1 Cu + 2 As + 1 S und jedes Schwefelatom von 3 Cu + 1 As umgeben. Die Stapelung der resultierenden hexagonalen Schichten erfolgt in Richtung [0 1 ½] gemäß der Stapelfolge *ccc* (Jagodzinski Symbolik). In CuAsSe finden sich zwar identische hexagonale Schichten, allerdings sind diese gemäß der Stapelfolge *hcc* in Richtung [0 0 1] gestapelt, siehe Abbildung 10.2. Ein besonderes Strukturmerkmal sind darüber hinaus zick-zack-förmige Arsenketten mit einem As-As Abstand zwischen 2.47(2) und 2.69(3) Å. Laut *Whitfield* existieren für CuAsSe vermutlich noch weitere polytype Formen.<sup>[238, 248]</sup>

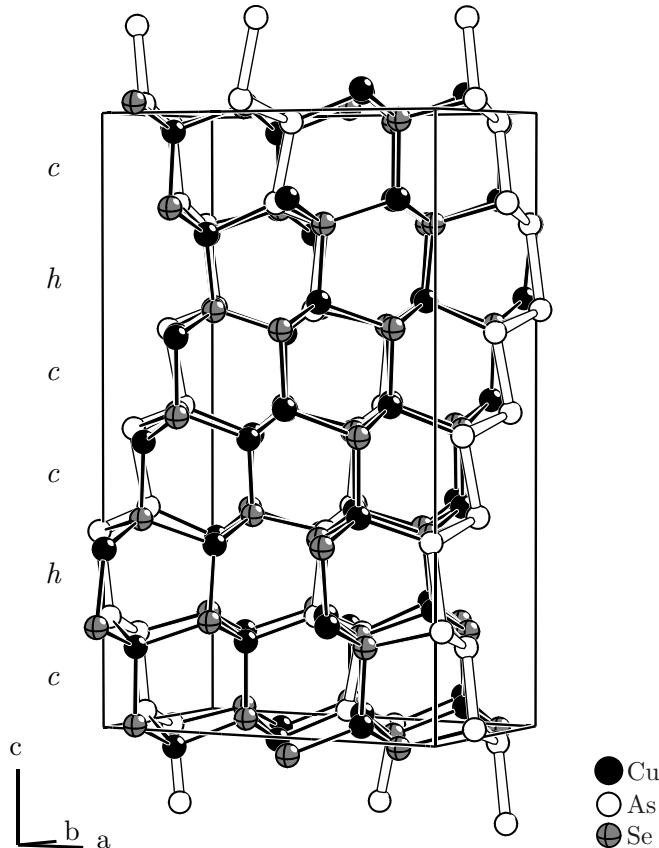
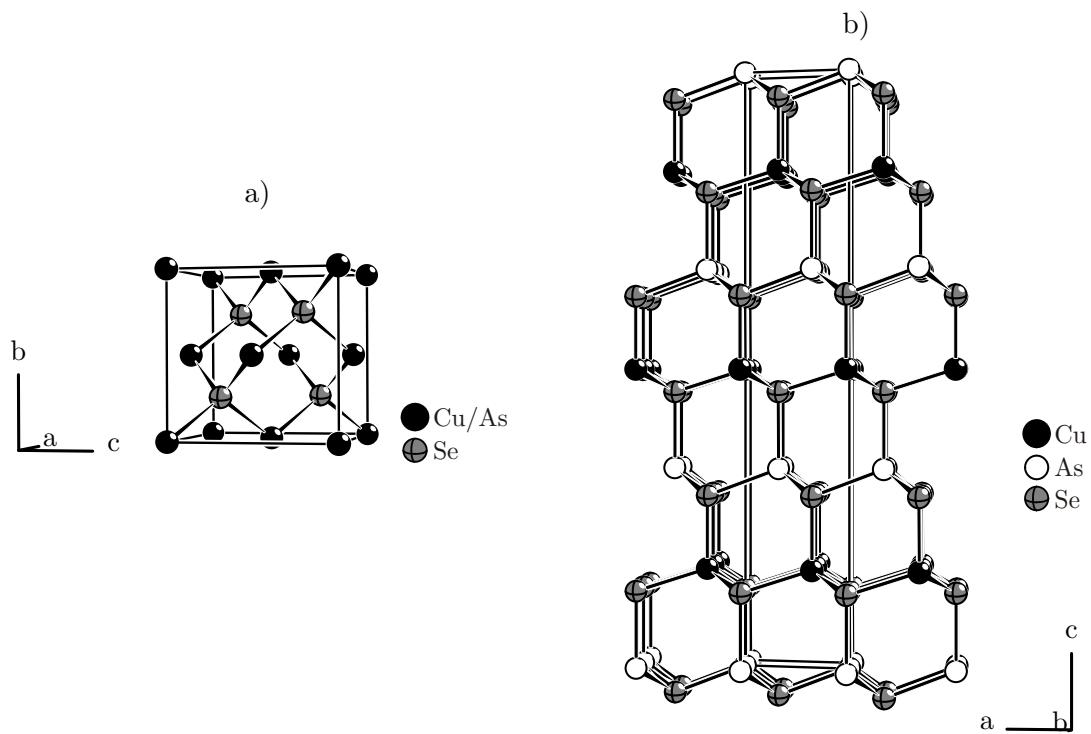


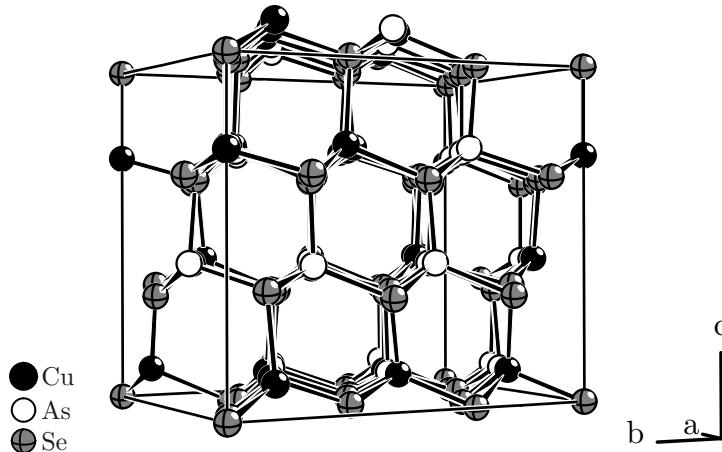
Abbildung 10.2.: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CuAsSe.<sup>[238]</sup>

Für die Zusammensetzung CuAsSe<sub>2</sub> findet man in der Literatur drei Verbindungen mit unterschiedlicher Symmetrie. Die kubische Form wurde erstmals von *Wernick* und *Benson* (1957) erwähnt.<sup>[249]</sup> Anhand von Pulverdiffraktogrammen konnten sie eine strukturelle Verwandschaft zur Zinkblende ableiten, sie machten jedoch keinerlei Angaben zur Metrik oder den Gitterkonstanten. Kurze Zeit später berichteten *Imamov* und *Petrov* über die Kristallstrukturen zweier Modifikationen von CuAsSe<sub>2</sub>: einer kubischen Modifikation mit sphalerit-ähnlicher Struktur und einer hexagonalen Modifikation, deren Struktur sich ebenfalls von ZnS ableiten lässt.<sup>[239]</sup> Entsprechende Strukturausschnitte sind in Abbildung 10.3 gezeigt. Während die hexagonale Phase "geordnet" ist, d.h. alle kristallographischen Lagen jeweils von nur einer einzigen Atomsorte besetzt sind, liegt in der kubischen Phase eine statistische Besetzung vor. Den Autoren zufolge sind die Kationenplätze darin zu jeweils 50% mit Kupfer- bzw. Arsenatomen mischbesetzt. Beiden Modifikationen ist gemeinsam, dass jedes Kation tetraedrisch von vier Anionen umgeben ist und umgekehrt. In der Literatur wird darüber hinaus noch eine dritte, monokline Modifikation von CuAsSe<sub>2</sub> beschrieben.<sup>[240]</sup> Zu deren Charakterisierung wurden jedoch lediglich die *d*-Werte von Reflexen aus einer pulverdiffraktometrischen Untersuchung angegeben. Die Indizierung ergab eine monokline Zelle mit  $a = 9.464(1)$  Å,  $b = 12.293(1)$  Å,  $c = 5.117(1)$  Å und  $\beta = 98.546(4)$ °. Weitere Angaben zur Struktur wurden jedoch nicht gemacht.



**Abbildung 10.3.:** Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von a) kubischem CuAsSe<sub>2</sub> und b) hexagonalem CuAsSe<sub>2</sub>.<sup>[239]</sup> In der kubischen Form besetzen Kupfer und Arsen nur eine einzige kristallographische Lage (zu jeweils 50%). In hexagonalem CuAsSe<sub>2</sub> tritt dagegen keine Mischbesetzung auf.

Eine Verbindung mit sehr ähnlicher Zusammensetzung ist Cu<sub>7</sub>As<sub>6</sub>Se<sub>13</sub>. Sie wurde erstmals von *Takeuchi* und *Horiuchi* (1972) dargestellt und kristallographisch charakterisiert.<sup>[241]</sup> Bei der Struktur handelt es sich um eine hexagonal-verzerrte, dreizehnfache Überstruktur der Zinkblende, in der die Atome um rund 0.2 Å aus ihren idealen Positionen herausgerückt sind. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abbildung 10.4 gezeigt. Sämtliche Atomlagen sind voll- und mit nur jeweils einer Atomsorte besetzt. Dabei ist jedes Kation von vier Anionen umgeben und umgekehrt.



**Abbildung 10.4.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cu<sub>7</sub>As<sub>6</sub>Se<sub>13</sub>.<sup>[241]</sup>  
Hexagonal-verzerrte 13-fache Überstruktur der Zinkblende.

Die Verbindung Cu<sub>4</sub>As<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> wurde von *Blachnik* und *Kurz* (1984) dargestellt, allerdings konnte die Kristallstruktur bisher nicht eindeutig bestimmt werden.<sup>[240]</sup> Erste Lösungsversuche lieferten ein Strukturmodell, welches sich wiederum von der Zinkblende ableiten lässt. Weiterhin zeigte sich, dass die Zusammensetzung der Verbindung etwas komplexer ist, als zunächst angenommen. Treffender sei die Formulierung Cu<sub>18</sub>As<sub>8</sub>Se<sub>21</sub> und die Autoren vermuten eine strukturelle Verwandschaft zum Mineral Nowackit<sup>[250]</sup> (Cu<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>As<sub>4</sub>S<sub>12</sub>). Der Einbau von Cu<sup>1+</sup> anstelle von Zn<sup>2+</sup> in die Struktur führt zu Defekten im ursprünglich vollbesetzten Anionen-Teilgitter des Nowackiits. Vermutlich sind diese auch für die große Phasenbreite der Verbindung verantwortlich.<sup>[240]</sup> Bemerkenswert ist darüber hinaus, dass das Pulverdiffraktogramm von Cu<sub>18</sub>As<sub>8</sub>Se<sub>21</sub>, abgesehen von geringen Abweichungen in den Intensitäten, identisch zu dem von Cu<sub>7</sub>As<sub>6</sub>Se<sub>13</sub> ist. Daher wird angenommen, dass Cu<sub>7</sub>As<sub>6</sub>Se<sub>13</sub> im Homogenitätsbereich von Cu<sub>4</sub>As<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> liegt.<sup>[240]</sup>

Zum Teil sehr widersprüchliche Angaben findet man in der Literatur zur Verbindung Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>3</sub>. So berichten *Khvorostenko et. al* (1974) bei der Untersuchung des quasibinären Systems Cu<sub>2</sub>Se – As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> von einer großen Phasenbreite für Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>3</sub>.<sup>[251]</sup> *Blachnik und Kurz* (1984) beobachten dagegen nur eine Verbindung mit der exakten Zusammensetzung Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>3</sub>.<sup>[240]</sup> Diese ist nur im Temperaturbereich zwischen 423 und 496 °C stabil, unterhalb von 423 °C zerfällt sie in Cu<sub>2</sub>Se und Cu<sub>4</sub>As<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>. Darüber hinaus treten zwei Modifikationen auf. Zur Synthese der „*metastabilen*“ Modifikation wurden die Elemente im stöchiometrischen Verhältnis aufgeschmolzen, zwei Monate bei 477 °C getempert und schließlich in einer Eis/Wasser-Mischung abgeschreckt. Beim Erhitzen wandelt sich die metastabile in die „*Hochtemperatur-Modifikation*“ um. Die Charakterisierung der Proben erfolgte mittels thermischer Analyse und Röntgenpulverdiffraktometrie, allerdings wurden für beide Modifikationen weder ein Kristallsystem noch Gitterparameter angeben. Etwas später berichten *Majid und Hussain* (1987) von einer kubischen Modifikation (Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$ , Nr. 221) mit  $a = 5.758(9)$  Å.<sup>[242]</sup> Diese Metrik passt jedoch nicht zu den von *Blachnik* und *Kurz* publizierten  $d$ -Werten.<sup>[240]</sup> Bis heute werden Untersuchungen angestellt um die beschriebenen Diskrepanzen zu klären. Erst kürzlich ist es *Roduch* gelungen, die Kristallstruktur der metastabilen Modifikation von Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>3</sub> aufzuklären.<sup>[243]</sup> Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/m$  (Nr. 11) und gliedert sich in die Verbindungsklasse der Sulfosalze.<sup>[252]</sup> Formal lässt sich die Struktur als aufgefüllte Variante des Fe<sub>3</sub>C-Typs beschreiben. Sie besteht aus isolierten AsSe<sub>3</sub>-Einheiten und einwertigem Kupfer, das eine trigonale oder tetraedrische Koordination durch Selen besitzt, siehe Abbildung 10.5.

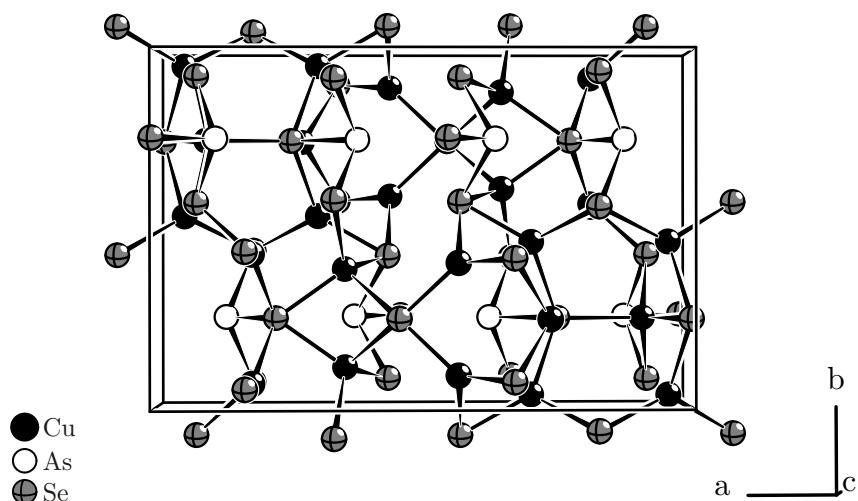
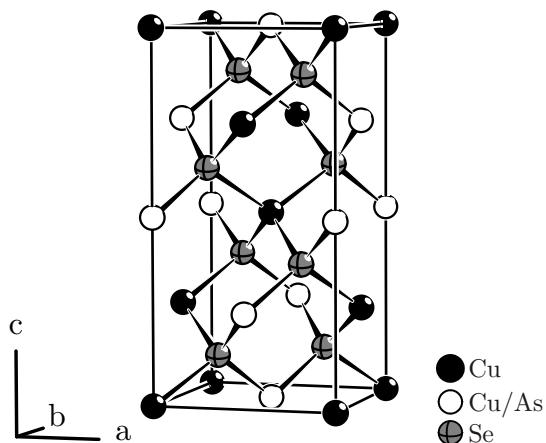


Abbildung 10.5.: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>3</sub>.<sup>[243]</sup>

Eine weitere Verbindung in diesem System ist Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub>. Annamamedov *et. al* (1967) berichten von einer tetragonalen und einer kubischen Modifikation.<sup>[244]</sup> Die Struktur des kubischen Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub> leitet sich vom Zinkblende-Typ ab, indem die Zinkpositionen statistisch durch Kupfer bzw. Arsen besetzt werden und die Schwefelpositionen durch Selen. Das Besetzungsverhältnis Cu/As beträgt 75/25. Im Gegensatz dazu stellt die tetragonale Modifikation eine zweifache Überstruktur der Zinkblende dar. Die *c*-Achse ist im Vergleich zur kubischen Modifikation verdoppelt und ein Teil der Kupferatome ist ausgeordnet, siehe Abbildung 10.6. Das Besetzungsverhältnis der mischbesetzten Cu/As-Lage beträgt 50/50.



**Abbildung 10.6.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von tetragonalem Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub>.<sup>[244]</sup>

## 10.2 Die Verbindung AuPSe<sub>2</sub>

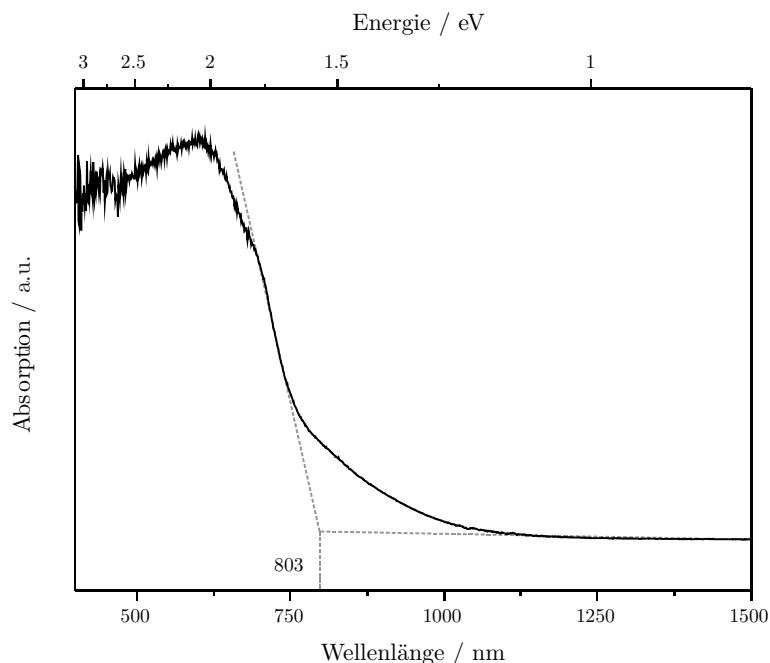
### 10.2.1 Darstellung

Zum ersten Mal wurde AuPSe<sub>2</sub> beobachtet, als die Edukte Gold(I)-iodid, roter Phosphor und graues Selen im Verhältnis 1 : 4 : 10 in einer evakuierten Quarzampulle zunächst bei 330°C aufgeschmolzen und anschließend zwei Wochen bei 220°C getempert wurden.<sup>[70]</sup> Die Ausbeute war jedoch gering und es bildeten sich nur wenige, dunkelrote bis schwarze, stäbchenförmige Kristalle von AuPSe<sub>2</sub>. Später wurde versucht die Verbindung durch stöchiometrische Einwaage der reinen Elemente darzustellen, was jedoch nicht zum Erfolg führte. Der Einsatz von Gold(I)-iodid als Precursor ist offenbar entscheidend für das Gelingen der Synthese. Beim Erhitzen zersetzt es sich ab einer Temperatur von ca. 120°C unter Bildung von elementarem Gold und Iod. Das *"in situ"* erzeugte Gold ist wesentlich reaktiver als herkömmliches Goldpulver und das elementare Iod ermöglicht zudem die Bildung leichtflüchtiger Komponenten (denkbar wäre z.B. PI<sub>3</sub>). Etwas problematisch gestaltete sich die Suche und Präparation eines geeigneten Einkristalls für die Röntgenstrukturanalyse, da die stäbchenförmigen Kristalle häufig zu Büscheln verwachsen und in P-Se-Glas eingebettet waren.<sup>[70]</sup> Nun ist es gelungen, die Synthesebedingungen weiter zu optimieren und die Strukturanalyse an einem nicht verwachsenen, qualitativ hochwertigen Einkristall durchzuführen, siehe Kapitel 10.3.3.

Anstelle von Phosphor und Selen geht man bei der optimierten Synthese von binärem P<sub>4</sub>Se<sub>10</sub> aus, das durch Zusammenschmelzen der Elemente bei 500 °C (10 Tage) erhalten werden kann. In einem zweiten Schritt wird P<sub>4</sub>Se<sub>10</sub> mit Gold(I)-iodid im Verhältnis 1 : 1 für 24 Stunden bei 330 °C umgesetzt und anschließend zwei Wochen bei 290 °C getempert. Das erhaltene Produkt ist röntgenographisch phasenrein (siehe Abbildung A10.1), enthält aber sicherlich noch amorphe Anteile (P-Se-Glas). AuPSe<sub>2</sub> ist über mehrere Wochen an Luft stabil und zersetzt sich beim Erhitzen erfahrungsgemäß bei Temperaturen um 300 °C.

## 10.2.2 UV/VIS-Spektroskopie

Abbildung 10.7 zeigt das UV/VIS-Spektrum von AuPSe<sub>2</sub>. Die Absorptionskante der Verbindung liegt im nah-infraroten Bereich bei 803 nm. Dies entspricht einer optischen Bandlücke von 1.54 eV. Demzufolge handelt es sich um einen Halbleiter.



**Abbildung 10.7.:** Festkörper-UV/VIS-Absorptionsspektrum von AuPSe<sub>2</sub>. Die Absorptionskante liegt bei 803 nm (1.54 eV).

## 10.2.3 Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von AuPSe<sub>2</sub> wurde durch Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall bestimmt. Die Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Atome konvergierte gegen  $R_1 = 0.0263$  und  $wR_2 = 0.0577$  (für alle Reflexe). Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit  $a = 9.507(1)$  Å,  $b = 6.9774(6)$  Å,  $c = 6.1522(5)$  Å,  $\beta = 107.114(9)^\circ$ ,  $V = 390.01(6)$  Å<sup>3</sup> und  $Z = 4$ . Weitere kristallographische Daten und Messparameter können der Tabelle 10.3 entnommen werden. Die Atomlagen und anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang, siehe Tabelle A10.1 bzw. A10.2.

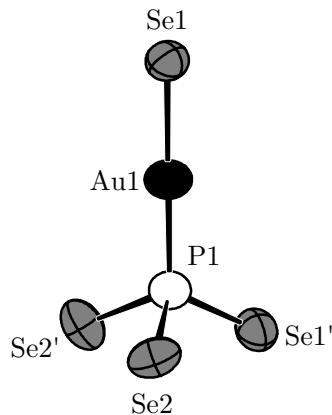
**Tabelle 10.3.:** Kristallographische Daten und Messparameter zu AuPSe<sub>2</sub>.

Verbindung	AuPSe <sub>2</sub>
Molmasse	385.86 g mol <sup>-1</sup>
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr.14)
$a$ <sup>a)</sup>	9.506(1) Å
$b$	6.977(1) Å
$c$	6.152(1) Å
$\beta$	107.11(1)°
$V, Z$	390.01(6) Å <sup>3</sup> , 4
Absorptionskoeffizient	56.542 mm <sup>-1</sup>
$\rho_{\text{calc}}$	6.571 g cm <sup>-3</sup>
Diffraktometer	STOE IPDS I
Strahlung	Mo $K_{\alpha}$ , $\lambda = 0.71073$ Å
Temperatur	293 K
$\theta$ -Bereich	3.68 – 25.67°
$hkl$ -Bereich	-11 ≤ $h$ ≤ 11 -8 ≤ $k$ ≤ 8 -7 ≤ $l$ ≤ 7
Anzahl Reflexe	5095
unabhängige Reflexe	703
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED <sup>[34]</sup> und X-SHAPE <sup>[35]</sup>
$R_{\sigma}, R_{\text{int}}$	0.0261, 0.0616
Completeness to $\theta = 25.67$ °	94.4%
Strukturlösung	SIR92 <sup>[39]</sup>
Strukturverfeinerung	SHELXL97 <sup>[38]</sup>
Parameter	37
GooF	1.087
$R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0239 0.0565
$R_1, wR_2$ [alle Reflexe]	0.0263, 0.0577
Restelektronendichte	1.738, -1.405 eÅ <sup>-3</sup>

<sup>a)</sup> Die Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert.

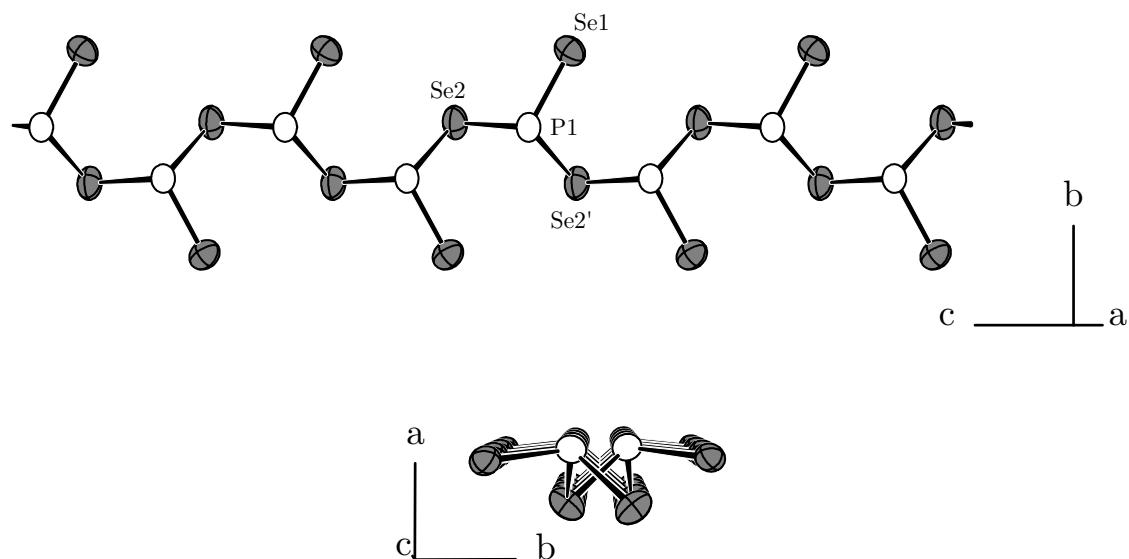
Siehe dazu die Abbildungen A10.1 und A10.2 im Anhang.

Es gibt vier kristallographisch unabhängige Lagen, darunter eine Gold- und eine Phosphorlage, sowie zwei Selenlagen. Gold liegt in der Oxidationsstufe +I vor und besitzt erwartungsgemäß die Koordinationszahl 2. Es wird linear von jeweils einem Phosphor- und einem Selenatom koordiniert, der Winkel  $\angle(\text{P1-Au1-Se1}) = 179.14(5)^\circ$  weicht dabei nur minimal von  $180^\circ$  ab, siehe Abbildung 10.8.

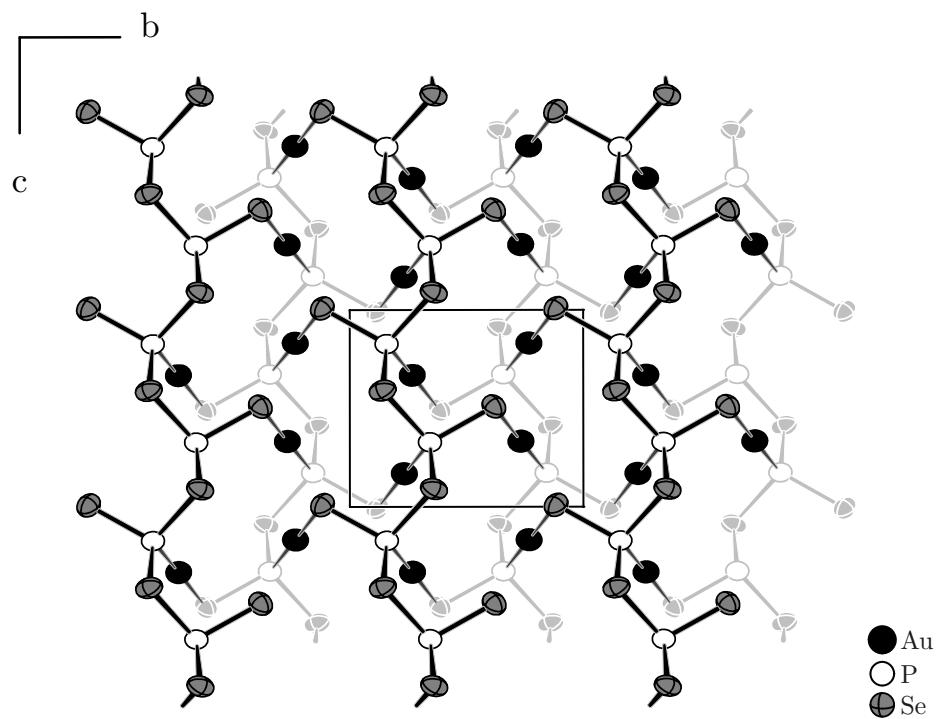


**Abbildung 10.8.:** Koordination der Gold- und Phosphoratome in AuPSe<sub>2</sub>. Ellipsoide entsprechen 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände in Å:  $d(\text{Au1-Se1}) = 2.436(1)$ ,  $d(\text{Au1-P1}) = 2.273(2)$ ,  $d(\text{P1-Se1}') = 2.195(2)$ ,  $d(\text{P1-Se2}) = 2.265(2)$  (2x) und  $\angle(\text{P1-Au1-Se1}) = 179.14(5)^\circ$ .

Wie bereits eingangs erwähnt, ist in der Literatur keine einzige Verbindung bekannt, in der Gold sowohl an Pnukogen- als auch Chalkogenatome gebunden ist. Umso bemerkenswerter ist es, dass dies in AuPSe<sub>2</sub> der Fall ist. Die Abstände  $d(\text{Au1-P1}) = 2.273(2)$  Å und  $d(\text{Au1-Se1}) = 2.436(1)$  Å sind vergleichbar mit denen in Goldphosphid (Au<sub>2</sub>P<sub>3</sub>)<sup>[253]</sup> bzw. Goldselenid (AuSe)<sup>[254]</sup>. Phosphor liegt in der Oxidationsstufe +III vor und ist tetraedrisch von drei Selenatomen in Abständen von 2.195(2) Å und 2.265(2) Å (2x), sowie von einem Goldatom umgeben, siehe Abbildung 10.8. Die Tetraederwinkel variieren im Bereich zwischen 98.60(8)° und 117.63(8)°. Die pyramidalen PSe<sub>3</sub>-Einheiten werden über gemeinsame Selenatome zu Ketten verknüpft, die formal als  ${}^1[\text{PSe}_2{}^{1-}]$ -Ketten aufgefasst werden können, siehe Abbildung 10.9. Die ausführlichere Schreibweise nach *Niggli* lautet  ${}^1[\text{PSe}_{2/2}\text{Se}_{1/1}{}^{1-}]$ . Nach aktuellem Kenntnisstand ist dies das erste Mal, dass dieses ungewöhnliche Selenophosphit-Polyanion beobachtet wird. Wohl bekannt sind dagegen die diskreten Anionen [PSe<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>, [P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, [P<sub>2</sub>Se<sub>7</sub>]<sup>4-</sup>, [P<sub>2</sub>Se<sub>8</sub>]<sup>4-</sup>, [P<sub>2</sub>Se<sub>9</sub>]<sup>4-</sup>, [P<sub>2</sub>Se<sub>10</sub>]<sup>4-</sup>, [P<sub>2</sub>Se<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>, [P<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>]<sup>4-</sup>, [P<sub>6</sub>Se<sub>12</sub>]<sup>4-</sup> und [P<sub>8</sub>Se<sub>18</sub>]<sup>6-</sup>, sowie die in geringerer Zahl auftretenden Polyanionen  ${}^1[\text{PSe}_6{}^{1-}]$ ,  ${}^1[\text{P}_2\text{Se}_6{}^{2-}]$  und  ${}^1[\text{P}_3\text{Se}_4{}^{1-}]$ .<sup>[103, 232, 255-264]</sup> Die Ketten verlaufen parallel zueinander in Richtung [001] und werden über Goldatome zu Doppelschichten verknüpft, siehe Abbildung 10.10.

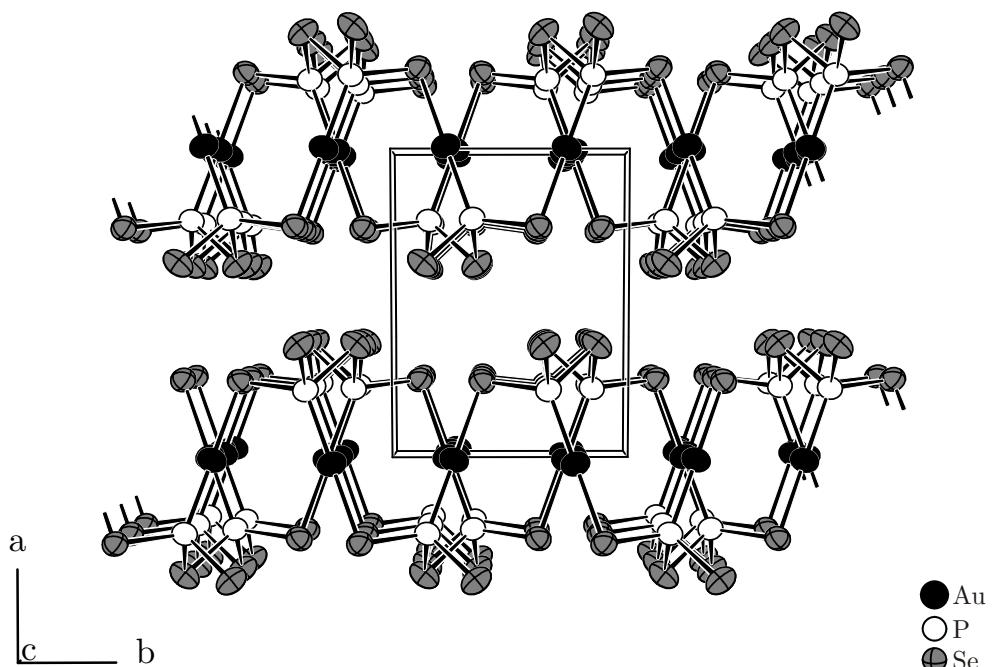


**Abbildung 10.9.:** Selenophosphit-Polyanionen in AuPSe<sub>2</sub>. Pyramidale PSe<sub>3</sub>-Einheiten sind über gemeinsame Selenatome zu  $_{\infty}^1[\text{PSe}_2^{1-}]$ -Ketten verknüpft, die entlang *c* verlaufen.



**Abbildung 10.10.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von AuPSe<sub>2</sub> mit Blickrichtung entlang *a*. Die  $_{\infty}^1[\text{PSe}_2^{1-}]$ -Ketten aus Abb. 10.9 sind durch Gold(I) zu Doppelschichten verknüpft. Gezeigt ist die Ansicht senkrecht von oben. Zur Übersichtlichkeit sind tiefer liegende Ketten hellgrau gezeichnet. Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Zu beachten ist, dass sich innerhalb einer Doppelschicht alle Goldatome in einer Ebene befinden und der kürzeste Gold-Gold-Abstand lediglich 3.0854(3) Å beträgt. Mit Gold in der Oxidationsstufe +I ist somit von aurophilen d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup>-Wechselwirkungen auszugehen. Die Stapelung der AuPSe<sub>2</sub> Doppelschichten erfolgt parallel zur (100)-Ebene gemäß der Stapelfolge AA, siehe Abbildung 10.11. Die kürzesten Abstände zwischen den Doppelschichten betragen 3.579(7) Å für Se<sub>2</sub>-Se<sub>2</sub>- und 3.703(21) Å für Se<sub>1</sub>-Se<sub>2</sub>-Kontakte. Damit sind sie etwas kürzer als die Summe der van der Waals Radien.<sup>[107]</sup> Eine vollständige Liste mit den interatomaren Abständen und Bindungswinkeln für AuPSe<sub>2</sub> befindet sich im Anhang, siehe Tabelle A10.3.



**Abbildung 10.11.:** Projektion der Kristallstruktur von AuPSe<sub>2</sub> entlang *c*. Die Stapelung der Doppelschichten aus Abb. 10.10 erfolgt parallel zu (100) gemäß der Stapelfolge AA. Zwischen ihnen wirken lediglich van der Waals Kräfte. Kurze Gold-Gold-Abstände innerhalb einer Doppelschicht (ca. 3.1 Å) deuten auf auophile Wechselwirkungen hin. Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

### 10.2.4 Raman-Spektroskopie

Zur näheren Analyse der Bindungsverhältnisse in AuPSe<sub>2</sub> wurde ein Raman-Spektrum aufgenommen, siehe Abbildung 10.12. Hierzu wurden einige Kristalle der Verbindung isoliert und bei sehr niedriger Laserleistung (ca. 20 mW) auf einer Edelstahlpfanne vermessen. Höhere Laserleistungen führten zur Zersetzung der Probe, wobei elementares Gold in der Pfanne zurückblieb. Das aufgenommene Spektrum zeigt eine Reihe von Banden im Bereich zwischen 170 und 460 cm<sup>-1</sup>, siehe Tabelle 10.4. Erwartungsgemäß treten die P-Se-Valenzschwingungen bei Wellenzahlen über 300 cm<sup>-1</sup> auf, darunter befinden sich die Deformationsschwingungen. Nicht eindeutig ist dagegen die Zuordnung der mit Abstand stärksten Bande im Spektrum bei 172 cm<sup>-1</sup>, die entweder als Au-P- oder Au-Se-Streckschwingung interpretiert werden kann. Dies wird deutlich beim Vergleich mit den Schwingungsspektren anderer Verbindungen, in denen Au-P- bzw. Au-Se-Bindungen mit ähnlicher Länge und chemischer Umgebung auftreten.<sup>[227-228, 232, 256, 265]</sup> Eine eindeutige Zuordnung der Banden würde eine sehr aufwändige, theoretische Berechnung der Schwingungsmoden erfordern, die jedoch nicht mehr Gegenstand dieser Arbeit sein soll.

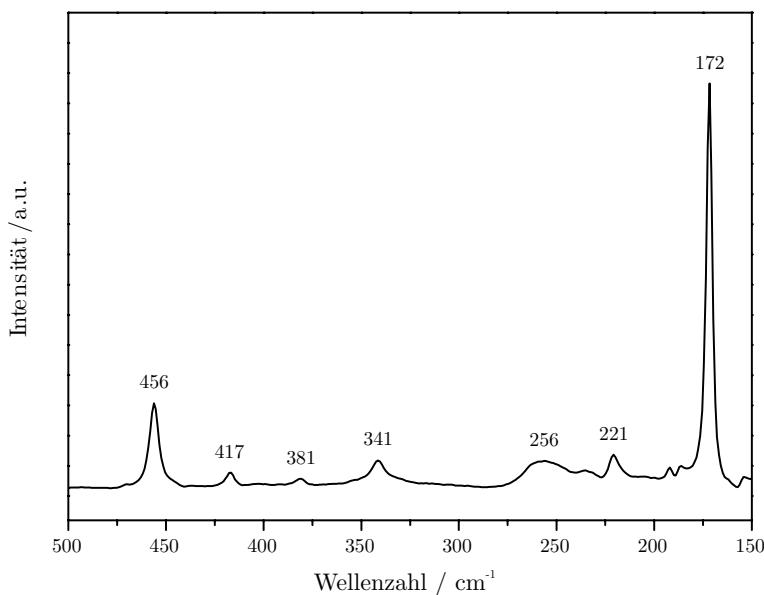


Abbildung 10.12.: Raman-Spektrum von AuPSe<sub>2</sub>. Die Auflösung ist 2 cm<sup>-1</sup>.

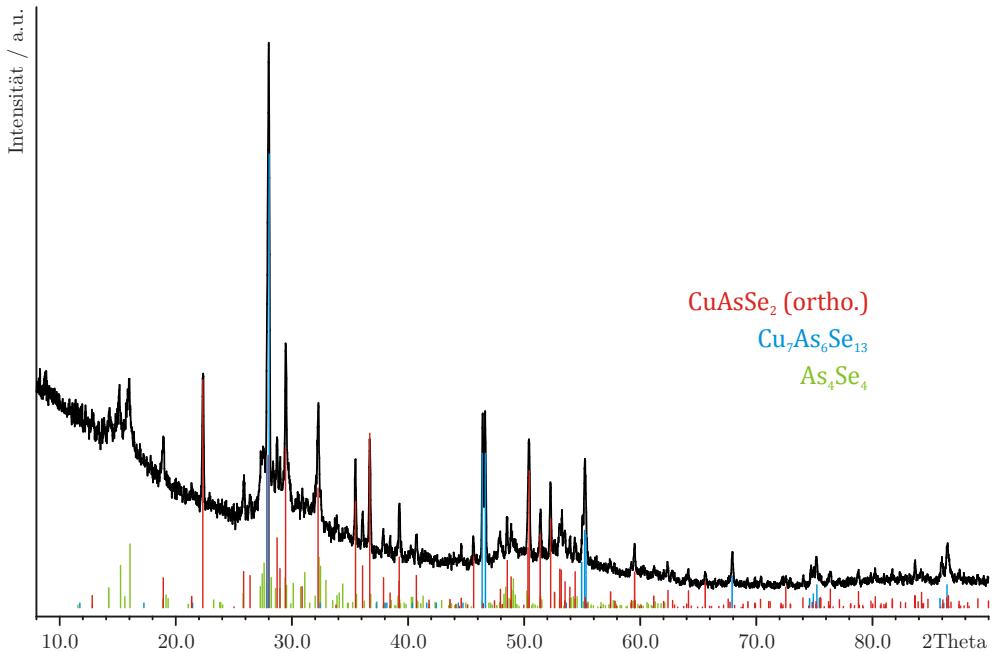
**Tabelle 10.4.:** Raman-Frequenzen (in cm<sup>-1</sup>) für AuPSe<sub>2</sub>.

Nr.	Raman-Frequenzen (in cm <sup>-1</sup> )	Intensität
1	172	sehr stark
2	221	sehr schwach
3	256	sehr schwach, breit
4	341	sehr schwach
5	381	sehr schwach
6	417	sehr schwach
7	456	schwach

## 10.3 Die Verbindung CuAsSe<sub>2</sub>

### 10.3.1 Darstellung

Orthorhombisches CuAsSe<sub>2</sub> wurde erhalten, als die Edukte Kupfer(I)-chlorid und As<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 in einer evakuierten Quarzampulle bei 300°C umgesetzt und anschließend vier Wochen bei derselben Temperatur getempert wurden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur (1°C/min) befand sich in der Ampulle ein grauschwarzer, metallisch glänzender Regulus. Das dazugehörige Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 10.13 dargestellt. Wie die Phasenanalyse zeigt, handelt es sich um ein Gemisch aus CuAsSe<sub>2</sub>, Cu<sub>7</sub>As<sub>6</sub>Se<sub>13</sub> <sup>[241]</sup> und As<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> <sup>[186]</sup>. Darüber hinaus konnten keine weiteren kristallinen Produkte identifiziert werden. Orthorhombisches CuAsSe<sub>2</sub> bildet schwarze, quaderförmige Kristalle, die über mehrere Wochen luftstabil sind. Neben der kubischen, hexagonalen und monoklinen, ist es die vierte Modifikation von CuAsSe<sub>2</sub>. Jedoch sollte man anmerken, dass das aus den Einkristalldaten (s.h. Kap. 10.3.2) theoretisch berechnete Pulverdiffraktogramm eine sehr große Ähnlichkeit zu dem von *Blachnik* für „monoklines“ CuAsSe<sub>2</sub> <sup>[240]</sup> publizierten Diffraktogramm zeigt. Nachdem dort, abgesehen von den *d*-Werten, keine weiteren Angaben zur Struktur gemacht wurden, besteht zumindest der Verdacht, dass es sich um die gleiche Verbindung handelt und damit das „monokline“ CuAsSe<sub>2</sub> in Wirklichkeit orthorhombisch ist.



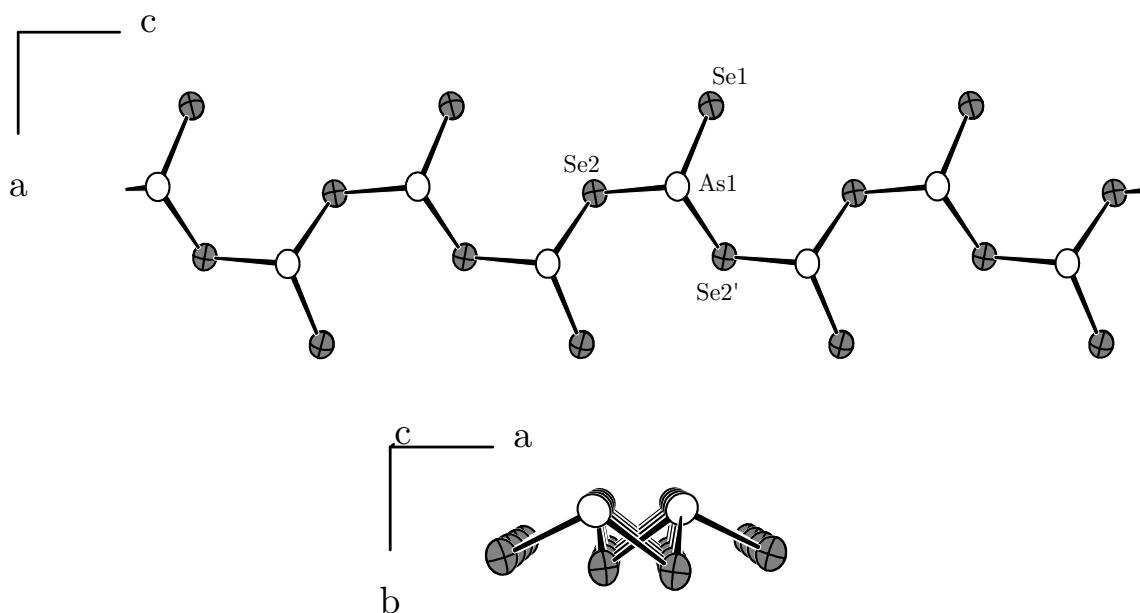
**Abbildung 10.13.:** Pulverdiffraktogramm und Phasenanalyse einer Mischung aus  $\text{CuAsSe}_2$  (orthorhombische Modifikation),  $\text{Cu}_7\text{As}_6\text{Se}_{13}$ <sup>[241]</sup> und  $\text{As}_4\text{Se}_4$ <sup>[186]</sup>.

### 10.3.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von  $\text{CuAsSe}_2$  wurde durch Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall bestimmt. Das Beugungsbild lässt sich vollständig mit einer orthorhombisch *P*-zentrierten Zelle beschreiben. Die Gitterparameter lauten  $a = 13.824(2)$  Å,  $b = 4.165(1)$  Å,  $c = 6.601(1)$  Å und  $V = 368.6(1)$  Å<sup>3</sup>. Die Auslöschungsbedingungen für  $c \perp a$ ,  $2_1 \parallel a$ ,  $a \perp b$ , sowie  $2_1 \parallel c$  sind erfüllt und weisen auf die möglichen Raumgruppen *Pbcm* (Nr. 57) und *Pca2<sub>1</sub>* (Nr. 29) hin. Für letztere spricht das  $|\mathbf{E}^2 - 1|$ -Kriterium von 0.713, das auf eine nichtzentrosymmetrische Raumgruppe hindeutet. Die Strukturlösung mit direkten Methoden gelingt und bereits nach wenigen Verfeinerungszyklen erhält man ein vollständiges Strukturmodell, bestehend aus je einer Kupfer- und Arsenlage, sowie zwei Selenlagen. Nach der Absorptionskorrektur und unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter für alle Atome konvergiert die Verfeinerung gegen  $R_1 = 0.0267$  und  $wR_2 = 0.0505$  für alle Reflexe. Zur Bestimmung der richtigen, absoluten Struktur wurde die Methode nach *Flack*<sup>[266]</sup> verwendet, der Flack-Parameter beträgt 0.01(5). Eine Übersicht mit den kristallographischen Daten und Messparametern ist in Tabelle 10.5 aufgeführt.

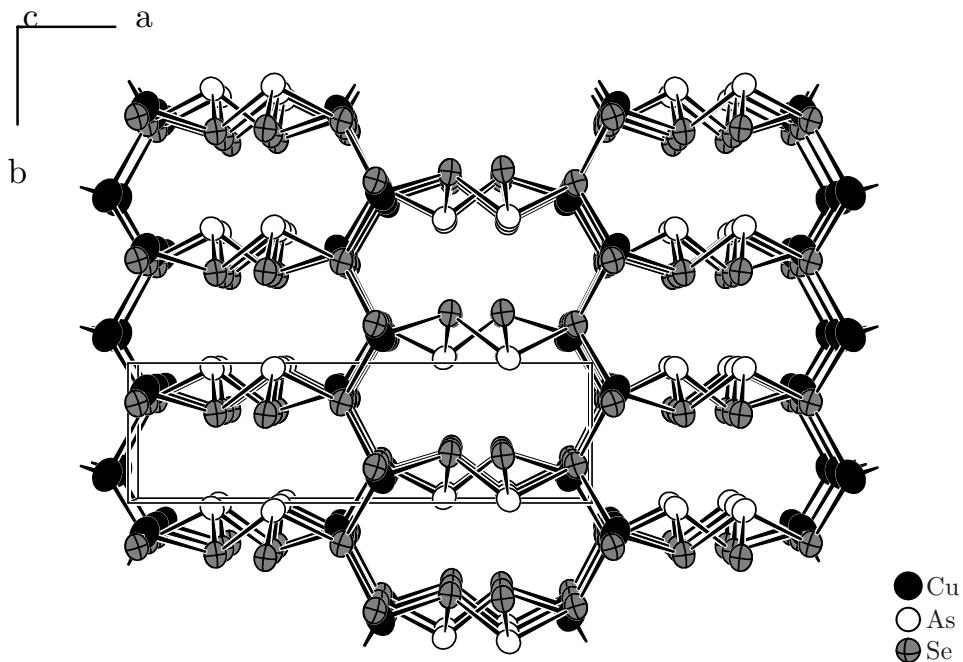
Die Atomlagen und anisotropen Auslenkungsparameter können den Tabellen A10.4 und A10.5 im Anhang entnommen werden. Dort befindet sich auch eine vollständige Liste mit den Abständen und Bindungswinkeln, siehe Tabelle A10.6.

Die Struktur von orthorhombischem CuAsSe<sub>2</sub> besteht aus  $_{\infty}^1[\text{AsSe}_2^{1-}]$ -Ketten, die über Kupfer(I) zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft werden. Die Ketten sind isostruktuell zu den  $_{\infty}^1[\text{PSe}_2^{1-}]$ -Ketten in AuPSe<sub>2</sub>, vgl. Kapitel 10.3. Sie bestehen aus pyramidalen AsSe<sub>3</sub>-Einheiten, die über gemeinsame Selenatome zu einer Kette verknüpft werden, siehe Abbildung 10.14.



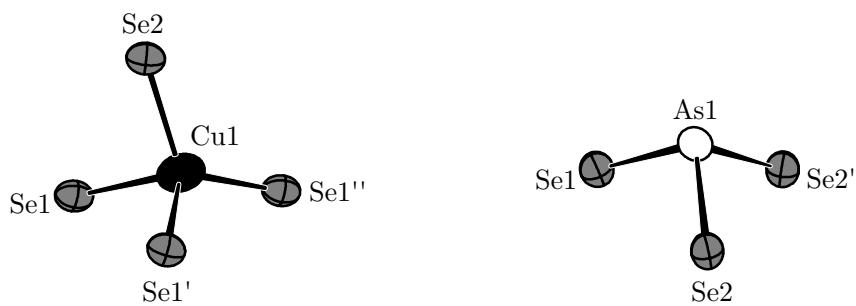
**Abbildung 10.14.:** Selenoarsenit-Polyanionen in CuAsSe<sub>2</sub>. Pyramide AsSe<sub>3</sub>-Einheiten sind über gemeinsame Selenatome zu  $_{\infty}^1[\text{AsSe}_2^{1-}]$ -Ketten verknüpft, die entlang *c* verlaufen.

Die Notation nach *Niggli* für die Selenoarsenit-Polyanionen lautet  $_{\infty}^1[\text{AsSe}_{2/2}\text{Se}_{1/1}^{1-}]$ . Im Vergleich zu den  $_{\infty}^1[\text{PSe}_2^{1-}]$ -Ketten sind die Winkel  $\angle(\text{Se}-\text{As}-\text{Se})$  im Mittel um etwa 5.6° kleiner und der Winkel  $\angle(\text{As}-\text{Se}-\text{As}) = 98.53(4)^\circ$  am verbrückenden Selenatom um etwa 3.6° größer. Die Arsen-Selen-Abstände variieren zwischen 2.378(1) und 2.475(1) Å und sind damit vergleichbar mit denen in As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub><sup>[189]</sup>. Die  $_{\infty}^1[\text{AsSe}_2^{1-}]$ -Ketten verlaufen parallel zueinander in *c*-Richtung und werden über Kupfer(I) miteinander verknüpft, siehe Abbildung 10.15.



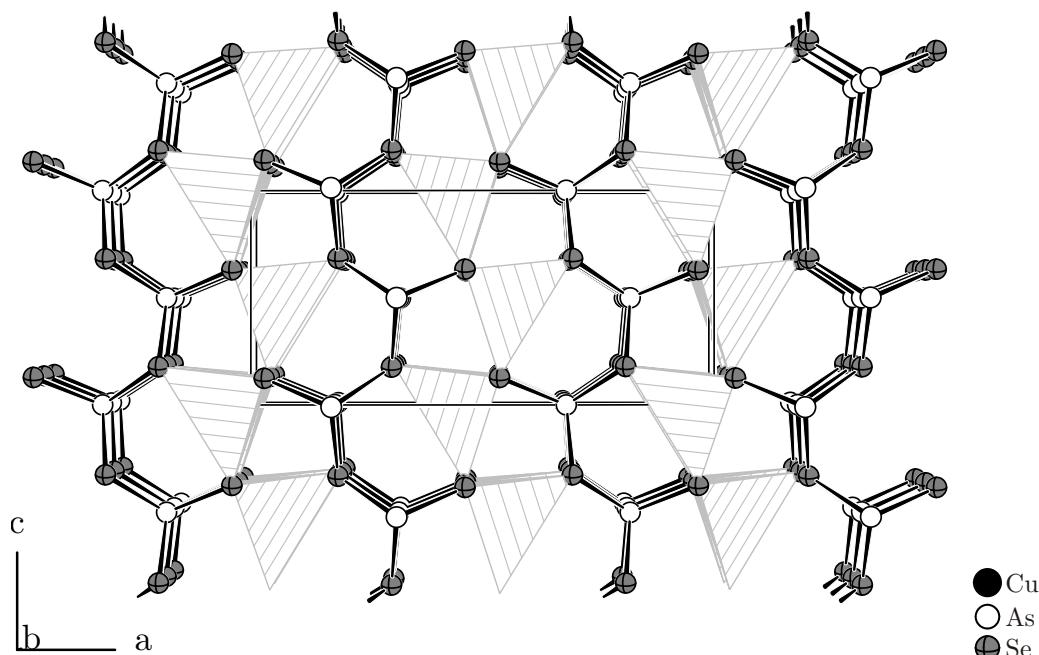
**Abbildung 10.15.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CuAsSe<sub>2</sub> mit Blick in *c*-Richtung. Die  $_{\infty}^1[\text{AsSe}_2^{1-}]$ -Ketten aus Abb. 10.14 werden durch Kupfer(I) zu einer 3D-Raumstruktur verknüpft. Ellipsoide entsprechen 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Dem Kupfer kommt dabei eine verzerrt-tetraedrische Koordination durch vier Selenatome zu, siehe Abbildung 10.16. Die Abstände  $d(\text{Cu-Se})$  betragen zwischen 2.416(1) und 2.582(1) Å, wobei letzterer erheblich größer ist als die übrigen Abstände. Auch die Bindungswinkel  $\angle(\text{Se-Cu-Se})$  weichen zum Teil deutlich vom Idealwert ( $109.5^\circ$ ) ab und liegen im Bereich zwischen 90.00(4)° und 117.79(5)°. Hervorzuheben ist, dass ausschließlich die Selenatome der  $_{\infty}^1[\text{AsSe}_2^{1-}]$ -Ketten an Kupfer koordinieren. Dadurch bleibt das freie Elektronenpaar am Arsen erhalten, siehe Abbildung 10.16



**Abbildung 10.16.:** Koordination der Kupfer- und Arsenatome in CuAsSe<sub>2</sub>. Ellipsoide entsprechen 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände in Å:  $d(\text{Cu1-Se1}) = 2.416(1)$ ,  $d(\text{Cu1-Se1}') = 2.436(1)$ ,  $d(\text{Cu1-Se1}'') = 2.582(1)$ ,  $d(\text{Cu1-Se2}) = 2.426(1)$ ,  $d(\text{As1-Se1}) = 2.378(1)$ ,  $d(\text{As1-Se2}) = 2.475(1)$  und  $d(\text{As1-Se2}') = 2.442(1)$ .

Im Gegensatz dazu koordinieren in AuPSe<sub>2</sub> sowohl die Phosphor- als auch die Selenatome der  $^1_{\infty}[\text{PSe}_2^{1-}]$ -Ketten an Gold, wodurch die Phosphoratome über kein freies Elektronenpaar mehr verfügen. Ein weiterer Unterschied zu AuPSe<sub>2</sub> ist, dass CuAsSe<sub>2</sub> keine Schichtstruktur, sondern eine Raumstruktur besitzt. Wie Abbildung 10.17 zeigt, sind die CuSe<sub>4</sub>-Tetraeder über Ecken zu Schichten verknüpft, die parallel zur (100)-Ebene verlaufen. Dazwischen befinden sich die  $^1_{\infty}[\text{AsSe}_2^{1-}]$ -Ketten, die sich ihrerseits als Schichten auffassen lassen. Durch die alternierende Stapelung der Kupfer-Selen- und Arsen-Selen-Schichten in *a*-Richtung entsteht eine dreidimensional-vernetzte Raumstruktur. Abschließend sei angemerkt, dass sich keine strukturelle Verwandschaft zu ZnS (Zinkblende oder Wurtzit) feststellen lässt, obwohl dies für die meisten anderen Verbindungen im System Cu-As-Se der Fall ist und auch die Stöchiometrie dies zulassen würde. Der Grund dafür liegt in der Elektronenbilanz. Demnach sollte eine einfache Tetraederstruktur mit vier Packungsteilchen insgesamt 16 Elektronen aufweisen. Für CuAsSe<sub>2</sub> ergibt sich jedoch eine Gesamtelektronenzahl von 18 Elektronen ( $1 \text{ e}^- + 5 \text{ e}^- + 2 \times 6 \text{ e}^- = 18 \text{ e}^-$ ). Die beiden zusätzlichen Elektronen bilden das einsame Elektronenpaar am Arsen, das wie eine "Schere" wirkt und dadurch die Ausbildung einer gewöhnlichen Tetraederstruktur verhindert.



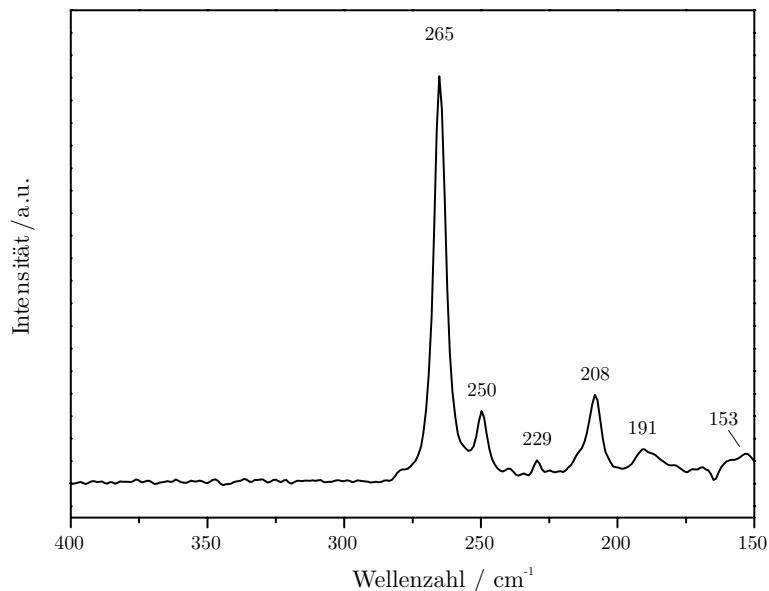
**Abbildung 10.17.:** Projektion der Kristallstruktur von CuAsSe<sub>2</sub> entlang *b*. Eckenverknüpfte CuSe<sub>4</sub>-Tetraeder bilden Schichten parallel zu (100). Zur Übersichtlichkeit sind die CuSe<sub>4</sub>-Tetraeder als Polyeder mit geschlossenen Flächen dargestellt.

**Tabelle 10.5.:** Kristallographische Daten und Messparameter zu CuAsSe<sub>2</sub>.

Verbindung	CuAsSe <sub>2</sub>
Molmasse	296.38 g mol <sup>-1</sup>
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pca2</i> <sub>1</sub> (Nr.29)
<i>a</i>	13.824(2) Å
<i>b</i>	4.165(1) Å
<i>c</i>	6.601(1) Å
<i>V, Z</i>	368.6(1) Å <sup>3</sup> , 4
Absorptionskoeffizient	34.318 mm <sup>-1</sup>
$\rho_{\text{calc}}$	5.341 g cm <sup>-3</sup>
Diffaktometer	STOE IPDS I
Strahlung	Mo <i>K</i> <sub>α</sub> , $\lambda = 0.71073$ Å
Temperatur	293 K
$\theta$ -Bereich	2.95 – 27.63°
<i>hkl</i> -Bereich	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5 -8 ≤ <i>l</i> ≤ 8
Anzahl Reflexe	4530
unabhängige Reflexe	854
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED <sup>[34]</sup> und X-SHAPE <sup>[35]</sup>
$R_{\sigma}, R_{\text{int}}$	0.0376, 0.0605
Completeness to $\theta = 27.63$ °	99.4%
Strukturlösung	SIR92 <sup>[39]</sup>
Strukturverfeinerung	SHELXL97 <sup>[38]</sup>
Parameter	37
Flack -Parameter	0.01(5)
GooF	1.029
$R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0236, 0.0498
$R_1, wR_2$ [alle Reflexe]	0.0267, 0.0505
Restelektronendichte	0.994, -0.734 eÅ <sup>-3</sup>

### 10.3.3 Raman-Spektroskopie

Orthorhombisches CuAsSe<sub>2</sub> wurde auch ramanspektroskopisch untersucht. Hierzu wurden einige Einkristalle der Verbindung isoliert und auf einer Edelstahlpfanne vermessen. Das aufgenommene Spektrum ist in Abbildung 10.18 dargestellt. Die gemessenen Frequenzen sind in Tabelle 10.6 aufgeführt. Generell ist das Spektrum relativ bandenarm. Es treten lediglich sechs Banden auf, die alle im Bereich zwischen 150 und 270 cm<sup>-1</sup> liegen. Dominierend ist die Bande bei 265 cm<sup>-1</sup>, die in ihrer Intensität deutlich stärker ist als alle anderen. Sie stammt vermutlich ebenso wie die Bande bei 250 cm<sup>-1</sup> von den As-Se-Valenzschwingungen der Selenoarsenit-Polyanionen.



**Abbildung 10.18.:** Raman-Spektrum von CuAsSe<sub>2</sub>. Die Auflösung ist 2 cm<sup>-1</sup>.

**Tabelle 10.6.:** Raman-Frequenzen (in cm<sup>-1</sup>) für CuAsSe<sub>2</sub>.

Nr.	Raman-Frequenzen (in cm <sup>-1</sup> )	Intensität
1	153	sehr schwach
2	191	sehr schwach
3	208	schwach
4	229	sehr schwach
6	250	schwach
7	265	sehr stark

## 11 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und strukturellen Charakterisierung neuer anorganischer Materialien. Insgesamt werden neue 18 Verbindungen vorgestellt, die sich vor allem dadurch auszeichnen, dass sie neutrale Moleküle, Polymere oder sogar Schichten von Elementen der 15. und 16. Gruppe enthalten. In den meisten Strukturen liegen diese jedoch nicht isoliert vor, sondern sind an neutrale Kupfer(I)- oder Gold(I)-halogenid-Fragmente gebunden. Aufgrund ihres Aufbaus aus zwei klar voneinander unterscheidbaren Teilstrukturen werden solche Verbindungen häufig als "Addukte" oder "Nanokomposite" bezeichnet. Sie stellen somit ein Bindeglied zwischen der Molekülchemie und der klassischen Festkörperchemie dar.

Der erste Teil der Arbeit, siehe Kapitel 3, liefert einen Beitrag zur Chemie der binären Phosphorsulfide und -polysulfide. Zunächst wird die Eisen(III)-katalysierte Synthese von  $\gamma$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub> in einer CS<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub>-Lösung beschrieben. Die Strukturanalyse an einem pseudomeroedrisch verzwillingten Einkristall zeigt, dass  $\gamma$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub> - wie alle Phosphorsulfide - aus neutralen Molekülen aufgebaut ist, die sich vom P<sub>4</sub>-Tetraeder des weißen Phosphors ableiten. Davon ausgehend werden zusätzlich vier verbrückende und zwei terminale Schwefelatome eingeführt. Die Packung der Moleküle im Kristallgitter leitet sich von der kubisch-dichtesten Kugelpackung ab, was anhand eines Bärnighausen-Stammbaums verdeutlicht wird. Danach werden die beiden Polymorphe  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> vorgestellt. Dabei handelt es sich um die ersten kristallographisch charakterisierten Phosphorpolysulfide. Der Einsatz von wasserfreiem FeCl<sub>3</sub> als Mineralisator stellt darüber hinaus ein neues Synthesekonzept dar, um solche Verbindungen in kristalliner Form zu erhalten. Im Gegensatz zu den Phosphorsulfiden bestehen die Phosphorpolysulfide nicht aus diskreten Molekülen, sondern aus neutralen *catena*-P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>-Strängen. In den Strängen treten direkte Schwefel-Schwefel-Bindungen in Form von gewinkelten S<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Einheiten auf. Abgesehen von minimalen Unterschieden in den Bindungslängen und -winkeln, sind die Polymere in  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> identisch. Die Kristallstrukturen der beiden Polymorphe unterscheiden sich somit lediglich in der Packung der Polymere. Während  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> eine hexagonale Stabpackung aufweist, sind die Polymere in  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> im Motiv einer tetragonalen Stabpackung angeordnet. In beiden Modifikationen treten relativ kurze interpolymere Abstände auf, die auf eine starke van-der-Waals-Wechselwirkung hindeuten. <sup>31</sup>P-MAS-NMR-Untersuchungen bestätigen die Ergebnisse der Röntgeneinkristallstrukturanalysen.

Im Anschluss daran werden 11 neue Kupfer(I)-halogenid-Adduktverbindungen mit Phosphorchalkogeniden (Kapitel 4), Phosphorchalkogenidhalogeniden (Kapitel 5) und

Arsenchalkogeniden (Kapitel 6) vorgestellt. Sie eröffnen neue Einblicke in die ohnehin schon sehr umfangreiche Strukturchemie dieser Verbindungsklasse. Zunächst wird auf die beiden Polymorphe  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) und  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) eingegangen. Dabei handelt es sich um Addukte aus neutralen *catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>-Strängen und Kupfer(I)-bromid. Die Struktur der  $\alpha$ -Form wurde anhand von Röntgenpulverdaten durch Rietveld-Analyse bestimmt. Bei der Verfeinerung diente die isotype Struktur von (CuI)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>)<sup>[109]</sup> als Startmodell. Die Strukturbestimmung der  $\beta$ -Form erfolgte dagegen am Einkristall. Analog zu binärem *catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub><sup>[140]</sup> sind die Stränge in den Addukten aus norbornananalogen P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>-Einheiten aufgebaut, die durch einzelne Selenatome zu 1D-unendlichen Polymeren verknüpft werden. Allerdings besitzen diese in allen drei Verbindungen eine andere Konstitution. Während die Stränge der  $\alpha$ -Form bereits aus (CuI)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>)<sup>[109]</sup> bekannt sind, stellen die Stränge der  $\beta$ -Form einen dritten, bisher noch unbekannten Typ dar. Abgesehen davon liegen in den beiden Addukten auch sehr unterschiedliche Kupfer(I)-bromid-Teilstrukturen vor. In  $\alpha$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) besteht diese aus [Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]-Rauten und in  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) aus [CuBr]-Hanteln. Sie verknüpfen die Stränge in beiden Polymorphen zu 2D-Schichten. Die aufgenommenen Raman-Spektren zeigen vor allem im Deformationsbereich eine gute Übereinstimmung.

Im Anschluss daran werden mit (CuI)(P<sub>4</sub>Q<sub>3</sub>I<sub>2</sub>) ( $Q = S, Se$ ) die bis dato ersten Kupfer(I)-halogenid-Addukte mit Phosphorchalkogenidhalogeniden vorgestellt. Obwohl beide Verbindungen aus isostrukturellen P<sub>4</sub>Q<sub>3</sub>I<sub>2</sub>-Molekülen aufgebaut sind, werden verschiedene Strukturtypen mit unterschiedlichen Kupfer(I)-iodid-Teilstrukturen realisiert. Während die Moleküle in (CuI)(P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>I<sub>2</sub>) an  $\infty$ [CuI]-Zickzack-Ketten koordinieren, beobachtet man in (CuI)(P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>I<sub>2</sub>) eine Koordination an rautenförmige [Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]-Einheiten. Dennoch führt die Verknüpfung der jeweiligen Teilstrukturen in beiden Addukten zur Ausbildung einer Schichtstruktur. Das Raman-Spektrum von (CuI)(P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>I<sub>2</sub>) zeigt deutliche Unterschiede zu "matrix-freiem"  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>I<sub>2</sub><sup>[159]</sup> und deutet auf eine starke Wechselwirkung der Moleküle mit der Kupfer(I)-iodid-Matrix hin.

Besonders bemerkenswert sind die in Kapitel 6 vorgestellten Verbindungen. Hierbei handelt es sich um die ersten Kupfer(I)-halogenid-Addukte mit intakten As<sub>4</sub>Q<sub>4</sub>-Molekülen. Damit konnten frühere Untersuchungen<sup>[161]</sup>, wonach ein Einbau dieser Moleküle in komplexere Strukturen mit Übergangsmetallen stets zu einer Fragmentierung führt, widerlegt werden. Ganz im Gegenteil, wie die Röntgenstrukturanalysen und Raman-Spektren für (CuI)<sub>3</sub>(As<sub>4</sub>Q<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( $Q = S, Se$ ) zeigen, führt die Koordination an Kupfer(I)-iodid sogar zu einer Stabilisierung der Käfigmoleküle. Kürzere Arsen-Arsen-Bindungen und eine Verschiebung der entsprechenden Valenzschwingungen zu höheren Wellenzahlen sind eindeutige Indizien hierfür. Die isotyp kristallisierenden Verbindungen weisen darüber hinaus eine

Lagefehlordnung für Kupfer auf. Zu deren Beschreibung werden verschiedene Strukturmodelle vorgestellt. Am sinnvollsten erscheint das Splitatom-Modell, wonach Kupfer eine tetraedrische Koordination gegenüber einer trigonal-planaren Koordination bevorzugt. In  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Q}_4)_2$  bilden jeweils drei  $[\text{CuI}]$ -Hanteln ein  $[\text{Cu}_3\text{I}_3]$ -Trimer, das an die Schwefelatome realgarartiger  $\text{As}_4\text{Q}_4$ -Moleküle koordiniert. Durch die Verknüpfung der beiden Teilstrukturen entstehen 1D-unendliche Stränge, die im Motiv einer tetragonalen Stabpackung angeordnet sind.

Ein Austausch des Halogenids (Iodid gegen Bromid) führt zur Bildung der 1:1 Addukte  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{Q}_4)$  ( $\text{Q} = \text{S, Se}$ ). Beide Verbindungen sind wiederum aus realgarartigen  $\text{As}_4\text{Q}_4$ -Molekülen aufgebaut, dennoch weisen die Kristallstrukturen grundlegende Unterschiede auf. Während die Moleküle in  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  an nahezu quadratische  $[\text{Cu}_2\text{Br}_2]$ -Einheiten koordinieren, beobachtet man in  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{Se}_4)$  eine Koordination an  $[\text{CuBr}]$ -Spiralketten. Außerdem führt die Verknüpfung der beiden Teilstrukturen in  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  zur Bildung von 1D-unendlichen Polymeren, in  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{Se}_4)$  dagegen zur Bildung von 2D-Schichten. Das Raman-Spektrum von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  zeigt darüber hinaus nur minimale Unterschiede zu binärem  $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$  (Realgar)<sup>[191]</sup>, so dass von einer geringen Wechselwirkung zwischen den beiden Teilstrukturen auszugehen ist.

Eine absolute Ausnahme stellt das 3:1 Addukt  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$  dar. Im Gegensatz zu allen anderen Addukten koordinieren darin neben Chalkogenatomen, erstmals auch Arsenatome der  $\text{As}_4\text{Q}_4$ -Moleküle an die Kupfer(I)-halogenid-Matrix. Letztere besteht aus je zwei  $[\text{CuBr}]$ -Spiralketten, die durch  $[\text{CuBr}]$ -Hanteln zu einer Leiter verknüpft werden.

Sofern die Darstellung der  $\text{As}_4\text{Q}_4$ -Addukte zu phasenreinen Produkten führte, wurden davon Festkörper-UV/VIS-Spektren aufgenommen. Die ermittelten Absorptionskanten liegen im Bereich zwischen 549 nm und 686 nm, entsprechend einer optischen Bandlücke zwischen 2.26 eV und 1.81 eV. Damit sind alle Verbindungen optische Halbleiter.

Im weiteren Verlauf werden mit  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$  und  $(\text{CuI})_2(\text{As}_2\text{Se}_3)_3$  die ersten Kupfer(I)-halogenid-Addukte vorgestellt, in denen die Pnukogenchalkogenide nicht als Moleküle oder Polymere, sondern als neutrale Schichten vorliegen. Diese sind analog zu den Schichten in Auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ )<sup>[170, 182]</sup> bzw. Laphamit ( $\text{As}_2\text{Se}_3$ )<sup>[185, 187-189]</sup> aus pyramidalen  $\text{AsQ}_3$ -Einheiten aufgebaut, die über gemeinsame Chalkogenatome zu Zwölferringen kondensiert sind. Bemerkenswert ist hierbei, dass in den Addukten zwei neue, bislang noch unbekannte Typen von Zwölferringen auftreten. Sowohl in  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$  als auch in  $(\text{CuI})_2(\text{As}_2\text{Se}_3)_3$  werden je zwei  $\text{As}_2\text{Q}_3$ -Schichten durch Kupfer(I)-iodid zu Doppelschichten verknüpft.

Kapitel 7 beschäftigt sich mit lichtinduzierten Effekten in Verbindungen mit realgarartigen  $\text{As}_4\text{Q}_4$ -Molekülen. Schon länger ist bekannt, dass sich sowohl Realgar ( $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ ) als auch die Hochtemperaturmodifikation  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  bei der Bestrahlung mit sichtbarem Licht in

Pararealgar umwandeln.<sup>[171-172, 176, 192, 199-205]</sup> Hierbei soll auch die Packung der Moleküle bzw. deren chemische Umgebung, eine entscheidende Rolle spielen. Die durchgeführten Belichtungsexperimente an den Addukten  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ ,  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$ ,  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  und  $(\text{HgI}_2)(\text{As}_4\text{S}_4)$ <sup>[10, 162]</sup> bestätigen dies. So treten bei der Belichtung von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Q}_4)_2$  keinerlei Effekte auf, da die Koordination an die Kupfer(I)-iodid-Matrix zu einer Stabilisierung der *r*-Typ- $\text{As}_4\text{Q}_4$ -Moleküle führt. Besonders die Arsen-Arsen-Bindungen, die bei einer Umwandlung der Moleküle in den *p*-Typ gebrochen werden müssten, werden deutlich stabilisiert. Hierfür sprechen die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie, die eine Blauverschiebung der entsprechenden Valenzschwingungen um bis zu  $14 \text{ cm}^{-1}$  anzeigen. In den beiden anderen untersuchten Addukten  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  und  $(\text{HgI}_2)(\text{As}_4\text{S}_4)$ <sup>[10, 162]</sup> sind die Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen Teilstrukturen dagegen deutlich geringer. Dementsprechend kommt es in beiden Addukten zu lichtinduzierten, strukturellen Veränderungen. Diese lassen sich mittels UV/VIS-Spektroskopie, Raman-Spektroskopie, sowie Röntgenpulver- und Röntgeneinkristalldiffraktometrie nachweisen.

Wie in einer vorangegangen Dissertation bereits gezeigt werden konnte, lässt sich das Synthesekonzept von Kupfer(I)-halogeniden zur Adduktbildung auch auf Gold(I)-halogenide übertragen.<sup>[10]</sup> Mit  $(\text{AuI})_3(\text{catena-P}_4\text{Se}_5)$  wurde in der vorliegenden Arbeit eine weitere Verbindung aus diesem System synthetisiert und kristallographisch charakterisiert, siehe Kapitel 9. Ein wichtiges Strukturmerkmal sind neutrale *catena-P*<sub>4</sub>*Se*<sub>5</sub>-Stränge. Die Polymere sind aus norbornananalogen  $\text{P}_4\text{Se}_3$ -Einheiten aufgebaut, deren Verknüpfung im Gegensatz zu *catena-P*<sub>4</sub>*Se*<sub>4</sub><sup>[109, 140]</sup> über Diselenbrücken erfolgt. Es handelt sich somit um das erste kristallographisch charakterisierte polymere Phosphorperselenid. Zwischen den Polymeren befindet sich Gold(I)-iodid in Form isolierter Hanteln. Relativ kurze Au-Au-Abstände ( $\sim 3\text{\AA}$ ) lassen jedoch aurophile Wechselwirkungen zwischen den  $d^{10}$ -Ionen vermuten. Die Stränge koordinieren ausschließlich über Phosphor an Gold, dem dadurch eine lineare Koordination zukommt.

Im letzten Kapitel werden die beiden Verbindungen  $\text{AuPSe}_2$  und  $\text{CuAsSe}_2$  vorgestellt, die unter ähnlichen Bedingungen erhalten werden wie die beschriebenen Addukte. Die Darstellung von  $\text{AuPSe}_2$  zeigt, dass Gold(I)-iodid nicht nur als „festes“ Lösungsmittel zur Adduktsynthese eingesetzt werden kann, sondern auch als Precursor zur Synthese neuer Goldverbindungen. Beim Erhitzen zersetzt es sich ab einer Temperatur von ca.  $120^\circ\text{C}$  unter Bildung von elementarem Gold und Iod. Das *in situ* erzeugte Gold ist offenbar wesentlich reaktiver als herkömmliches Goldpulver und das elementare Iod ermöglicht zudem die Bildung leichtflüchtiger Komponenten. Aus strukturremischer Sicht besonders interessant ist das Auftreten eines neuen, bislang noch unbekannten Polyanions  $_{\infty}^1[\text{PSe}_2^{1-}]$ . Die ausführlichere *Niggli*-Schreibweise lautet  $_{\infty}^1[\text{PSe}_{2/2}\text{Se}_{1/1}^{1-}]$ . In  $\text{AuPSe}_2$  werden die parallel

verlaufenden Polyanionen durch  $\text{Au}^{1+}$  zu Schichten verknüpft. Innerhalb der Schichten treten relativ kurze Au-Au-Abstände ( $\sim 3\text{\AA}$ ) auf, die „aurophile“  $\text{d}^{10}\text{-d}^{10}$ -Wechselwirkungen vermuten lassen. Bemerkenswert ist, dass in  $\text{CuAsSe}_2$  isostrukturelle  $_\infty^1[\text{AsSe}_2^{1-}]$ -Polyanionen auftreten, die bis dato ebenso unbekannt waren. Im Unterschied zur Goldverbindung werden die Polyanionen in  $\text{CuAsSe}_2$  aber durch  $\text{Cu}^{1+}$  zu einem 3D-Netzwerk verknüpft. Obwohl die Verbindung in der nicht-zentrosymmetrischen, orthorhombischen Raumgruppe  $Pca_2_1$  (Nr. 29) kristallisiert, zeigt das theoretisch berechnete Pulverdiffraktogramm eine sehr große Ähnlichkeit zu „monoklinem“  $\text{CuAsSe}_2$ , das von *Blachnik* und *Kurz* publiziert wurde.<sup>[240]</sup> Die Autoren machen jedoch, abgesehen vom Kristallsystem und den Gitterkonstanten, keine weiteren Angaben zur monoklinen Modifikation. So besteht zumindest der Verdacht, dass das „monokline“  $\text{CuAsSe}_2$  in Wirklichkeit orthorhombisch kristallisiert. Neben der kubischen und der hexagonalen Modifikation<sup>[239]</sup>, ist es damit die dritte Modifikation von  $\text{CuAsSe}_2$ .

## 12 Literaturverzeichnis

- [1] A. Pfitzner  
The Use of Copper(I) Halides as a Preparative Tool.  
*Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1891-1898.
- [2] A. Pfitzner  
Die präparative Anwendung der Kupfer(I)-halogenid-Matrix zur Synthese neuer Materialien: Untersuchungen an Kupferhalogenid-Addukten und -chalkogenometallaten.  
Habilitationsschrift, Universität Siegen, **2000**.
- [3] W. Milius, A. Rabenau  
The crystal structure of copper iodide triselenide CuISe<sub>3</sub>, a reactant in an *n*-CuInSe<sub>2</sub> based solar cell.  
*Mater. Res. Bull.* **1987**, *22*, 1493-1497.
- [4] M. H. Möller, W. Jeitschko  
Preparation, properties, and crystal structure of the solid electrolytes Cu<sub>2</sub>P<sub>3</sub>I<sub>2</sub> and Ag<sub>2</sub>P<sub>3</sub>I<sub>2</sub>.  
*J. Solid State Chem.* **1986**, *65*, 178-189.
- [5] A. Pfitzner, E. Freudenthaler  
(CuI)<sub>3</sub>P<sub>12</sub>: A Solid Containing a New Polymer of Phosphorus Predicted by Theory.  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1647-1649.
- [6] A. Pfitzner, E. Freudenthaler  
(CuI)<sub>2</sub>P<sub>14</sub>: Ein neues Phosphorpolymer in einer Kupferhalogenid-Matrix.  
*Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 199-202.
- [7] 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.
- [8] S. Nilges, T. Nilges, H. Haeuseler, A. Pfitzner  
(CuBr)<sub>2</sub>P<sub>8</sub>Se<sub>3</sub>: preparation, structural, and vibrational spectroscopic characterization of an adduct of P<sub>8</sub>Se<sub>3</sub> cages to Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> rhombs.  
*J. Mol. Struct.* **2004**, *706*, 89-94.
- [9] A. Pfitzner, S. Reiser  
(CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>:  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Cages between Columns of Copper Iodide.  
*Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2451-2454.
- [10] M. F. Bräu  
Gruppe 11 und 12 Halogenide als präparatives Hilfsmittel.  
Dissertation, Universität Regensburg, **2007**.
- [11] R. G. Pearson  
Hard and soft acids and bases.  
*Survey Prog. Chem.* **1969**, *5*, 1-52.

- [12] J. J. O'Connor, A. F. Armington  
Preparation and properties of cuprous iodide.  
*Mater. Res. Bull.* **1971**, *6*, 765-769.
- [13] G. Brauer  
Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie.  
*Ferdinand Enke Verlag*, Stuttgart, **1975**, 3. Auflage.
- [14] A. F. Holleman, N. Wiberg  
Lehrbuch der Anorganischen Chemie.  
*Walter de Gruyter & Co*, Berlin, **2007**, 102. Auflage.
- [15] H. Jagodzinski  
Die Kristallstruktur des AuJ.  
*Z. Kristallogr.* **1959**, *112*, 80-87.
- [16] R. Blachnik, A. Hoppe  
Präparation und thermochemische Untersuchung von Verbindungen der Systeme Phosphor-Schwefel und Phosphor-Selen.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *457*, 91-104.
- [17] R. Blachnik, A. Hoppe, U. Wickel  
Die Systeme Arsen-Schwefel und Arsen-Selen und die thermodynamischen Daten ihrer Verbindungen.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *463*, 78-90.
- [18] T. J. Bastow, H. J. Whitfield  
Crystal structure of tetra-arsenic tetraselenide.  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1739-1740.
- [19] R. D. Topsom, C. J. Wilkins  
Thioiodide formation by phosphorus.  
*J. Inorg. nucl. Chem.* **1956**, *3*, 187-189.
- [20] D. A. Wright, B. R. Penfold  
The crystal and molecular structure of phosphorus thioiodide.  
*Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 455-460.
- [21] B. W. Tattershall, N. L. Kendall, A. McCamley, W. Clegg  
Redetermination of the structure of alpha-tetraphosphorus trisulfide diiodide at 180 K.  
*Acta Crystallogr. C* **1993**, *49*, 571-573.
- [22] R. Blachnik, G. Kurz, U. Wickel  
Zwei neue Tetraphosphor-trichalkogeno-diiodide  $\alpha'$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>I<sub>2</sub> und  $\alpha'$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>I<sub>2</sub>.  
*Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 778-782.
- [23] D. Hoppe, F. Rau, M. Schlosser, A. Pfitzner  
The Phosphorus Selena Bromide  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 305-308.
- [24] A. W. Cordes, G. W. Hunt  
New isomer of diiodotetraphosphorus trisulfide. Preparation and crystal structure of  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>I<sub>2</sub>.  
*Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1935-1938.

- [25] G. J. Penney, G. M. Sheldrick  
Preparation and molecular structure of a new isomer of  $P_4S_3I_2$ : 3,5-di-iodo-2,6,7-trithia-1,3,4,5-tetraphosphabicyclo[2.2.1]heptane.  
*J. Chem. Soc. A* **1971**, 1100-1103.
- [26] G. J. Penney, G. M. Sheldrick  
The crystal and molecular structure of tetraphosphorus triselenodiiodide.  
*Acta Crystallogr. B* **1970**, *26*, 2092-2095.
- [27] E. Fluck, N. Yutronic S, W. Haubold  
Tetraphosphor-trithio-dihalogenide und -pseudohalogenide.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *420*, 247-250.
- [28] D. Hoppe  
Phosphorchalkogenid-Molekülverbindungen.  
Dissertation, Universität Regensburg, **2007**.
- [29] A. Rabenau  
The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry.  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1026-1040.
- [30] Lumileds, Lighting  
Hochleistungslichtquelle Luxeon®III Emitter - Technisches Datenblatt DS45.  
[http://www.produktinfo.conrad.com/datenblaetter/175000-199999/176137-da-01-de-LUXEON\\_LED\\_Emitter\\_LXHL\\_PM09.pdf](http://www.produktinfo.conrad.com/datenblaetter/175000-199999/176137-da-01-de-LUXEON_LED_Emitter_LXHL_PM09.pdf), (entnommen am 21.09.2011).
- [31] STOE WinXPOW, Version 1.08, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2000**.
- [32] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Jana2006, The crystallographic computing system, Prag, **2006**.
- [33] X-Area Softwarepaket, Version 1.35, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2006**.
- [34] X-RED, Version 1.19, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **1999**.
- [35] X-SHAPE, Version 1.02, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **1996**.
- [36] XPREP - Data Preparation & Space Exploration, Ver. 5.1/NT, Bruker Analytical X-ray Systems, **1997**.
- [37] L. Farrugia  
WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography.  
*J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838.
- [38] G. Sheldrick  
A short history of SHELX.  
*Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [39] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli  
SIR92 - a program for automatic solution of crystal structures by direct methods.  
*J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.

- [40] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna  
SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement.  
*J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115-119.
- [41] M. C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna  
SIR2004: an improved tool for crystal structure determination and refinement.  
*J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38*, 381-388.
- [42] L. Palatinus, G. Chapuis  
SUPERFLIP - a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions.  
*J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786-790.
- [43] A. Spek  
Single-crystal structure validation with the program PLATON.  
*J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7-13.
- [44] Endeavour, Version 1.7e, Crystal Impact GbR, Bonn, **2010**.
- [45] T. Balic Zunic, I. Vickovic  
IVTON - a program for the calculation of geometrical aspects of crystal structures and some crystal chemical applications.  
*J. Appl. Crystallogr.* **1996**, *29*, 305-306.
- [46] EDAX Genesis EDX ZAF Remote Version 2.11; ROM Version 2.900; SoftROM, Version 3.005, **1996**.
- [47] WIN-NMR, Version 6.2.0.0, Bruker Daltonik GmbH, **2000**.
- [48] P. Kubelka, F. Munk  
Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche.  
*Z. Techn. Physik* **1931**, *12*, 593-601.
- [49] OMEGA, Programm zur Steuerung der Spektralphotometer der OMEGA-Serie, Version 3.3, Bruins Instruments, Puchheim, **2004**.
- [50] Varian Resolutions Pro Software, Molecular Spectroscopy Solutions, Version 4.1.0.101, Varian Inc., **2006**.
- [51] E. Riedel  
Moderne Anorganische Chemie.  
*Walter de Gruyter & Co*, Berlin, **2003**, 2. Auflage.
- [52] H. Rietveld  
Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement.  
*Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 151-152.
- [53] H. Rietveld  
A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.  
*J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65-71.

- [54] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau  
Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode.  
*Vieweg, Braunschweig, 1994*, 5. Auflage.
- [55] G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci  
Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction.  
*Nuclear Instruments* **1958**, 3, 223-228.
- [56] C. P. Khattak, D. E. Cox  
Profile analysis of X-ray powder diffractometer data: structural refinement of  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ .  
*J. Appl. Crystallogr.* **1977**, 10, 405-411.
- [57] H. G. Von Schnering, W. Hoenle  
Chemistry and structural chemistry of phosphides and polyphosphides. 48. Bridging chasms with polyphosphides.  
*Chem. Rev.* **1988**, 88, 243-273.
- [58] H. Okamoto  
P-S (Phosphorus-sulfur).  
*J. Phase Equilib.* **1991**, 12, 706-707.
- [59] Y. C. Leung, J. Waser, S. v. Houten, A. Vos, G. A. Wiegers, E. H. Wiebenga  
The crystal structure of  $\text{P}_4\text{S}_3$ .  
*Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 574-582.
- [60] T. K. Chattopadhyay, W. May, H. G. v. Schnering, G. S. Pawley  
X-ray and neutron diffraction study of the crystal structure of  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3$ .  
*Z. Kristallogr.* **1983**, 165, 47-64.
- [61] I. Raabe, S. Antonijevic, I. Krossing  
Dynamics and Counterion-Dependence of the Structures of Weakly Bound  $\text{Ag}^+\text{-P}_4\text{S}_3$  Complexes.  
*Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7510-7522.
- [62] H. Gruber, U. Müller  
 $\gamma\text{-P}_4\text{S}_3$ , eine neue Modifikation von Tetraphosphortrisulfid.  
*Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 662-664.
- [63] A. M. Griffin, P. C. Minshall, G. M. Sheldrick  
Two new molecular phosphorus sulfides:  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$  and  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$ , X-ray crystal structure of  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ .  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 809-810.
- [64] P. C. Minshall, G. M. Sheldrick  
 $\alpha$ -Tetraphosphorus tetrasulphide.  
*Acta Crystallogr. B* **1978**, 34, 1326-1328.
- [65] C.-C. Chang, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman  
Synthesis of new phenylimido- and sulfido-tetraphosphorus ring and cage compounds.  
*Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2056-2062.
- [66] S. van Houten, E. H. Wiebenga  
The crystal structure of  $\text{P}_4\text{S}_5$ .  
*Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 156-160.

- [67] A. Vos, R. Olthof, F. van Bolhuis, R. Botterweg  
Refinement of the crystal structures of some phosphorus sulphides.  
*Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 864-867.
- [68] A. M. Griffin, G. M. Sheldrick  
 $\beta$ -Tetraphosphorus pentasulphide.  
*Acta Crystallogr. B* **1975**, *31*, 2738-2740.
- [69] R. Blachnik, U. Peukert, A. Czediwoda, B. Engelen, K. Boldt  
Die Molekulare Zusammensetzung von erstarrten Phosphor-Schwefel-Schmelzen und die  
Kristallstruktur von  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1637-1643.
- [70] T. Rödl  
Gold(I)-iodid und Eisen(III)-chlorid als präparatives Hilfsmittel.  
Diplomarbeit, Universität Regensburg, **2007**.
- [71] T. Rödl, A. Pfitzner  
The Crystal and Molecular Structure of  $\gamma$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1507-1510.
- [72] A. Vos, E. H. Wiebenga  
The crystal structures of P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> and P<sub>4</sub>S<sub>7</sub>.  
*Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 217-223.
- [73] D. T. Dixon, F. W. B. Einstein, B. R. Penfold  
The molecular and crystal structure of sulphur-deficient tetraphosphorus heptasulphide  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>7</sub>.  
*Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 221-225.
- [74] W. Hilmer  
Die Struktur eines Phosphor(III,V)-Sulfids der ungefähren Zusammensetzung P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>.  
*Acta Crystallogr. B* **1969**, *25*, 1229-1232.
- [75] B. Wallis, G. U. Wolf, P. Leibnitz  
Über die Struktur einer neuen Modifikation des Phosphorsulfids P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *588*, 139-146.
- [76] R. Blachnik, J. Matthiesen, A. Müller, H. Nowottnick, H. Reuter  
Refinement of the crystal structure of P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>.  
*Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **1998**, *213*, 233-234.
- [77] R. Boulouch  
Production of the Phosphorus Sulfides in the Cold.  
*C. R. Acad. Sci., Paris* **1904**, *138*, 363-365.
- [78] W. D. Treadwell, C. Beeli  
Zur Valenzchemie der Schwefelphosphore.  
*Helv. Chim. Acta* **1935**, *18*, 1161-1171.
- [79] M. E. Jason  
Transfer of Sulfur from Arsenic and Antimony Sulfides to Phosphorus Sulfides. Rational  
Syntheses of Several Less-Common P<sub>4</sub>S<sub>n</sub> Species.  
*Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2641-2646.

- [80] M. Meisel, H. Grunze  
Zur Kenntnis der neuen Phosphorsulfidphase  $P_4S_9$ -II. Über verschiedene Methoden zur Darstellung und über die Eigenschaften und Konstitution des  $P_4S_9$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 373, 265-278.
- [81] W. Bues, M. Somer, W. Brockner  
Schwingungsspektren von  $\beta$ - $P_4S_5$  und  $P_4S_7$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 476, 153-158.
- [82] J.-J. Barieux, M. C. Demarcq  
N.m.r. evidence for the existence of  $P_4S_8$ .  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 176-177.
- [83] T. Bjorholm, H. J. Jakobsen  
Multiphase characterization of phosphorus sulfides by multidimensional and magic angle spinning- $^{31}P$  NMR spectroscopy. Molecular transformations and exchange pathways at high temperatures.  
*J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 27-32.
- [84] M. E. Jason, T. Ngo, S. Rahman  
Products and Mechanisms in the Oxidation of Phosphorus by Sulfur at Low Temperature.  
*Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2633-2640.
- [85] H. Nowottnick, R. Blachnik  
Zwei neue Phosphorsulfide.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1966-1968.
- [86] A. Stock  
Zur Kenntnis der Schwefelphosphorverbindungen. 7. Mitteilung: Über das sog. Phosphorpentasulfid,  $P_4S_{10}$  ( $P_2S_5$ ).  
*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 43, 1223-1228.
- [87] W. Kuchen, H. G. Beckers  
Phosphormonosulfid.  
*Angew. Chem.* **1959**, 71, 163-163.
- [88] K. Moedritzer, J. R. Van Wazer  
Studies on phosphorus sulphides.  
*J. Inorg. nucl. Chem.* **1963**, 25, 683-690.
- [89] R. Förthmann, A. Schneider  
Sulfur-phosphorus system.  
*Z. Phys. Chem.* **1966**, 49, 22-37.
- [90] H. Vincent  
Phosphorus-sulfur phase diagram.  
*Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 4517-4521.
- [91] M. C. Démarcq  
Novel Molecular Phosphorus Sulfides with S/P Higher than 2.5. I. Genesis and Characterization by Physical and Chemical Methods.  
*Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1987**, 33, 127-134.

- [92] J. Neels, A.-R. Grimmer, M. Meisel, G.-U. Wolf, H. Jancke  
Salze von Halogenophosphorsäuren. XV. Sulfan- $\alpha, \omega$ -diyl-bis(fluorodithiophosphate),  
Reaktionsprodukte des Fluoridabbaus schwefelreicher Phosphorsulfide.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *547*, 83-90.
- [93] A. Fehrn, H. Keck, W. Kuchen  
Zur Kenntnis des „Phosphormonosulfids“ (PS)<sub>x</sub>.  
*Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1335-1337.
- [94] M. C. Démarcq  
Kinetic and mechanistic aspects of the redox dissociation of tetraphosphorus decasulphide in solution.  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 35-39.
- [95] T. Rödl, R. Weihrich, J. Wack, J. Senker, A. Pfitzner  
Rational Syntheses and Structural Characterization of Sulfur-Rich Phosphorus Polysulfides:  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> and  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10996-11000.
- [96] H. Schäfer  
Chemische Transportreaktionen und ihre Anwendungen VII. Mitteilung über chemische Transportreaktionen.  
*Angew. Chem.* **1961**, *73*, 11-14.
- [97] R. Gruehn, R. Glaum  
Neues zum chemischen Transport als Methode zur Präparation und thermochemischen Untersuchung von Festkörpern.  
*Angew. Chem.* **2000**, *112*, 706-731.
- [98] S. Lange, M. Bawohl, R. Weihrich, T. Nilges  
Mineralisator-Konzept für Polyphosphide: Cu<sub>2</sub>P<sub>20</sub> und Cu<sub>5</sub>InP<sub>16</sub>.  
*Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5736-5739.
- [99] P. Toffoli, P. Khodadad, N. Rodier  
Structure cristalline de l'hexathiodimetaphosphate d'argent, Ag<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>.  
*Acta Crystallogr. B* **1978**, *34*, 3561-3564.
- [100] Wibbelmann, C., Brockner, W., Eisenmann, B., Schäfer, H.  
Kristallstruktur und Schwingungsspektren des Thalliumhexathiometadiphosphates Tl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>.  
*Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1575-1580.
- [101] W. Brockner, R. Becker, B. Eisenmann, H. Schäfer  
Kristallstruktur und Schwingungsspektren der Caesium- und Kalium-Hexathiometadiphosphate Cs<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> und K<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *520*, 51-58.
- [102] M. Gjikaj, C. Ehrhardt, W. Brockner  
Rb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> - a new alkali thiophosphate: Crystal structure and vibrational spectra of rubidium hexathiadiphosphate(V).  
*Z. Naturforsch. B* **2006**, *61*, 1049-1053.

- [103] S. Seidlmayer  
Strukturanalytische Untersuchungen an Hexachalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen.  
Dissertation, Universität Regensburg, **2009**.
- [104] S. J. Rettig, J. Trotter  
Refinement of the structure of orthorhombic sulfur,  $\alpha$ -S<sub>8</sub>.  
*Acta Crystallogr. C* **1987**, *43*, 2260-2262.
- [105] D. Hoppe, A. Pfitzner  
Ring-shaped  $[(\text{TiCl}_2)(1,3\text{-P}_2\text{S}_8)]_2$  Molecules Containing Uncommon  $[\text{P}_2\text{S}_8]^{2-}$  Anions.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1986-1990.
- [106] M. O'Keeffe, S. Andersson  
Rod packings and crystal chemistry.  
*Acta Crystallogr. A* **1977**, *33*, 914-923.
- [107] A. Bondi  
van der Waals Volumes and Radii.  
*J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [108] J. Wachter  
Novel aspects in the coordination chemistry of mixed group 15/16 cage molecules.  
*Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2078-2085.
- [109] 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.
- [110] A. Biegerl, E. Brunner, C. Gröger, M. Scheer, J. Wachter, M. Zabel  
The unexpected versatility P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> as a building block in polymeric copper halide networks: 2,3-P, 1,2,3-P and all-P coordination.  
*Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9270-9276.
- [111] A. Biegerl, C. Gröger, H. Kalbitzer, J. Wachter, M. Zabel  
Investigation of the Coordination Behavior of P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> towards CuBr.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 770-774.
- [112] A. Biegerl  
Der P<sub>4</sub>Q<sub>3</sub>-Käfig (Q = S, Se) als Baustein in Koordinationspolymeren und Metall-organischen Gerüstverbindungen.  
Dissertation, Universität Regensburg, **2010**.
- [113] A. Biegerl, C. Gröger, H. R. Kalbitzer, A. Pfitzner, J. Wachter, R. Weihrich, M. Zabel  
Structures, spectroscopic studies and solid-state thermal transformations of coordination polymers from P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> and CuX (X=Cl, Br, I).  
*J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 1719-1725.
- [114] E. Freudenthaler  
Kupfer(I)-halogenid-Addukte mit polymeren Phosphor- bzw. Phosphorchalkogenid-Teilstrukturen.  
Dissertation, Universität Siegen, **1997**.

- [115] A. Pfitzner, E. Freudenthaler  
Crystal structure of tricopper(I) pentadecaphosphide diiodide,  $\text{Cu}_3\text{P}_{15}\text{I}_2$ .  
*Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 59-59.
- [116] E. Freudenthaler, A. Pfitzner  
Crystal structure of  $\text{Cu}_{12}\text{P}_{20}\text{Br}_{10}$ , a polyphosphide containing a new phosphorus polymer.  
*Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 103-109.
- [117] W. Milius  
Strukturverfeinerung des Kupferionenleiters  $\text{CuTeCl}$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 586, 175-184.
- [118] U. V. Alpen, J. Fenner, B. Predel, A. Rabenau, G. Schluckebier  
Über Tellurhalogenide des Kupfers mit hoher Ionen-Teilleitfähigkeit. III. Zur Phasenumwandlung von  $\text{CuTeBr}$  und zur Struktur der Hochtemperaturphase.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 438, 5-14.
- [119] J. Fenner, A. Rabenau  
Über Tellurhalogenide des Kupfers mit hoher Ionen-Teilleitfähigkeit Die Kristallstruktur von  $\text{CuTeJ}$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 426, 7-14.
- [120] J. Fenner, H. Schulz  
Die Überstruktur des Kupfertelluridiodids  $\text{CuTeI}$ .  
*Acta Crystallogr. B* **1979**, 35, 307-311.
- [121] R. Bachmann, K. D. Kreuer, A. Rabenau, H. Schulz  
Relationship between crystal structure and ionic conductivity in  $\text{CuTeBr}$ .  
*Acta Crystallogr. B* **1982**, 38, 2361-2364.
- [122] T. Sakuma, T. Kaneko, H. Takahashi, K. Honma  
The Existence of New Phases in  $\text{CuBrTe}$ ,  $\text{CuITe}$  and  $\text{CuITe}_2$ .  
*J. Phys. Soc. Jpn.* **1991**, 60, 1136-1137.
- [123] T. Sakuma, T. Kaneko  
Phase Transition and Space Group of  $\text{CuBrTe}$ .  
*J. Phys. Soc. Jpn.* **1991**, 60, 3188.
- [124] W. Milius, A. Rabenau  
The crystal structure of copper selenide chloride ( $\text{CuSe}_2\text{Cl}$ ).  
*Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1988**, 43, 243-244.
- [125] A. Pfitzner, T. Nilges, H.-J. Deiseroth  
 $\text{CuBrSe}_2$ : a Metastable Compound in the System  $\text{CuBr}/\text{Se}$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 201-206.
- [126] W. Milius  
Refinement of the crystal structures of copper tellurium bromide ( $\text{CuTe}_2\text{Br}$ ) and copper tellurium iodide ( $\text{CuTe}_2\text{I}$ ).  
*Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1989**, 625, 201-206.

- [127] J. Fenner  
The crystal structure of CuTe<sub>2</sub>Cl.  
*Acta Crystallogr. B* **1976**, *32*, 3084-3086.
- [128] A. Pfitzner, S. Zimmerer  
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)-chalcogenhalogenide mit neutralen 1/∞[STe]-Schrauben.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 853-857.
- [129] A. Pfitzner, S. Zimmerer  
CuSeTeCl, CuSeTeBr und CuSeTeI: Verbindungen mit geordneten 1/∞[SeTe]-Schrauben.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 969-974.
- [130] T. Nilges, S. Zimmerer, D. Kurowski, A. Pfitzner  
CuClSe<sub>1.53</sub>Te<sub>0.47</sub> and CuClSe<sub>0.56</sub>Te<sub>1.44</sub>: Structural and Vibrational Spectroscopic Investigations on Copper(I) Chalcogen Chlorides.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2809-2814.
- [131] H. M. Haendler, P. M. Carkner  
The crystal structure of copper bromide triselenide, CuBrSe<sub>3</sub>.  
*J. Solid State Chem.* **1979**, *29*, 35-39.
- [132] T. Sakuma, T. Kaneko, T. Kurita, H. Takahashi  
Crystal Structure of CuBrSe<sub>3</sub>.  
*J. Phys. Soc. Jpn.* **1991**, *60*, 1608.
- [133] A. Pfitzner, S. Zimmerer  
Mixed chalcogen rings in copper(I) halides: crystal structures of CuBrSe<sub>2.36</sub>S<sub>0.64</sub>, CuISe<sub>2.6</sub>S<sub>0.4</sub>, and CuISe<sub>1.93</sub>Te<sub>1.07</sub>.  
*Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 203-207.
- [134] 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  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>.  
*Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4228-4233.
- [135] S. Reiser, T. Nilges, A. Pfitzner  
(CuBr)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>: A Low Symmetric Variant of the (CuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Structure Type.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 563-568.
- [136] E. Keulen, A. Vos  
The crystal structure of P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>.  
*Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 323-329.
- [137] J. R. Rollo, G. R. Burns, W. T. Robinson, R. J. H. Clark, H. M. Dawes, M. B. Hursthouse  
A new polymorph of tetraphosphorus triselenide, alpha'-P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>: an X-ray, Raman, and XPS study of the normal crystalline phases and a DSC study of the crystalline and the orientationally disordered phases of P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>.  
*Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2889-2894.
- [138] G. J. Penney, G. M. Sheldrick  
Crystal and molecular structure of tetraphosphorus pentaselenide.  
*J. Chem. Soc. A* **1971**, 245-248.

- [139] R. Blachnik, P. Lonnecke, K. Boldt, B. Engelen  
 $P_2Se_5$ .  
*Acta Crystallogr. C* **1994**, *50*, 659-661.
- [140] M. Ruck  
Darstellung und Kristallstruktur des ersten polymeren Phosphorselenids *catena*-( $P_4Se_4$ )<sub>x</sub>.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1832-1836.
- [141] M. Ruck, D. Hoppe, P. Simon  
Phosphorus-rich phosphorus selenides  $P_{14+x}Se$  ( $x=1, 5$ ).  
*Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 265-268.
- [142] H. Thurn, H. Krebs  
Die Kristallstruktur des Hittorfischen Phosphors.  
*Angew. Chem.* **1966**, *78*, 1101-1102.
- [143] H. Thurn, H. Krebs  
Über Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle. XXII. Die Kristallstruktur des Hittorfischen Phosphors.  
*Acta Crystallogr. B* **1969**, *25*, 125-135.
- [144] M. Ruck, D. Hoppe, B. Wahl, P. Simon, Y. Wang, G. Seifert  
Faserförmiger roter Phosphor.  
*Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7788-7792.
- [145] J. Garin, E. Parthe  
The crystal structure of  $Cu_3PSe_4$  and other ternary normal tetrahedral structure compounds with composition  $1_356_4$ .  
*Acta Crystallogr. B* **1972**, *28*, 3672-3674.
- [146] J. W. Visser  
A Fully Automatic Program for Finding the Unit Cell from Powder Data.  
*J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 89-95.
- [147] G. A. Bowmaker, E. N. de Silva, P. C. Healy, B. W. Skelton, A. H. White  
Structural, vibrational and solid state CP MAS  $^{31}P$  NMR spectroscopic studies of complexes of trimethylphosphine with copper(I) and silver(I) halides.  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 901-908.
- [148] G. A. Bowmaker, J. D. Cotton, P. C. Healy, J. D. Kildea, S. B. Silong, B. W. Skelton, A. H. White  
Solid-state phosphorus-31 NMR, far-IR, and structural studies on two-coordinate (tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphine)copper(I) chloride and bromide.  
*Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1462-1466.
- [149] G. A. Bowmaker, R. D. Hart, B. E. Jones, B. W. Skelton, A. H. White  
Structural and vibrational spectroscopic studies of complexes of trimethylphosphine with copper(I) and silver(I) halides.  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3063-3070.
- [150] G. A. Bowmaker, P. C. Healy, J. D. Kildea, A. H. White  
Far infrared spectroscopy of complexes of copper(I) halides with phosphine and amine ligands.  
*Spectrochim. Acta, Part A* **1988**, *44*, 1219-1223.

- [151] G. A. Bowmaker, D. A. Rogers  
 Notes. Dependence of metal-halogen vibrational frequency on the metal co-ordination number in some Group 1B metal halide complexes  $MX(PPh_3)$ .  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1249-1251.
- [152] S. Nilges  
 Untersuchungen zur Stabilisierung von neutralen Phosphorchalkogenid-Molekülen durch Kupfer(I)- halogenide.  
 Dissertation, Universität Regensburg, **2004**.
- [153] J. D. Sarfati, G. R. Burns  
 The pressure, temperature and excitation frequency dependent Raman spectra; and infrared spectra of  $CuBrSe_3$  and  $CuISe_3$ .  
*Spectrochim. Acta, Part A* **1994**, *50*, 2125-2136.
- [154] R. Blachnik, W. Buchmeier, C. Schneider, U. Wickel  
 $P_3Se_4I$ : 5-Iodo-2,3,6,7-tetraselena-1,4,5-triphosphabicyclo[2.2.1]heptan, ein neues Phosphorselenaiodid.  
*Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 47-51.
- [155] R. Blachnik, P. Lönncke  
 From  $P_4Se_3I_2$  via  $P_3Se_4I$  to  $P_2Se_5$ .  
*Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, *65*, 103-106.
- [156] P. Lönncke, R. Blachnik, B. W. Tattershall  
 Bicyclische Iodtetrachalcogenatriphosphphaheptane.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1115-1124.
- [157] J. M. Andrews, J. E. Fergusson, C. J. Wilkins  
 Phosphorus thiobromides.  
*J. Inorg. nucl. Chem.* **1963**, *25*, 829-831.
- [158] F. W. B. Einstein, B. R. Penfold, Q. T. Tapsell  
 The Crystal and Molecular Structure of Diphosphorus Hexathiodibromide.  
*Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 186-190.
- [159] J. R. Rollo, G. R. Burns  
 Temperature dependences of the Raman spectra of the tetraphosphorus triselenodiiodides ( $\alpha'$ - $P_4Se_3I_2$  and  $\beta$ - $P_4Se_3I_2$ ) and the tetraphosphorus trithiodiiodides ( $\alpha$ - $P_4S_3I_2$  and  $\beta$ - $P_4S_3I_2$ ).  
*J. Phys. Chem. Solids* **1989**, *50*, 753-762.
- [160] J. Wachter  
 Activation and Fragmentation of Realgar by Organometallic Molecules.  
*Abstr. Pap. Am. Chem. S.* **1995**, *209*, 231-INOR.
- [161] J. Wachter  
 Gemischte Liganden aus Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe: Schnittstelle zwischen Festkörper- und Molekülchemie.  
*Angew. Chem.* **1998**, *110*, 782-800.
- [162] M. F. Bräu, A. Pfitzner  
 $HgI_2As_4S_4$ : ein Addukt aus  $HgI_2$ -Molekülen und unverzerrten  $As_4S_4$ -Käfigen.  
*Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4576-4578.

- [163] M. F. Bräu, A. Pfitzner  
(HgBr<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: An Adduct of HgBr<sub>2</sub> Molecules and Undistorted As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> Cages.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 935-937.
- [164] P. Schwarz  
Studien zum Koordinationsverhalten von As<sub>4</sub>S<sub>n</sub>-Käfigmolekülen ( $n = 3, 4$ ) im Grenzbereich zwischen metallorganischer und Festkörperchemie.  
Dissertation, Universität Regensburg, **2010**.
- [165] P. Schwarz, J. Wachter, M. Zabel  
Novel Coordination Modes for E<sub>4</sub>S<sub>3</sub> Cage Molecules (E = P, As) in Unprecedented Quaternary As<sub>4</sub>S<sub>3</sub>(CuCl)<sub>n</sub> ( $n = 1,2$ ) Solid-State Phases.  
*Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5460-5463.
- [166] P. Bonazzi, L. Bindi  
A crystallographic review of arsenic sulfides: effects of chemical variations and changes induced by exposure to light.  
*Z. Kristallogr.* **2008**, 223, 132-147.
- [167] H. J. Whitfield  
The crystal structure of tetra-arsenic trisulphide.  
*J. Chem. Soc. A* **1970**, 1800-1803.
- [168] H. J. Whitfield  
Crystal structure of the  $\beta$ -form of tetra-arsenic trisulphide.  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1737-1738.
- [169] T. Ito, N. Morimoto, R. Sadanaga  
The crystal structure of realgar.  
*Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 775-782.
- [170] D. J. E. Mullen, W. Nowacki  
Refinement of the crystal structures of realgar, AsS and orpiment, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.  
*Z. Kristallogr.* **1972**, 136, 48-65.
- [171] A. Kyono, M. Kimata, T. Hatta  
Light-induced degradation dynamics in realgar: in situ structural investigation using single-crystal X-ray diffraction study and X-ray photoelectron spectroscopy.  
*Am. Mineral.* **2005**, 90, 1563-1570.
- [172] P. e. Naumov, P. Makreski, G. Jovanovski  
Direct Atomic Scale Observation of Linkage Isomerization of As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> Clusters during the Photoinduced Transition of Realgar to Pararealgar.  
*Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10624-10631.
- [173] E. J. Porter, G. M. Sheldrick  
Crystal structure of a new crystalline modification of tetra-arsenic tetrasulphide(2,4,6,8-tetrathia-1,3,5,7-tetra-arsatricyclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]octane).  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1347-1349.

- [174] F. Pertlik  
Kristallstrukturbestimmung der monoklinen Hochtemperaturmodifikation von AsS (alpha-AsS).  
*Oesterreische Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse, Sitzungsberichte* **1994**, 131, 3- 5.
- [175] P. C. Burns  
Alacranite, As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>: a new occurrence, new formula and determination of the crystal structure.  
*Can. Mineral.* **2001**, 39, 809-818.
- [176] P. Bonazzi, L. Bindi, G. Pratesi, S. Menchetti  
Light-induced changes in molecular arsenic sulfides: State of the art and new evidence by single-crystal X-ray diffraction.  
*Am. Mineral.* **2006**, 91, 1323-1330.
- [177] P. Bonazzi, S. Menchetti, G. Pratesi  
The crystal structure of pararealgar, As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>.  
*Am. Mineral.* **1995**, 80, 400-403.
- [178] A. Kutoglu  
Darstellung und Kristallstruktur einer neuen isomeren Form von As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 419, 176-184.
- [179] H. J. Whitfield  
Crystal and molecular structure of tetra-arsenic pentasulphide.  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1740-1742.
- [180] L. Bindi, V. Popova, B. P.  
Uzonite, As<sub>4</sub>S<sub>5</sub>, from the type locality: single-crystal, X-ray study and effects of exposure to light.  
*Can. Mineral.* **2003**, 41, 1463- 1468.
- [181] P. Bonazzi, L. Bindi, V. Popova, G. Pratesi, S. Menchetti  
Alacranite, As<sub>8</sub>S<sub>9</sub>: structural study of the holotype and re-assignment of the original chemical formula.  
*Am. Mineral.* **2003**, 88, 1796-1800.
- [182] N. Morimoto  
The crystal structure of orpiment (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) refined.  
*Mineralogical Journal (Japan)* **1954**, 1, 160-169.
- [183] T. J. Bastow, H. J. Whitfield  
Crystal Data and Nuclear-Quadrupole Resonance-Spectra of Tetra-Arsenic Triselenide.  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 959-961.
- [184] E. J. Smail, G. M. Sheldrick  
Tetra-arsenic tetraselenide.  
*Acta Crystallogr. B* **1973**, 29, 2014-2016.
- [185] A. L. Renninger, B. L. Averbach  
Crystalline structures of As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and As<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.  
*Acta Crystallogr. B* **1973**, 29, 1583-1589.

- [186] P. Goldstein, A. Paton  
The crystal and molecular structure of tetrameric arsenic selenide,  $\text{As}_4\text{Se}_4$ .  
*Acta Crystallogr. B* **1974**, *30*, 915-920.
- [187] A. A. Vaipolin  
Refining the structure of crystalline  $\text{As}_2\text{Se}_3$  by finding probable corrections to the atomic coordinates.  
*Kristallografiya* **1965**, *10*, 596- 600.
- [188] A. S. Kanishcheva, Y. N. Mikhailov, E. G. Zhokov, T. G. Grevtseva  
Redetermination of the crystal structure of  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .  
*Inorg. Mater. (USSR)* **1983**, *19*, 1744- 1748.
- [189] A. C. Stergiou, P. J. Rentzeperis  
The crystal structure of arsenic selenide,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .  
*Z. Kristallogr.* **1985**, *173*, 185-191.
- [190] T. Rödl, A. Pfitzner  
 $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Q}_4)_2$  ( $\text{Q} = \text{S, Se}$ ).  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2052-2052.
- [191] W. Bues, M. Somer, W. Brockner  
Schwingungsspektren von  $\text{As}_4\text{S}_4$  und  $\text{As}_4\text{Se}_4$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *499*, 7-14.
- [192] M. Muniz-Miranda, G. Sbrana, P. Bonazzi, S. Menchetti, G. Pratesi  
Spectroscopic investigation and normal mode analysis of  $\text{As}_4\text{S}_4$  polymorphs.  
*Spectrochim. Acta, Part A* **1996**, *52*, 1391-1401.
- [193] R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick  
Refinement of Twinned Structures with SHELXL97.  
*Acta Crystallogr. B* **1998**, *54*, 443-449.
- [194] A. M. M. Schreurs, MERGEHKLF5, Laboratory for Crystal and Structural Chemistry, Universität Utrecht, Niederlande, **2003**.
- [195] J. Naud, P. Priest  
Contribution a l'étude du système cuivre-arsenic.  
*Mater. Res. Bull.* **1972**, *7*, 783-792.
- [196] C. Blendl, K. J. Range  
 $\text{Cu}_3\text{As}_4$  - eine Kolumnarstruktur mit polykondensierten hetero-nuklearen Cunean-Einheiten.  
*Z. Kristallogr.* **1982**, *159*, 17-18.
- [197] J. E. Iglesias, W. Nowacki  
Refinement of the crystal structure of  $\alpha$ -domeykite, a structure related to the A15 type.  
*Z. Kristallogr.* **1977**, *145*, 334-345.
- [198] R. Zallen, M. L. Slade, A. T. Ward  
Lattice Vibrations and Interlayer Interactions in Crystalline  $\text{As}_2\text{S}_3$  and  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .  
*Phys. Rev. B* **1971**, *3*, 4257.

- [199] A. C. Roberts, H. G. Ansell, M. Bonardi  
Pararealgar, a new polymorph of AsS, from British Columbia.  
*Can. Mineral.* **1980**, *18*, 525-527.
- [200] D. L. Douglass, C. Shing, G. Wang  
The light-induced alteration of realgar to pararealgar.  
*Am. Mineral.* **1992**, *77*, 1266-1274.
- [201] P. Bonazzi, S. Menchetti, G. Pratesi, M. Muniz-Miranda, G. Sbrana  
Light-induced variations in realgar and  $\beta$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>: X-ray diffraction and Raman studies.  
*Am. Mineral.* **1996**, *81*, 874-880.
- [202] A. Kyono  
Experimental study of the effect of light intensity on arsenic sulfide (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) alteration.  
*J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, *189*, 15-22.
- [203] L. Bindi, P. Bonazzi  
Light-induced alteration of arsenic sulfides: A new product with an orthorhombic crystal structure.  
*Am. Mineral.* **2007**, *92*, 617-620.
- [204] P. Naumov, P. Makreski, G. Petruševski, T. Runčevski, G. Jovanovski  
Visualization of a Discrete Solid-State Process with Steady-State X-ray Diffraction:  
Observation of Hopping of Sulfur Atoms in Single Crystals of Realgar.  
*J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11398-11401.
- [205] P. Ballirano, A. Maras  
In-situ X-ray transmission powder diffraction study of the kinetics of the light induced  
alteration of realgar ( $\alpha$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>).  
*Eur. J. Mineral.* **2006**, *18*, 589-599.
- [206] J. Buchner  
Lichtinduzierte Veränderungen bei Quecksilber(II)-Iodid- Arsensulfid- und Quecksilber(II)-  
Iodid-Arsenselenid-Addukten.  
Zulassungsarbeit, Universität Regensburg, **2010**.
- [207] K. Trentelman, L. Stodulski, M. Pavlosky  
Characterization of Pararealgar and Other Light-Induced Transformation Products from  
Realgar by Raman Microspectroscopy.  
*Anal. Chem.* **1996**, *68*, 1755-1761.
- [208] XPREP - Reciprocal Space Exploration, Ver. 2005/2, Bruker AXS, **2005**.
- [209] P. Bonazzi, L. Bindi, M. Muniz-Miranda, L. Chelazzi, T. Rödl, A. Pfitzner  
Light-induced molecular change in HgI<sub>2</sub>As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>: Evidence by single-crystal X-ray diffraction and  
Raman spectroscopy.  
*Am. Mineral.* **2011**, *96*, 646-653.
- [210] M. F. Bräu, persönliche Mitteilung.
- [211] M. L. Huggins, P. L. Magill  
The Crystal Structures of mercuric and mercurous iodides.  
*J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 2357-2367.

- [212] T. Schleid, P. Lauxmann, C. Schneck  
Röntgenographische Einkristalluntersuchungen an  $\alpha$ -HgS (Zinnober).  
*Z. Kristallogr.* **1999**, Supplement Issue 16, 95.
- [213] G. A. Jeffrey, M. Vlasse  
Crystal structures of the red, yellow, and orange forms of mercuric iodide.  
*Inorg. Chem.* **1967**, 6, 396-399.
- [214] G. A. Tinelli, D. F. Holcomb  
NMR and structural properties of CsAu and RbAu.  
*J. Solid State Chem.* **1978**, 25, 157-168.
- [215] R. Schmidt, B. G. Müller  
Einkristalluntersuchungen an  $\text{Au}[\text{AuF}_4]_2$  und  $\text{CeF}_4$ , zwei unerwarteten Nebenprodukten.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 605-608.
- [216] I.-C. Hwang, K. Seppelt  
Gold Pentafluoride: Structure and Fluoride Ion Affinity.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3690-3693.
- [217] E. M. W. Janssen, J. C. W. Folmer, G. A. Wiegers  
The preparation and crystal structure of gold monochloride,  $\text{AuCl}$ .  
*J. Less Common Met.* **1974**, 38, 71-76.
- [218] E. M. W. Janssen, G. A. Wiegers  
Crystal growth and the crystal structures of two modifications of gold monobromide, I-AuBr and P-AuBr.  
*J. Less Common Met.* **1978**, 57, P47-P57.
- [219] B. Zemva, K. Lutar, A. Jesih, W. J. Casteel, A. P. Wilkinson, D. E. Cox, R. B. Von Dreele, H. Borrmann, N. Bartlett  
Silver trifluoride: preparation, crystal structure, some properties, and comparison with  $\text{AuF}_3$ .  
*J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4192-4198.
- [220] E. S. Clark, D. H. Templeton, C. H. MacGillavry  
The crystal structure of gold(III) chloride.  
*Acta Crystallogr.* **1958**, 11, 284-288.
- [221] K. P. Lörcher, J. Strähle  
Die Kristallstruktur des Gold(III)bromids.  
*Z. Naturforsch. B* **1975**, 30, 662-664.
- [222] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, F. Marchetti, S. Merlini  
Synthesis and molecular structure of  $[\text{Au}_4\text{Cl}_8]$ , and the isolation of  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_5]^\cdot$  in thionyl chloride.  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2257-2260.
- [223] P. Pykkö  
Strong Closed-Shell Interactions in Inorganic Chemistry.  
*Chem. Rev.* **1997**, 97, 597-636.

- [224] M. Jansen  
Homoatomare  $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkungen - Auswirkungen auf Struktur- und Stoffeigenschaften.  
*Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1136-1149.
- [225] P. Cherin, P. Unger  
Refinement of the crystal structure of  $\alpha$ -monoclinic Se.  
*Acta Crystallogr. B* **1972**, *28*, 313-317.
- [226] D. Breitinger, K. Köhler  
Raman spectra of new mercurio iodonium hexafluorometalates  $(\text{HgI})_2\text{MF}_6$  and of gold(I) iodide  $\text{AuI}$ .  
*Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1972**, *8*, 957-960.
- [227] G. A. Bowmaker, Effendy, J. V. Hanna, P. C. Healy, B. W. Skelton, A. H. White  
Crystal structures and spectroscopic studies of the mononuclear complex  $[\text{AgBr}(\text{PPh}_3)_2]$  and binuclear  $[\text{Ag}_2\text{X}_2(\text{PPh}_3)_4]2\text{CHCl}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  or  $\text{Br}$ ).  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1387-1397.
- [228] K. Angermair, G. A. Bowmaker, E. N. de Silva, P. C. Healy, B. E. Jones, H. Schmidbaur  
Vibrational and solid-state phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopic studies of 1 : 1 complexes of  $\text{PPh}_3$  with gold(I) halides; crystal structure of  $[\text{AuBr}(\text{PMe}_3)]$ .  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3121-3129.
- [229] A. G. Jones, D. B. Powell  
Low-frequency vibrational spectra of triphenylphosphine and triphenylarsine complexes of  $d^{10}$  gold(1) and Ni(0).  
*Spectrochim. Acta, Part A* **1974**, *30*, 563-570.
- [230] K. Nagata, T. Ishikawa, Y. Miyamoto  
Raman Spectra of Rhombohedral and  $\alpha$ -Monoclinic Selenium under High Hydrostatic Pressure.  
*Jpn. J. Appl. Phys.* **1983**, *22*, 1129-1131.
- [231] G. R. Burns, R. J. H. Clark  
Pressure dependence of the Raman spectrum of crystalline tetraphosphorus triselenide.  
*J. Phys. Chem. Solids* **1986**, *47*, 1049-1055.
- [232] Y. Park, M. G. Kanatzidis  
On the dissolution of gold in  $\text{K}_2\text{Q}_x$  and  $\text{Na}_2\text{Q}_x$  fluxes ( $\text{Q} = \text{S, Se}$ ). Formation of  $\text{KAuS}_5$ ,  $\text{KAuSe}_5$ ,  $\text{CsAuSe}_3$ ,  $\text{KAuSe}_2$  and  $\text{NaAuSe}_2$ : low-dimensional  $\text{Au}^+$  and  $\text{Au}^{3+}$  compounds with poly- and mono-chalcogenide ligands.  
*J. Alloys Compd.* **1997**, *257*, 137-145.
- [233] U. Pätzmann, W. Brockner, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin  
Darstellung, Schwingungsspektrum und Normalkoordinatenanalyse des Gold-ortho-Thiophosphates,  $\text{AuPS}_4$ .  
*J. Raman Spectrosc.* **1986**, *17*, 257-261.
- [234] S. Jörgens, D. Johrendt, A. Mewis  
No longer elusive: The crystal structure of  $\text{AuPS}_4$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2236-2239.

- [235] J. Geb, M. Jansen  
Bi<sub>2</sub>AuO<sub>5</sub> and Bi<sub>4</sub>Au<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Two Novel Ternary Oxoaurates.  
*J. Solid State Chem.* **1996**, *122*, 364-370.
- [236] M. S. Wickleder, O. Büchner, F. Gerlach, M. Necke, K. Al-Shamery, T. Wich, T. Luttermann  
Synthesis, Characterization and Electron Beam Assisted Decomposition of (NO<sub>2</sub>)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>].  
*Chem Mater* **2008**, *20*, 5181-5185.
- [237] FindIt, Version 1.7.2. ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), Version 2011-01.
- [238] H. J. Whitfield  
The crystal structure of hcc-CuAsSe.  
*J. Solid State Chem.* **1981**, *39*, 209-214.
- [239] R. M. Imamov, I. I. Petrov  
Electron-diffraction study of the semiconducting compound CuAsSe<sub>2</sub>.  
*Sov. Phys. Cryst.* **1968**, *13*, 335-338.
- [240] R. Blachnik, G. Kurz  
Compounds in the system Cu<sub>2</sub>Se-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.  
*J. Solid State Chem.* **1984**, *55*, 218-224.
- [241] Y. Takéuchi, H. Horiuchi  
The application of the partial Patterson method and the thirteenfold hexagonal superstructure of Cu<sub>7</sub>As<sub>6</sub>Se<sub>13</sub>.  
*Z. Kristallogr.* **1972**, *135*, 93-119.
- [242] C. A. Majid, M. A. Hussain  
Crystal data for ternary compounds of the system Cu-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.  
*J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 323.
- [243] A. Roduch  
Festkörperchemische Untersuchungen an Kupfer-Pnicogen-Chalkogeniden - Ordnungsvarianten des Kupfers durch homologe Substitution in Strukturen vom aufgefüllten Fe<sub>3</sub>C-Typ.  
Dissertation, Universität Regensburg, **2005**.
- [244] R. Annamamedov, L. I. Berger, V. M. Petrov, S. V. Slobodchikov  
Electrical, optical, physical, and chemical properties of Al<sub>3</sub>BVCVI4-type semiconductor compounds.  
*Neorg. Mater.* **1967**, *3*, 1370-1374.
- [245] J. Kamsu Kom.  
*C.R. Acad. Sci. Paris C* **1967**, *265*, 727; 918.
- [246] U. Müller  
Anorganische Strukturchemie.  
*Vieweg+Teubner Verlag*, Wiesbaden, **2008**, 6., aktualisierte Auflage
- [247] L. Bindi, T. Catelani, L. Chelazzi, P. Bonazzi  
Reinvestigation of the crystal structure of lautite, CuAsS.  
*Acta Crystallogr. E* **2008**, *64*, i22.

- [248] H. J. Whitfield, A. Olsen  
The crystal structure of CuAsSe<sub>0.8</sub>S<sub>0.2</sub> and related compounds.  
*J. Solid State Chem.* **1984**, *55*, 74-82.
- [249] J. H. Wernick, K. E. Benson  
New semiconducting ternary compounds.  
*J. Phys. Chem. Solids* **1957**, *3*, 157-159.
- [250] F. Marumo  
The crystal structure of nowackiite, Cu<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>As<sub>4</sub>S<sub>12</sub>.  
*Z. Kristallogr.* **1967**, *124*, 352-368.
- [251] A. S. Khvorostenko, V. V. Kirilenko, B. I. Popov, S. A. Dembovskii, V. K. Nikitina, N. P. Luzhnaya  
Phase diagram of the arsenic sesquiselenide-cuprous selenide system.  
*Neorg. Mater.* **1972**, *8*, 73-79.
- [252] Y. Moelo, E. Makovicky, N. N. Mozgova, J. L. Jambor, N. Cook, A. Pring, W. Paar, E. H. Nickel, S. Graeser, S. Karup-Möller, T. Balic-Zunic, W. G. Mumme, F. Vurro, D. Topa, L. Bindi, K. Bente, M. Shimizu  
Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy.  
*Eur. J. Mineral.* **2008**, *20*, 7-46.
- [253] W. Jeitschko, M. H. Möller  
The crystal structures of Au<sub>2</sub>P<sub>3</sub> and Au<sub>7</sub>P<sub>10</sub>I, polyphosphides with weak Au-Au interactions.  
*Acta Crystallogr. B* **1979**, *35*, 573-579.
- [254] A. Rabenau, H. Schulz  
The crystal structures of  $\alpha$ -AuSe and  $\beta$ -AuSe.  
*J. Less Common Met.* **1976**, *48*, 89-101.
- [255] M. G. Kanatzidis  
New directions in synthetic solid state chemistry: chalcophosphate salt fluxes for discovery of new multinary solids.  
*Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, *2*, 139-149.
- [256] K. Chondroudis, J. A. Hanko, M. G. Kanatzidis  
Chemistry of Gold in Molten Alkali Metal Polychalcophosphate Fluxes. Synthesis and Characterization of the Low-Dimensional Compounds A<sub>3</sub>AuP<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> (A = K, Rb, Cs), A<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> (A = K, Rb), A<sub>2</sub>AuPS<sub>4</sub> (A = K, Rb, Cs), and AAuP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (A = K, Rb).  
*Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2623-2632.
- [257] K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis  
1/ $\infty$ [P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub><sup>-</sup>]: A Novel Polyanion in K<sub>3</sub>RuP<sub>5</sub>Se<sub>10</sub>; Formation of RuP Bonds in a Molten Polyselenophosphate Flux.  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1324-1326.
- [258] K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis  
Flux Synthesis of K<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>: A Layered Selenophosphate with a New Cyclohexane-like [P<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>]<sup>4-</sup> Group.  
*Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2098-2099.

- [259] K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis  
[P<sub>8</sub>Se<sub>18</sub>]<sup>6-</sup>: A New Oligomeric Selenophosphate Anion with P<sup>4+</sup> and P<sup>3+</sup> Centers and Pyramidal [PSe<sub>3</sub>] Fragments.  
*Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2582-2584.
- [260] I. Chung, J. Do, C. G. Canlas, D. P. Weliky, M. G. Kanatzidis  
APSe<sub>6</sub> (A = K, Rb, and Cs): Polymeric Selenophosphates with Reversible Phase-Change Properties.  
*Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2762-2764.
- [261] I. Chung, A. L. Karst, D. P. Weliky, M. G. Kanatzidis  
[P<sub>6</sub>Se<sub>12</sub>]<sup>4-</sup>: A Phosphorus-Rich Selenophosphate with Low-Valent P Centers.  
*Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2785-2787.
- [262] I. Chung, C. D. Malliakas, J. I. Jang, C. G. Canlas, D. P. Weliky, M. G. Kanatzidis  
Helical Polymer 1/∞[P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub><sup>2-</sup>]: Strong Second Harmonic Generation Response and Phase-Change Properties of Its K and Rb Salts.  
*J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14996-15006.
- [263] M. A. Gave, C. G. Canlas, I. Chung, R. G. Iyer, M. G. Kanatzidis, D. P. Weliky  
Cs<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>10</sub>: A new compound discovered with the application of solid-state and high temperature NMR.  
*J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 2877-2884.
- [264] J. Zhao, W. T. Pennington, J. W. Kolis  
Chemistry of phosphorus selenide anions: synthesis and structure of P<sub>2</sub>Se<sub>8</sub><sup>2-</sup> and [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(PSe<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 265-266.
- [265] G. A. Bowmaker, J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, C. Pakawatchai, A. H. White  
Lewis-base adducts of Group 11 metal(I) compounds. Part 27. Solid-state phosphorus-31 cross-polarization magic-angle spinning nuclear magnetic resonance, far-infrared, and structural studies on the mononuclear 2 : 1 adducts of triphenylphosphine with copper(I) and gold(I) halides.  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1089-1097.
- [266] H. Flack  
On enantiomorph-polarity estimation.  
*Acta Crystallogr. A* **1983**, *39*, 876-881.

# A ANHANG

## A1 Liste der Publikationen und Posterbeiträge

Ein Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurde bereits im Vorfeld in Fachzeitschriften und auf Tagungen präsentiert:

- Publikationen:

T. Rödl, R. Weihrich, J. Wack, J. Senker, A. Pfitzner

Die rationale Synthese und strukturelle Charakterisierung schwefelreicher Phosphorpolysulfide –  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.

*Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11188-11192.

Rational Syntheses and Structural Characterization of Sulfur-Rich Phosphorus Polysulfides:  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> and  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10966-11000.

T. Rödl, A. Pfitzner

The Crystal and Molecular Structure of  $\gamma$ -P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>.

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1507-1510.

P. Bonazzi, L. Bindi, M. Muniz-Miranda, L. Chelazzi, T. Rödl, A. Pfitzner

Light-induced molecular change in HgI<sub>2</sub>As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>: Evidence by single-crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy.

*Am. Mineral.* **2011**, *96*, 646-653.

T. Rödl, A. Pfitzner

(CuI)<sub>3</sub>(As<sub>4</sub>Q<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Q = S, Se).

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2052.

T. Rödl, A. Pfitzner

(AuI)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>: Ein Addukt von polymerem P<sub>4</sub>Se<sub>5</sub> mit AuI.

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2072.

- Poster:

T. Rödl, A. Pfitzner

Crystal Structures and Raman Spectra of the Adduct Compounds  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Q}_4)_2$  ( $\text{Q} = \text{S, Se}$ ).

15. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der GDCh,

20. - 22. September **2010**, Berlin.

T. Rödl, A. Pfitzner

The Crystal Structures of Two Sulfur-Rich Phosphorus Polysulfides -  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$  and  $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$ .

12<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry,

20. - 23. September **2009**, Münster.

T. Rödl, A. Pfitzner

$(\text{AuI})_3\text{P}_4\text{Se}_5$ : Ein Addukt von polymerem  $\text{P}_4\text{Se}_5$  mit  $\text{AuI}$ .

14. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der GDCh,

24. - 26. September **2008**, Bayreuth.

## A2 Definitionen

Angegebene Gütefaktoren zu den Einkristallstrukturanalysen:

$$R_\sigma = \frac{\sum_{hkl} [\sigma(F_o^2)]}{\sum_{hkl} |F_o^2|}$$

$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl} |F_o^2 - F_o^2(\text{mean})|}{\sum_{hkl} |F_o^2|}$$

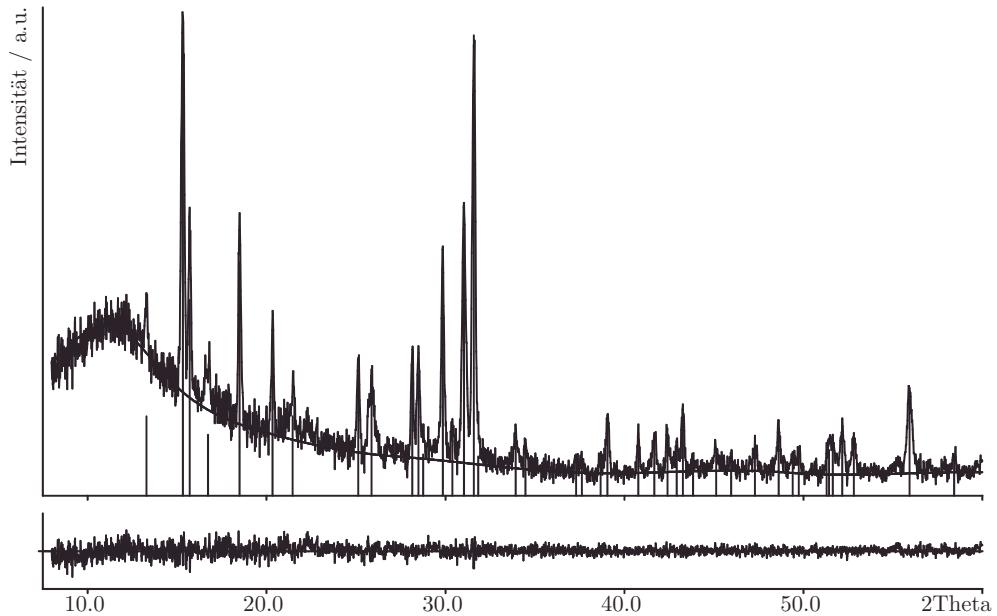
$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} |F_o| - |F_c|}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum_{hkl} [w(F_o^2)^2]}}$$

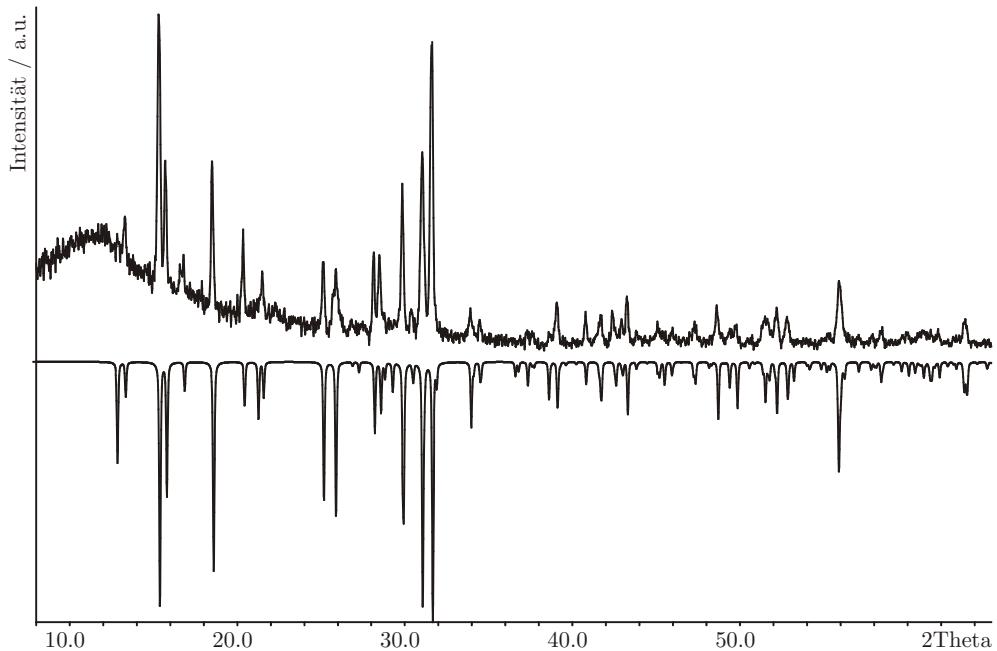
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)}}$$

$n$  = Anzahl der Reflexe,  $p$  = Anzahl der verfeinerten Parameter

### A3 Anhang zu Kapitel 3



**Abbildung A3.1.:** Indizierung des Pulverdiffraktogramms von  $\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$ . Anhand von 43 Reflexen, von denen 22 einzeln und 0 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in  $P2_1/m$  (Nr. 11) zu  $a = 6.627(3)$  Å,  $b = 10.504(7)$  Å,  $c = 6.878(3)$  Å,  $\beta = 90.18(4)^\circ$  und  $V = 478.7(3)$  Å<sup>3</sup> bestimmt (FOM = 19.6).



**Abbildung A3.2.:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$  (positive Intensität) im Vergleich zu einem aus den Einkristalldaten theoretisch berechneten Diffraktogramm (negative Intensität).

**Tabelle A3.1.:** Peakliste für das  $^{31}\text{P}$ -Spektrum der Reaktionslösung

Peak Nr.	Frequenz / Hz	$\delta$ / ppm	abs. Int.	Int. / %
1	27672.33	170.8427	9972769	3.2
2	27634.18	170.6072	27237036	8.7
3	27588.40	170.3246	28555912	9.1
4	27550.26	170.0890	12022669	3.8
5	17989.10	111.0606	22468492	7.2
6	16972.86	104.7866	34446860	11.0
7	16934.72	104.5511	35555892	11.3
8	16675.32	102.9496	39646660	12.6
9	16635.64	102.7047	38152808	12.2
10	13730.37	84.7682	16535489	5.3
11	13690.70	84.5233	20074268	6.4
12	11111.96	68.6027	18084796	5.8
13	11041.77	68.1694	69115736	22.0
14	10970.06	67.7266	67751896	21.6
15	10899.87	67.2933	23513148	7.5
16	9818.02	60.6142	17176836	5.5
17	9772.24	60.3316	12607843	4.0
18	9525.05	58.8055	16870662	5.4
19	9514.37	58.7396	17824702	5.7
20	9479.27	58.5229	20203332	6.4
21	9467.07	58.4475	15935639	5.1
22	9221.40	56.9308	16282358	5.2
23	9175.62	56.6482	13363499	4.3
24	-19477.33	-120.2486	310873568	99.2
25	-19547.52	-120.6820	313501088	100.0

**Tabelle A3.2.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $\gamma\text{-P}_4\text{S}_6$ .

Atom	Wyck.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
P(1)	$4f$	0.2485(3)	0.1118(2)	0.2612(4)	0.040(1)
P(2)	$2e$	0.2046(5)	$\frac{1}{4}$	0.5084(5)	0.044(1)
P(3)	$2e$	0.6795(5)	$\frac{1}{4}$	0.3851(6)	0.053(1)
S(1)	$4f$	0.1055(3)	0.5460(2)	0.2492(4)	0.051(1)
S(2)	$4f$	0.5638(3)	0.0890(2)	0.2396(4)	0.053(1)
S(3)	$2e$	0.1533(6)	$\frac{1}{4}$	0.0562(6)	0.054(1)
S(4)	$2e$	0.4878(5)	$\frac{1}{4}$	0.6368(6)	0.053(1)

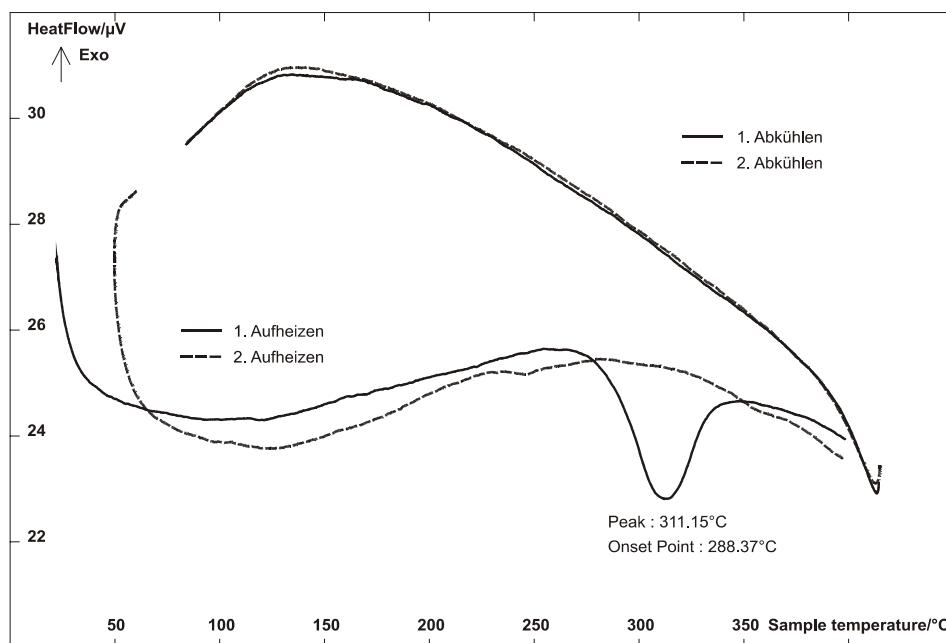
**Tabelle A3.3.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für γ-P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>.

Atom	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>
P(1)	0.035(1)	0.039(1)	0.046(1)	-0.002(1)	-0.001(1)	-0.002(1)
P(2)	0.039(2)	0.041(2)	0.052(2)	0	0.005(1)	0
P(3)	0.030(2)	0.055(2)	0.074(3)	0	0.000(2)	0
S(1)	0.047(1)	0.043(1)	0.063(2)	0.000(1)	-0.008(1)	0.007(1)
S(2)	0.035(1)	0.048(1)	0.075(2)	-0.008(1)	0.003(1)	0.005(1)
S(3)	0.059(2)	0.045(2)	0.059(2)	0	-0.023(2)	0
S(4)	0.045(2)	0.058(2)	0.058(2)	0	-0.012(2)	0

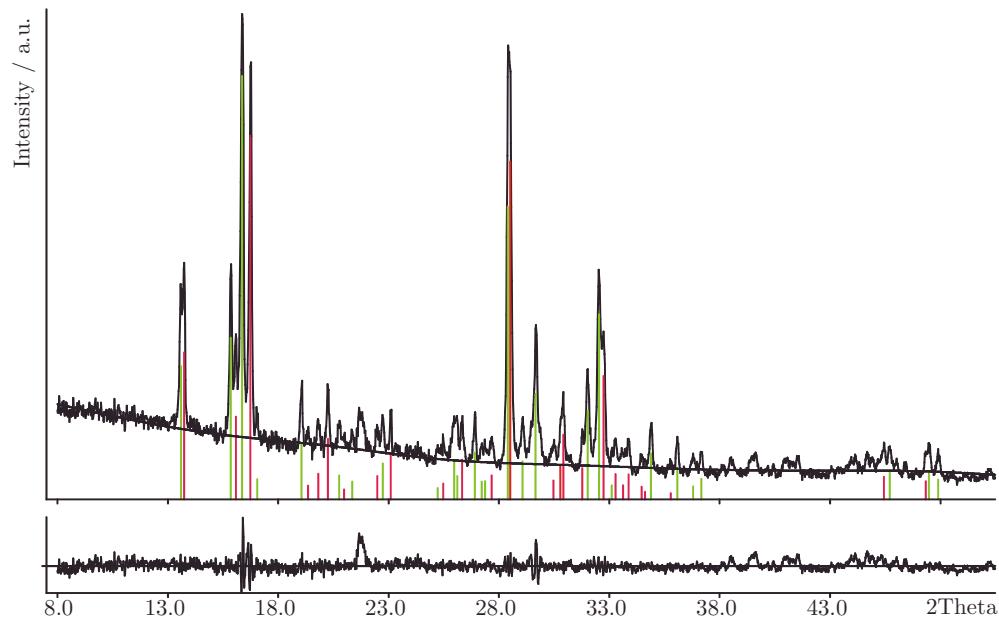
**Tabelle A3.4.:** Interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für γ-P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>.

P(1)-S(1) <sup>#1</sup>	1.912(3)	S(1) <sup>#1</sup> -P(1)-S(2)	112.9(1)
P(1)-S(2)	2.109(3)	S(1) <sup>#1</sup> -P(1)-S(3)	114.8(2)
P(1)-S(3)	2.118(4)	S(2)-P(1)-S(3)	108.9(2)
P(1)-P(2)	2.255(4)	S(1) <sup>#1</sup> -P(1)-P(2)	121.7(2)
P(2)-S(4)	2.071(5)	S(2)-P(1)-P(2)	104.8(2)
P(3)-S(2)	2.108(4)	S(3)-P(1)-P(2)	91.3(1)
P(3)-S(4)	2.151(6)	S(4)-P(2)-P(1)	101.7(2)
		P(1)-P(2)-P(1) <sup>#1</sup>	80.1(2)
		S(2)-P(3)-S(2) <sup>#1</sup>	106.7(2)
		S(2)-P(3)-S(4)	99.6(2)
		P(3)-S(2)-P(1)	103.6(1)
		P(1) <sup>#1</sup> -S(3)-P(1)	86.5(2)
		P(2)-S(4)-P(3)	101.1(2)

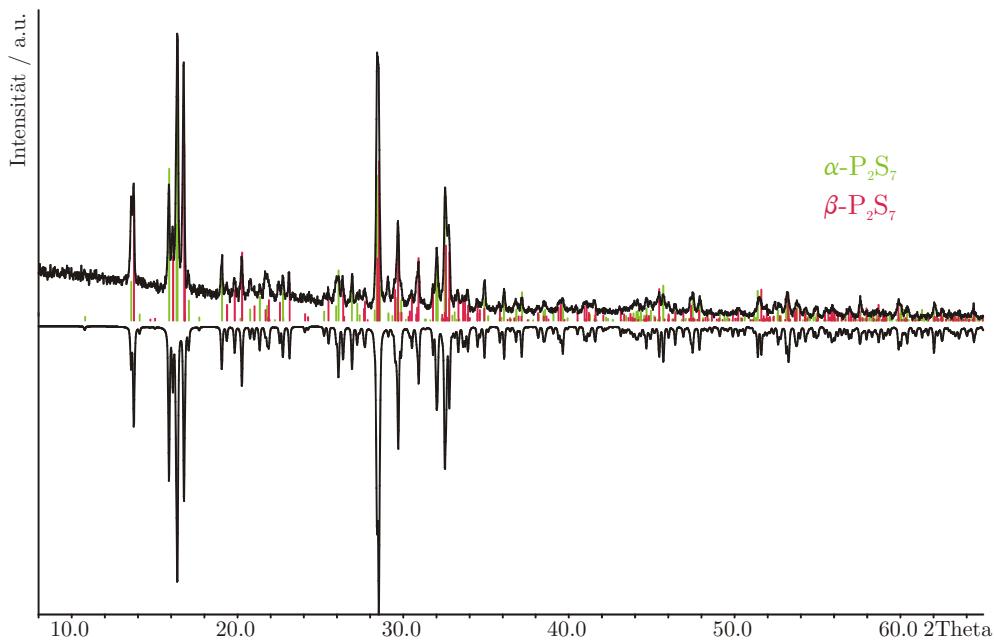
Symmetriecode: #1 x, -y+1/2, z



**Abbildung A3.3.:** DTA-Messung einer 60/40-Mischung aus  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>. Die Messung wurde im Temperaturbereich von 25 °C bis 400 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt.



**Abbildung A3.4.:** Indizierung des Pulverdiffraktogramms einer 60/40-Mischung aus  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>. Zu  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (grün): Anhand von 27 Reflexen, von denen 24 einzeln und 0 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in  $P2_1/c$  (Nr. 14) zu  $a = 6.526(2)$  Å,  $b = 10.817(4)$  Å,  $c = 12.580(3)$  Å,  $\beta = 93.24(2)^\circ$  und  $V = 886.6(3)$  Å<sup>3</sup> bestimmt (FOM = 16.2). Zu  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (rot): Anhand von 26 Reflexen, von denen 21 einzeln und 0 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in  $P\bar{1}$  (Nr. 2) zu  $a = 6.032(3)$  Å,  $b = 6.512(2)$  Å,  $c = 11.095(5)$  Å,  $\alpha = 82.62(4)^\circ$ ,  $\beta = 89.20(5)^\circ$ ,  $\gamma = 85.28(4)^\circ$  und  $V = 430.7(2)$  Å<sup>3</sup> bestimmt (FOM = 14.9).



**Abbildung A3.5.:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm einer 60/40-Mischung aus  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (positive Intensität) im Vergleich zu einem aus den aus Einkristalldaten theoretisch berechneten Diffraktogramm (negative Intensität).

**Tabelle A3.5.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{eq}$
P(1)	4e	0..205(2)	0.6841(1)	0.0988(1)	0.037(1)
P(2)	4e	0.3400(2)	0.2956(1)	0.3198(1)	0.036(1)
S(1)	4e	0.0771(2)	0.7783(1)	0.4394(1)	0.043(1)
S(2)	4e	0.1525(3)	0.1570(1)	0.1073(1)	0.046(1)
S(3)	4e	0.4001(2)	0.2613(1)	0.1601(1)	0.042(1)
S(4)	4e	0.0314(2)	0.3539(1)	0.3239(1)	0.038(1)
S(5)	4e	0.2861(2)	0.1240(1)	0.3949(1)	0.040(1)
S(6)	4e	0.2309(2)	0.5736(1)	0.1530(1)	0.052(1)
S(7)	4e	0.5472(2)	0.4039(1)	0.3803(1)	0.050(1)

**Tabelle A3.6.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P(1)	0.035(1)	0.039(1)	0.037(1)	-0.001(1)	0.003(1)	0.000(1)
P(2)	0.033(1)	0.039(1)	0.036(1)	0.000(1)	0.003(1)	-0.001(1)
S(1)	0.037(1)	0.058(1)	0.036(1)	0.004(1)	0.006(1)	-0.001(1)
S(2)	0.053(1)	0.045(1)	0.038(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.001(1)
S(3)	0.039(1)	0.053(1)	0.035(1)	0.002(1)	0.007(1)	0.002(1)
S(4)	0.037(1)	0.040(1)	0.039(1)	0.003(1)	0.005(1)	0.003(1)
S(5)	0.037(1)	0.042(1)	0.042(1)	0.005(1)	0.006(1)	0.003(1)
S(6)	0.038(1)	0.047(1)	0.071(1)	0.013(1)	0.002(1)	0.004(1)
S(7)	0.041(1)	0.047(1)	0.061(1)	-0.006(1)	-0.003(1)	-0.005(1)

**Tabelle A3.7.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{eq}$
P(1)	$2i$	0.0548(1)	0.1694(1)	0.0636(1)	0.024(1)
P(2)	$2i$	0.3701(1)	0.1966(1)	0.5052(1)	0.025(1)
S(1)	$2i$	0.8533(1)	0.2264(1)	0.2137(1)	0.031(1)
S(2)	$2i$	0.6282(1)	0.0071(1)	0.2139(1)	0.030(1)
S(3)	$2i$	0.2392(1)	0.2494(1)	0.6759(1)	0.030(1)
S(4)	$2i$	0.1556(1)	0.8483(1)	0.0852(1)	0.028(1)
S(5)	$2i$	0.7135(1)	0.1008(1)	0.5271(1)	0.029(1)
S(6)	$2i$	0.2832(1)	0.3597(1)	0.0463(1)	0.034(1)
S(7)	$2i$	0.2760(1)	0.4282(1)	0.3883(1)	0.036(1)

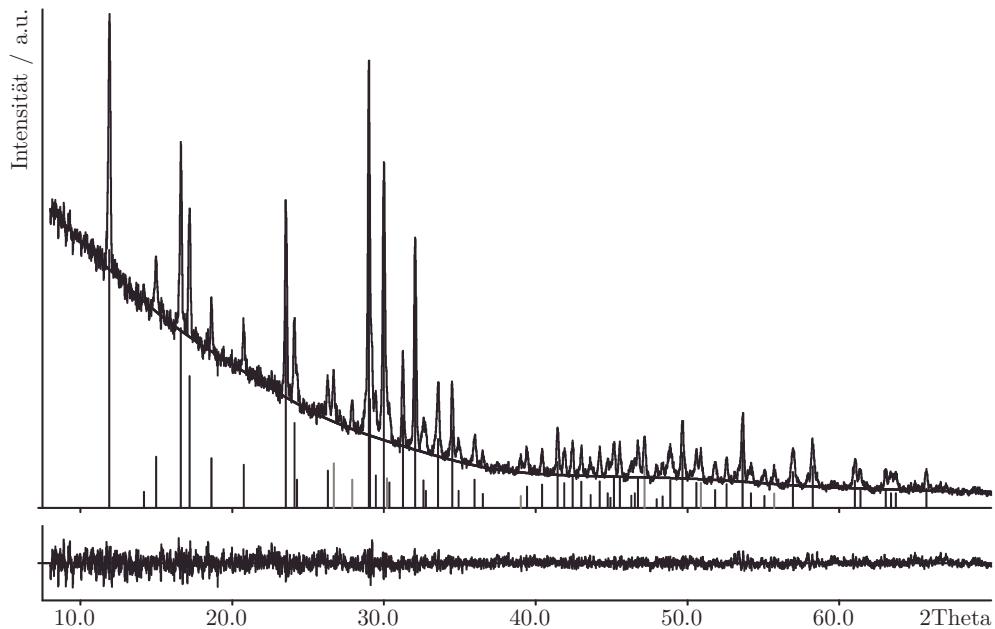
**Tabelle A3.8.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P(1)	0.026(1)	0.023(1)	0.025(1)	-0.003(1)	0.002(1)	-0.004(1)
P(2)	0.026(1)	0.023(1)	0.026(1)	-0.003(1)	0.002(1)	-0.002(1)
S(1)	0.040(1)	0.028(1)	0.028(1)	-0.007(1)	0.008(1)	-0.007(1)
S(2)	0.029(1)	0.034(1)	0.028(1)	-0.001(1)	0.002(1)	-0.005(1)
S(3)	0.034(1)	0.025(1)	0.030(1)	-0.004(1)	0.008(1)	0.000(1)
S(4)	0.031(1)	0.025(1)	0.028(1)	-0.003(1)	-0.002(1)	0.000(1)
S(5)	0.025(1)	0.027(1)	0.036(1)	-0.007(1)	0.002(1)	-0.005(1)
S(6)	0.029(1)	0.027(1)	0.045(1)	-0.001(1)	0.000(1)	-0.007(1)
S(7)	0.045(1)	0.027(1)	0.035(1)	0.002(1)	-0.008(1)	-0.002(1)

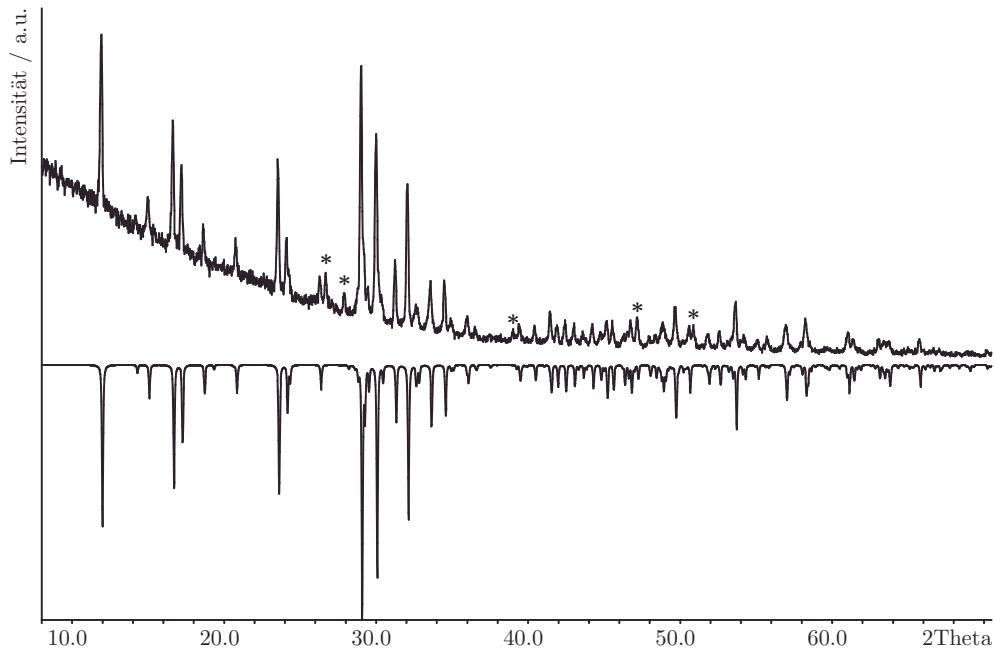
**Tabelle A3.9.:** Interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) in  $\alpha$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und  $\beta$ -P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.

$\alpha$ -P <sub>2</sub> S <sub>7</sub>		$\beta$ -P <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	
P(1)-S(6)	1.916(2)	P(1)-S(6)	1.919(1)
P(1)-S(1) <sup>#1</sup>	2.099(2)	P(1)-S(1) <sup>#1</sup>	2.102(1)
P(1)-S(5) <sup>#2</sup>	2.110(2)	P(1)-S(4) <sup>#2</sup>	2.113(1)
P(1)-S(4) <sup>#2</sup>	2.114(2)	P(1)-S(4) <sup>#3</sup>	2.117(1)
P(2)-S(7)	1.914(2)	P(2)-S(7)	1.912(1)
P(2)-S(3)	2.101(2)	P(2)-S(3)	2.100(1)
P(2)-S(4)	2.114(2)	P(2)-S(5) <sup>#4</sup>	2.116(1)
P(2)-S(5)	2.122(2)	P(2)-S(5)	2.122(1)
S(1)-S(2) <sup>#2</sup>	2.052(2)	S(1)-S(2)	2.050(1)
S(2)-S(3)	2.050(2)	S(2)-S(3) <sup>#4</sup>	2.051(1)
S(6)-P(1)-S(1) <sup>#1</sup>	107.46(9)	S(6)-P(1)-S(1) <sup>#1</sup>	109.16(6)
S(6)-P(1)-S(5) <sup>#2</sup>	117.12(8)	S(6)-P(1)-S(4) <sup>#2</sup>	117.65(5)
S(1) <sup>#1</sup> -P(1)-S(5) <sup>#2</sup>	108.32(8)	S(1) <sup>#1</sup> -P(1)-S(4) <sup>#2</sup>	107.21(5)
S(6)-P(1)-S(4) <sup>#2</sup>	120.53(9)	S(6)-P(1)-S(4) <sup>#3</sup>	119.57(5)
S(1) <sup>#1</sup> -P(1)-S(4) <sup>#2</sup>	108.21(7)	S(1) <sup>#1</sup> -P(1)-S(4) <sup>#3</sup>	108.10(5)
S(5) <sup>#2</sup> -P(1)-S(4) <sup>#2</sup>	94.23(7)	S(4) <sup>#2</sup> -P(1)-S(4) <sup>#3</sup>	93.77(5)
S(7)-P(2)-S(3)	108.81(8)	S(7)-P(2)-S(3)	108.80(6)
S(7)-P(2)-S(4)	117.40(8)	S(7)-P(2)-S(5) <sup>#4</sup>	117.64(5)
S(3)-P(2)-S(4)	107.82(8)	S(3)-P(2)-S(5) <sup>#4</sup>	107.44(5)
S(7)-P(2)-S(5)	119.30(9)	S(7)-P(2)-S(5)	120.08(6)
S(3)-P(2)-S(5)	108.43(7)	S(3)-P(2)-S(5)	108.04(6)
S(4)-P(2)-S(5)	93.89(7)	S(5) <sup>#4</sup> -P(2)-S(5)	93.49(5)
S(2) <sup>#2</sup> -S(1)-P(1) <sup>#3</sup>	103.44(8)	S(2)-S(1)-P(1) <sup>#5</sup>	101.90(5)
S(3)-S(2)-S(1) <sup>#4</sup>	106.87(7)	S(1)-S(2)-S(3) <sup>#4</sup>	105.84(5)
S(2)-S(3)-P(2)	102.71(8)	S(2) <sup>#4</sup> -S(3)-P(2)	101.99(5)
P(2)-S(4)-P(1) <sup>#4</sup>	85.98(6)	P(1) <sup>#6</sup> -S(4)-P(1) <sup>#3</sup>	86.23(5)
P(1) <sup>#4</sup> -S(5)-P(2)	85.89(6)	P(2) <sup>#4</sup> -S(5)-P(2)	86.51(5)
Symmetriecodes:		#1 x-1, y, z   #2 x, y-1, z #3 -x, -y+1, -z   #4 -x+1, -y, -z+1 #5 x+1, y, z   #6 x, y+1, z	
#1 x, -y+3/2, z-1/2   #2 -x, y+1/2, -z+1/2 #3 x, -y+3/2, z+1/2   #4 -x, y-1/2, -z+1/2			

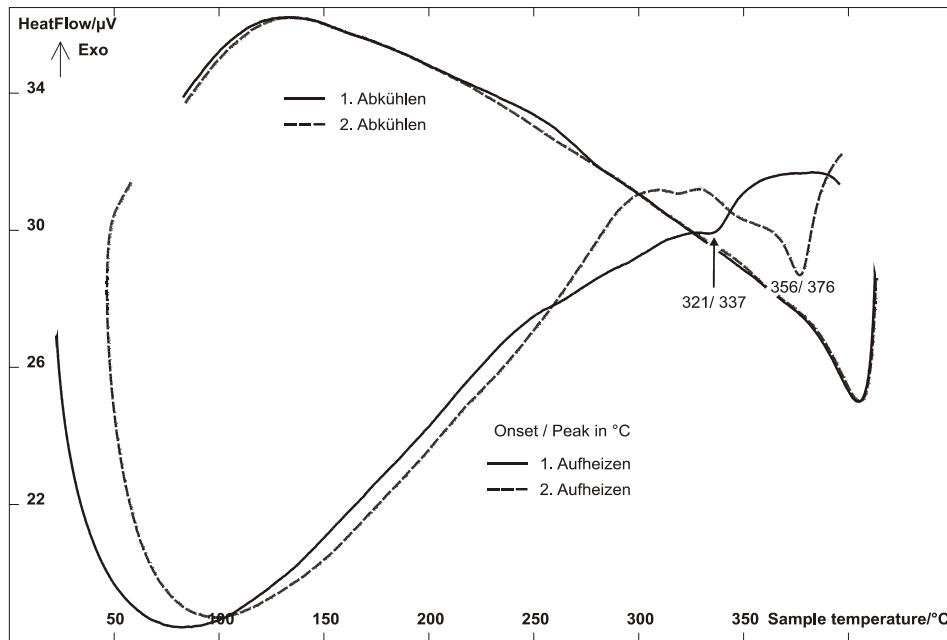
## A4 Anhang zu Kapitel 4



**Abbildung A4.1.:** Indizierung des Pulverdiffraktogramms von  $\alpha$ -(CuBr)(catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>). Graue Reflexe stammen von Cu<sub>3</sub>PSe<sub>4</sub> und wurden in der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Anhand von 63 Reflexen, von denen 34 einzeln und 0 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in Cmce (Nr. 64) zu  $a = 14.711(3)$  Å,  $b = 11.736(2)$  Å,  $c = 12.376(2)$  Å und  $V = 2136.8(5)$  Å<sup>3</sup> bestimmt (FOM = 37.5).



**Abbildung A4.2.:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $\alpha$ -(CuBr)(catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) (positive Intensität) im Vergleich zu einem aus den Einkristalldaten theoretisch berechneten Diffraktogramm (negative Intensität). Mit „\*“ markierte Reflexe stammen von Cu<sub>3</sub>PSe<sub>4</sub>.



**Abbildung A4.3.:** DTA-Messung einer Probe von  $\alpha$ -(CuBr)(catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>). Die Messung wurde im Temperaturbereich von 25 °C bis 400 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt.

**Tabelle A4.1.:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für  $\alpha$ -(CuBr)(P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>).

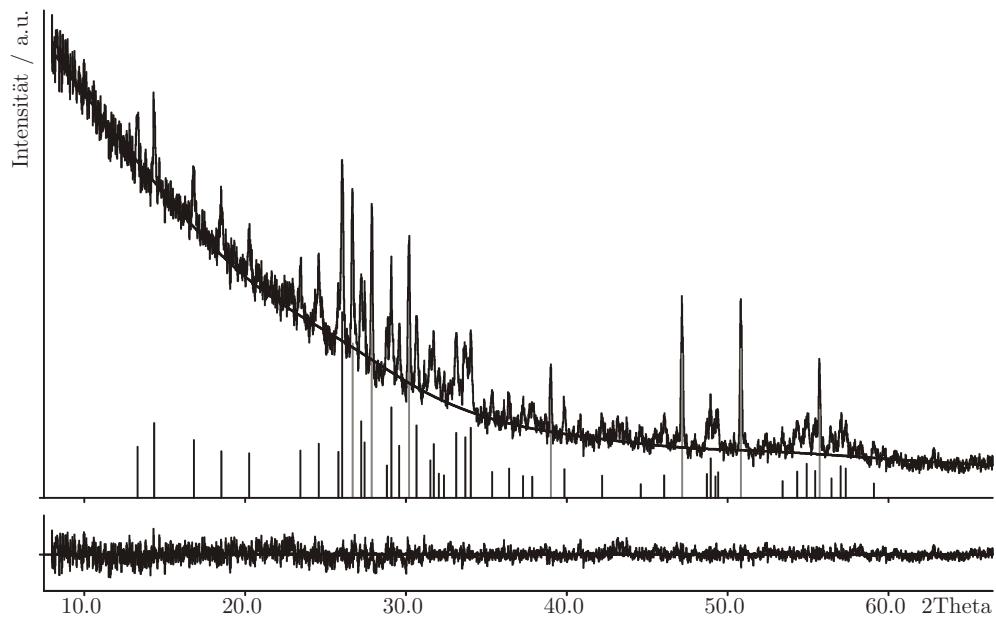
Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{iso}$
Cu(1)	8d	0.0966(9)	0	$\frac{1}{2}$	0.041(6)
Br(1)	8f	0	0.164(1)	0.5314(7)	0.032(4)
P(1)	16g	0.188(1)	0.052(2)	0.355(2)	0.039(7)
P(2)	16g	0.392(1)	0.168(2)	0.253(1)	0.022(6)
Se(1)	16g	0.3023(5)	0.1652(7)	0.4025(6)	0.029(4)
Se(2)	8f	$\frac{1}{2}$	0.0353(9)	0.3012(8)	0.029(4)
Se(3)	8e	$\frac{1}{4}$	-0.081(1)	$\frac{1}{4}$	0.036(4)

**Tabelle A4.2.:** Interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für  $\alpha$ -(CuBr)(P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>).

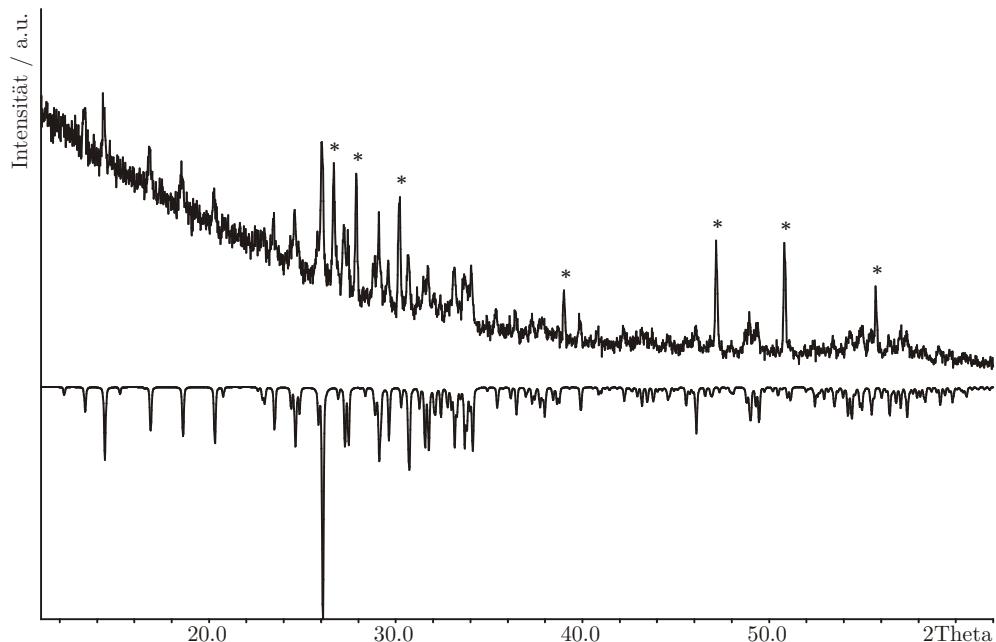
Cu(1)-Br(1)	2.43(1)	Cu(1)-Br(1)-Cu(1) <sup>#1</sup>	71.73(0)
Cu(1)-P(1)	2.32(2)	P(1)-Se(1)-P(2)	103.5(7)
P(1)-Se(1)	2.23(2)	P(2)-Se(2)-P(2) <sup>#5</sup>	86.9(6)
P(1)-Se(3)	2.22(2)	P(1)-Se(3)-P(1) <sup>#4</sup>	91.3(7)
P(1)-P(2)	2.25(3)	Se(1)-P(1)-Cu(1)	112.7(8)
P(2)-Se(1)	2.28(2)	Se(3)-P(1)-Cu(1)	120.6(8)
P(2)-Se(2)	2.30(2)	P(2) <sup>#4</sup> -P(1)-Cu(1)	108.4(8)
		Se(1)-P(1)-Se(3)	105.1(8)
Cu(1)-Cu(1) <sup>#1</sup>	2.84(2)	Se(3)-P(1)-P(2) <sup>#4</sup>	107.3(9)
		Se(1)-P(1)-P(2) <sup>#4</sup>	100.9(9)
		Se(1)-P(2)-Se(2)	100.3(6)
		Se(1)-P(2)-P(1) <sup>#4</sup>	99.6(8)
		Se(2)-P(2)-P(1) <sup>#4</sup>	95.8(7)
		Br(1)-Cu(1)-Br(1) <sup>#2</sup>	108.3(0)
		Br(1)-Cu(1)-P(1)	104.8(5)
		Br(1) <sup>#2</sup> -Cu(1)-P(1)	114.9(5)
		P(1)-Cu(1)-P(1) <sup>#2</sup>	109.6(7)

Symmetriecodes:

#1 -x, -y, 1-z    #2 x, -y, 1-z    #3 0.5-x, 1+y, 0.5-z    #4 0.5-x, y, 0.5-z  
#5 1-x, y, z



**Abbildung A4.4.:** Indizierung des Pulverdiffraktogramms von  $\beta$ -(CuBr)(catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>). Grau markierte Reflexe stammen von Cu<sub>3</sub>PSe<sub>4</sub> und wurden in der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Anhand von 42 Reflexen, von denen 20 einzeln und 0 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in  $P2_1/c$  (Nr. 14) zu  $a = 8.843(3)$  Å,  $b = 8.623(2)$  Å,  $c = 13.398(4)$  Å,  $\beta = 98.87(3)$ ° und  $V = 2136.8(5)$  Å<sup>3</sup> bestimmt (FOM = 17.4).



**Abbildung A4.5.:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $\beta$ -(CuBr)(catena-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>) (positive Intensität) im Vergleich zu einem aus den Einkristalldaten theoretisch berechneten Diffraktogramm (negative Intensität). Mit „\*“ markierte Reflexe stammen von Cu<sub>3</sub>PSe<sub>4</sub>.

**Tabelle A4.3.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für  $\beta$ - $(\text{CuBr})(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$ .

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{eq}$
Cu(1)	4e	0.0950(1)	0.0344(1)	0.3005(1)	0.033(1)
Br(1)	4e	0.7419(1)	0.3179(1)	0.2107(1)	0.048(1)
P(1)	4e	0.1339(3)	0.1885(2)	0.1667(2)	0.030(1)
P(2)	4e	0.1464(3)	0.4368(2)	0.2104(2)	0.031(1)
P(3)	4e	0.1818(3)	0.2048(2)	0.4251(2)	0.031(1)
P(4)	4e	0.3926(3)	0.3352(2)	0.0349(2)	0.033(1)
Se(1)	4e	0.0077(1)	0.7371(1)	0.4859(1)	0.038(1)
Se(2)	4e	0.2720(1)	0.4335(1)	0.3729(1)	0.041(1)
Se(3)	4e	0.3220(1)	0.5402(1)	0.1222(1)	0.035(1)
Se(4)	4e	0.3696(1)	0.1322(1)	0.1382(1)	0.037(1)

**Tabelle A4.4.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für  $\beta$ - $(\text{CuBr})(\text{catena-P}_4\text{Se}_4)$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu(1)	0.040(1)	0.032(1)	0.029(1)	0.000(1)	0.011(1)	-0.002(1)
Br(1)	0.050(1)	0.036(1)	0.060(1)	-0.001(1)	0.016(1)	-0.009(1)
P(1)	0.035(1)	0.032(1)	0.024(1)	0.002(1)	0.009(1)	0.000(1)
P(2)	0.036(1)	0.032(1)	0.026(1)	0.001(1)	0.011(1)	0.002(1)
P(3)	0.041(1)	0.032(1)	0.022(1)	0.000(1)	0.009(1)	-0.001(1)
P(4)	0.035(1)	0.039(1)	0.028(1)	-0.001(1)	0.013(1)	-0.002(1)
Se(1)	0.036(1)	0.052(1)	0.025(1)	-0.003(1)	0.006(1)	0.001(1)
Se(2)	0.055(1)	0.040(1)	0.029(1)	0.004(1)	0.005(1)	-0.012(1)
Se(3)	0.043(1)	0.034(1)	0.030(1)	0.001(1)	0.013(1)	-0.004(1)
Se(4)	0.038(1)	0.040(1)	0.033(1)	0.004(1)	0.010(1)	0.006(1)

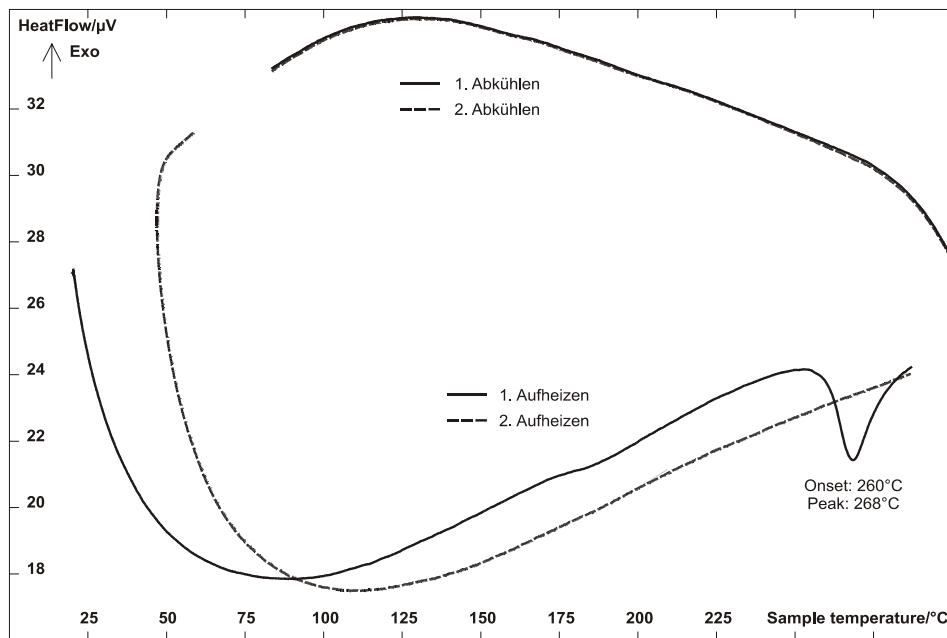
**Tabelle A4.5.:** Interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für  $\beta$ -(CuBr)(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>).

Cu(1)-P(1)	2.299(2)	P(3)-Cu(1)-P(2) <sup>#1</sup>	119.61(9)
Cu(1)-P(2) <sup>#1</sup>	2.278(3)	P(3)-Cu(1)-P(1)	97.19(8)
Cu(1)-P(3)	2.268(2)	P(2) <sup>#1</sup> -Cu(1)-P(1)	114.5(1)
Cu(1)-Br(1) <sup>#2</sup>	2.378(1)	P(3)-Cu(1)-Br(1) <sup>#2</sup>	114.57(8)
P(1)-Se(1) <sup>#1</sup>	2.267(3)	P(2) <sup>#1</sup> -Cu(1)-Br(1) <sup>#2</sup>	106.12(7)
P(1)-Se(4)	2.230(2)	P(1)-Cu(1)-Br(1) <sup>#2</sup>	103.83(7)
P(1)-P(2)	2.218(3)	P(2)-P(1)-Se(4)	104.2(1)
P(2)-Se(2)	2.286(3)	P(2)-P(1)-Se(1) <sup>#1</sup>	93.3(1)
P(2)-Se(3)	2.274(2)	Se(4)-P(1)-Se(1) <sup>#1</sup>	106.63(9)
P(3)-Se(1) <sup>#6</sup>	2.257(2)	P(2)-P(1)-Cu(1)	111.1(1)
P(3)-Se(2)	2.278(2)	Se(4)-P(1)-Cu(1)	105.31(9)
P(3)-P(4) <sup>#5</sup>	2.216(4)	Se(1) <sup>#1</sup> -P(1)-Cu(1)	133.0(1)
P(4)-Se(3)	2.259(2)	P(1)-P(2)-Se(3)	104.6(1)
P(4)-Se(4)	2.260(2)	P(1)-P(2)-Cu(1) <sup>#4</sup>	109.4(1)
		Se(3)-P(2)-Cu(1) <sup>#4</sup>	122.0(1)
		P(1)-P(2)-Se(2)	103.7(1)
		Se(3)-P(2)-Se(2)	103.3(1)
		Cu(1) <sup>#4</sup> -P(2)-Se(2)	112.2(1)
		P(4) <sup>#5</sup> -P(3)-Se(1) <sup>#6</sup>	107.5(1)
		P(4) <sup>#5</sup> -P(3)-Cu(1)	122.8(1)
		Se(1) <sup>#6</sup> -P(3)-Cu(1)	109.8(1)
		P(4) <sup>#5</sup> -P(3)-Se(2)	92.3(1)
		Se(1) <sup>#6</sup> -P(3)-Se(2)	107.10(8)
		Cu(1)-P(3)-Se(2)	115.4(1)
		P(3) <sup>#7</sup> -P(4)-Se(3)	101.2(1)
		P(3) <sup>#7</sup> -P(4)-Se(4)	98.0(1)
		Se(3)-P(4)-Se(4)	103.34(9)
		P(3) <sup>#6</sup> -Se(1)-P(1) <sup>#4</sup>	99.54(9)
		P(3)-Se(2)-P(2)	99.31(8)
		P(4)-Se(3)-P(2)	103.16(8)
		P(1)-Se(4)-P(4)	96.39(8)

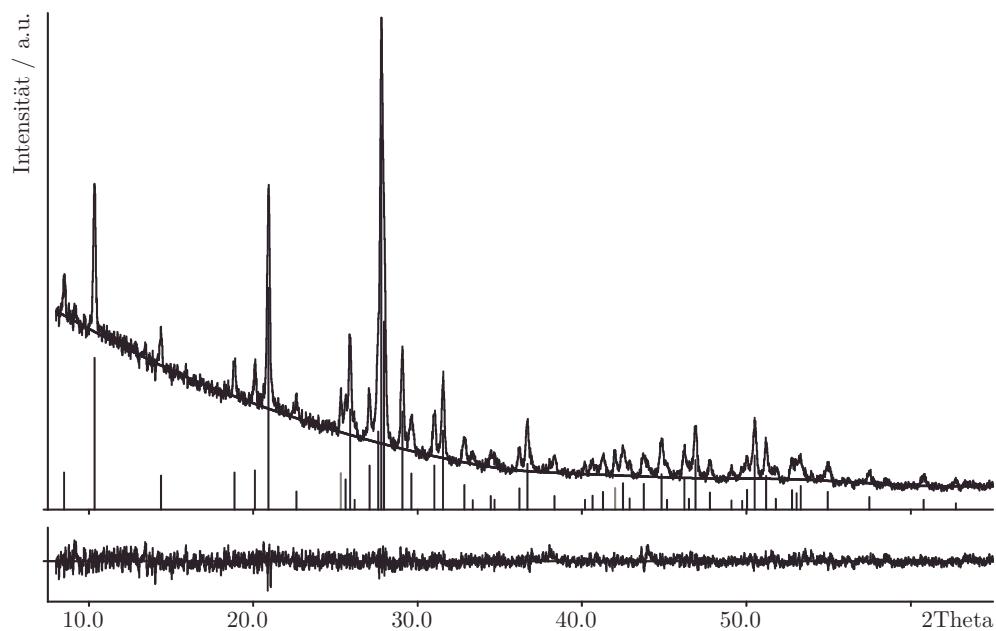
Symmetriecodes:

#1 -*x*, *y*-1/2, -*z*+1/2    #2 -*x*+1, *y*-1/2, -*z*+1/2    #3 -*x*+1, *y*+1/2, -*z*+1/2  
 #4 -*x*, *y*+1/2, -*z*+1/2    #5 *x*, -*y*+1/2, *z*+1/2    #6 -*x*, -*y*+1, -*z*+1  
 #7 *x*, -*y*+1/2, *z*-1/2

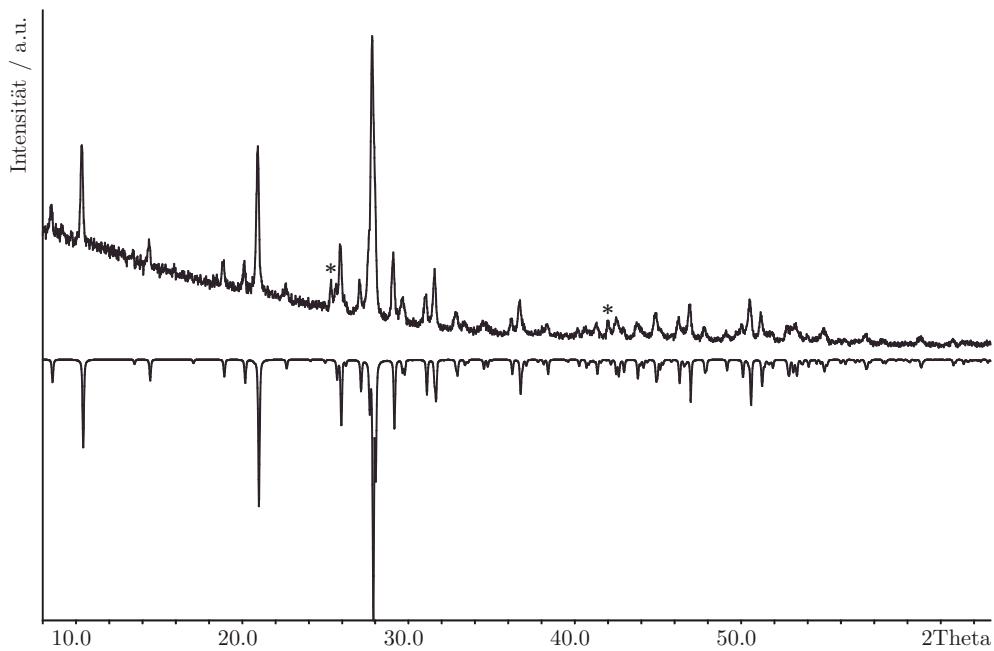
## A5 Anhang zu Kapitel 5



**Abbildung A5.1.:** DTA-Messung einer Probe von  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$ . Die Messung wurde im Temperaturbereich von 25  $^{\circ}\text{C}$  bis 300  $^{\circ}\text{C}$  mit einer Heizrate von 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  durchgeführt.



**Abbildung A5.2.:** Indizierung des Pulverdiffraktogramms von  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$ . Grau markierte Reflexe stammen von  $\text{CuI}$  und wurden in der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Anhand von 51 Reflexen, von denen 26 einzeln und 0 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in  $\text{Cmce}$  (Nr. 64) zu  $a = 20.585(4)$   $\text{\AA}$ ,  $b = 6.927(2)$   $\text{\AA}$ ,  $c = 16.950(6)$   $\text{\AA}$  und  $V = 2417.1(9)$   $\text{\AA}^3$  bestimmt (FOM = 25.8).



**Abbildung A5.3.:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$  (positive Intensität) im Vergleich zu einem aus den aus Einkristalldaten theoretisch berechneten Diffraktogramm (negative Intensität). Mit „\*“ markierte Reflexe stammen von  $\text{CuI}$ .

**Tabelle A5.1.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$ .

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{eq}$
Cu(1)	8f	0	0.4953(1)	0.3243(1)	0.033(1)
I(1)	16g	0.1730(1)	0.2681(1)	0.1904(1)	0.049(1)
I(2)	8f	0	0.1141(1)	0.3208(1)	0.035(1)
P(1)	16g	0.0936(1)	0.0876(2)	0.1117(1)	0.029(1)
P(2)	16g	0.3442(1)	0.3448(2)	0.0723(1)	0.032(1)
S(1)	16g	0.0849(1)	0.02578(2)	0.096(1)	0.038(1)
S(2)	8d	0.2203(1)	0	0	0.035(1)

**Tabelle A5.2.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu(1)	0.036(1)	0.036(1)	0.026(1)	0.001(1)	0	0
I(1)	0.048(1)	0.060(1)	0.041(1)	-0.010(1)	-0.004(1)	-0.013(1)
I(2)	0.050(1)	0.031(1)	0.024(1)	-0.003(1)	0	0
P(1)	0.031(1)	0.032(1)	0.025(1)	0.000(1)	0.001(1)	-0.001(1)
P(2)	0.037(1)	0.032(1)	0.028(1)	0.004(1)	0.002(1)	-0.004(1)
S(1)	0.049(1)	0.034(1)	0.032(1)	0.006(1)	0.003(1)	0.012(1)
S(2)	0.029(1)	0.042(1)	0.034(1)	0.000(1)	0	0

**Tabelle A5.3.:** Interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2)$ .

Cu(1)-P(1) <sup>#1</sup>	2.302(1)	P(1) <sup>#1</sup> -Cu(1)-P(1) <sup>#2</sup>	113.67(7)
Cu(1)-I(2) <sup>#1</sup>	2.595(1)	P(1) <sup>#1</sup> -Cu(1)-I(2) <sup>#1</sup>	111.01(4)
Cu(1)-I(2)	2.641(1)	P(1) <sup>#1</sup> -Cu(1)-I(2)	106.76(4)
I(1)-P(1)	2.453(1)	I(2) <sup>#1</sup> -Cu(1)-I(2)	107.23(3)
P(1)-S(1)	2.102(2)	Cu(1) <sup>#3</sup> -I(2)-Cu(1)	109.78(3)
P(1)-P(2) <sup>#4</sup>	2.217(2)	S(1)-P(1)-P(2) <sup>#4</sup>	103.12(6)
P(2)-S(2) <sup>#5</sup>	2.103(2)	S(1)-P(1)-Cu(1) <sup>#3</sup>	118.18(6)
P(2)-S(1) <sup>#5</sup>	2.136(2)	P(2) <sup>#4</sup> -P(1)-Cu(1) <sup>#3</sup>	114.48(6)
		S(1)-P(1)-I(1)	102.65(6)
		P(2) <sup>#4</sup> -P(1)-I(1)	99.53(5)
		Cu(1) <sup>#3</sup> -P(1)-I(1)	116.33(5)
		S(2) <sup>#5</sup> -P(2)-S(1) <sup>#5</sup>	102.89(6)
		S(2) <sup>#5</sup> -P(2)-P(1) <sup>#6</sup>	98.77(6)
		S(1) <sup>#5</sup> -P(2)-P(1) <sup>#6</sup>	93.08(6)
		P(1)-S(1)-P(2) <sup>#5</sup>	106.86(7)
		P(2) <sup>#4</sup> -S(2)-P(2) <sup>#5</sup>	101.64(9)

Symmetriecodes:

#1  $x, y+1/2, -z+1/2$    #2  $-x+0, y+1/2, -z+1/2$    #3  $x, y-1/2, -z+1/2$   
#4  $-x+1/2, y-1/2, z$    #5  $-x+1/2, -y+1/2, -z$    #6  $-x+1/2, y+1/2, z$

**Tabelle A5.4.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für  $(\text{CuI})(\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2)$ .

Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$
Cu(1)	8c	0.4706(1)	0.0432(1)	0.0944(1)	0.031(1)
I(1)	8c	0.4689(1)	0.3739(1)	0.4369(1)	0.036(1)
I(2)	8c	0.3160(1)	0.4471(1)	0.0245(1)	0.040(1)
I(3)	8c	0.0599(1)	0.3305(1)	0.3653(1)	0.038(1)
P(1)	8c	0.2846(1)	0.0465(1)	0.1307(1)	0.027(1)
P(2)	8c	0.1931(1)	0.1737(1)	0.1029(1)	0.032(1)
P(3)	8c	0.2014(1)	0.2115(1)	0.3454(1)	0.031(1)
P(4)	8c	0.0910(1)	0.1002(1)	0.3014(1)	0.027(1)
Se(1)	8c	0.2303(1)	0.0010(1)	0.2705(1)	0.035(1)
Se(2)	8c	0.0269(1)	0.1423(1)	0.1652(1)	0.034(1)
Se(3)	8c	0.2832(1)	0.2518(1)	0.2131(1)	0.040(1)

**Tabelle A5.5.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für (CuI)(P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>I<sub>2</sub>).

Atom	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>
Cu(1)	0.029(1)	0.034(1)	0.031(1)	-0.003(1)	-0.002(1)	-0.001(1)
I(1)	0.050(1)	0.027(1)	0.031(1)	-0.002(1)	0.001(1)	-0.002(1)
I(2)	0.044(1)	0.043(1)	0.033(1)	-0.006(1)	0.001(1)	0.012(1)
I(3)	0.035(1)	0.032(1)	0.047(1)	-0.007(1)	0.001(1)	0.002(1)
P(1)	0.025(1)	0.031(1)	0.025(1)	-0.002(1)	0.003(1)	0.000(1)
P(2)	0.034(1)	0.035(1)	0.028(1)	0.007(1)	0.004(1)	0.002(1)
P(3)	0.030(1)	0.031(1)	0.033(1)	-0.001(1)	-0.003(1)	0.000(1)
P(4)	0.027(1)	0.025(1)	0.028(1)	0.002(1)	0.006(1)	0.000(1)
Se(1)	0.045(1)	0.032(1)	0.027(1)	0.004(1)	0.005(1)	0.014(1)
Se(2)	0.025(1)	0.044(1)	0.034(1)	0.004(1)	-0.002(1)	0.003(1)
Se(3)	0.037(1)	0.036(1)	0.047(1)	-0.004(1)	0.002(1)	-0.012(1)

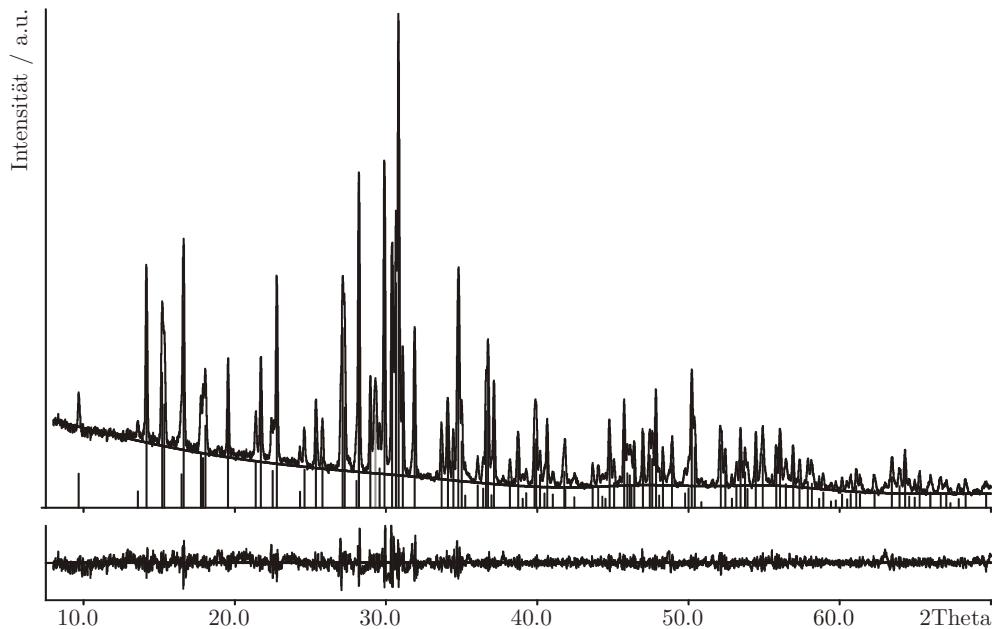
**Tabelle A5.6.:** Interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für (CuI)(P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>I<sub>2</sub>).

Cu(1)-P(4) <sup>#1</sup>	2.275(1)	P(4) <sup>#1</sup> -Cu(1)-P(1)	116.91(5)
Cu(1)-P(1)	2.300(1)	P(4) <sup>#1</sup> -Cu(1)-I(1) <sup>#2</sup>	115.54(4)
Cu(1)-I(1) <sup>#2</sup>	2.630(1)	P(1)-Cu(1)-I(1) <sup>#2</sup>	100.89(4)
Cu(1)-I(1) <sup>#3</sup>	2.647(1)	P(4) <sup>#1</sup> -Cu(1)-I(1) <sup>#3</sup>	107.06(3)
P(1)-P(2)	2.218(2)	P(1)-Cu(1)-I(1) <sup>#3</sup>	109.14(4)
P(1)-Se(1)	2.269(1)	I(1) <sup>#2</sup> -Cu(1)-I(1) <sup>#3</sup>	106.79(2)
P(1)-I(2) <sup>#7</sup>	2.467(1)	Cu(1) <sup>#4</sup> -I(1)-Cu(1) <sup>#5</sup>	73.21(2)
P(2)-Se(2)	2.249(1)	P(2)-P(1)-Se(1)	106.08(6)
P(2)-Se(3)	2.271(2)	P(2)-P(1)-Cu(1)	117.19(6)
P(3)-P(4)	2.211(2)	Se(1)-P(1)-Cu(1)	119.10(6)
P(3)-Se(3)	2.269(1)	P(2)-P(1)-I(2) <sup>#7</sup>	98.30(6)
P(3)-I(3)	2.465(1)	Se(1)-P(1)-I(2) <sup>#7</sup>	105.17(5)
P(4)-Se(2)	2.243(1)	Cu(1)-P(1)-I(2) <sup>#7</sup>	108.39(5)
P(4)-Se(1)	2.271(1)	P(1)-P(2)-Se(2)	100.92(6)
		P(1)-P(2)-Se(3)	93.54(6)
		Se(2)-P(2)-Se(3)	103.60(6)
		P(4)-P(3)-Se(3)	101.68(6)
		P(4)-P(3)-I(3)	98.74(5)
		Se(3)-P(3)-I(3)	102.38(5)
		P(3)-P(4)-Se(2)	105.27(6)
		P(3)-P(4)-Se(1)	95.56(5)
		Se(2)-P(4)-Se(1)	104.58(5)
		P(3)-P(4)-Cu(1) <sup>#8</sup>	117.28(7)
		Se(2)-P(4)-Cu(1) <sup>#8</sup>	119.45(5)
		Se(1)-P(4)-Cu(1) <sup>#8</sup>	111.46(5)
		P(1)-Se(1)-P(4)	101.80(5)
		P(4)-Se(2)-P(2)	96.88(5)
		P(3)-Se(3)-P(2)	106.12(5)

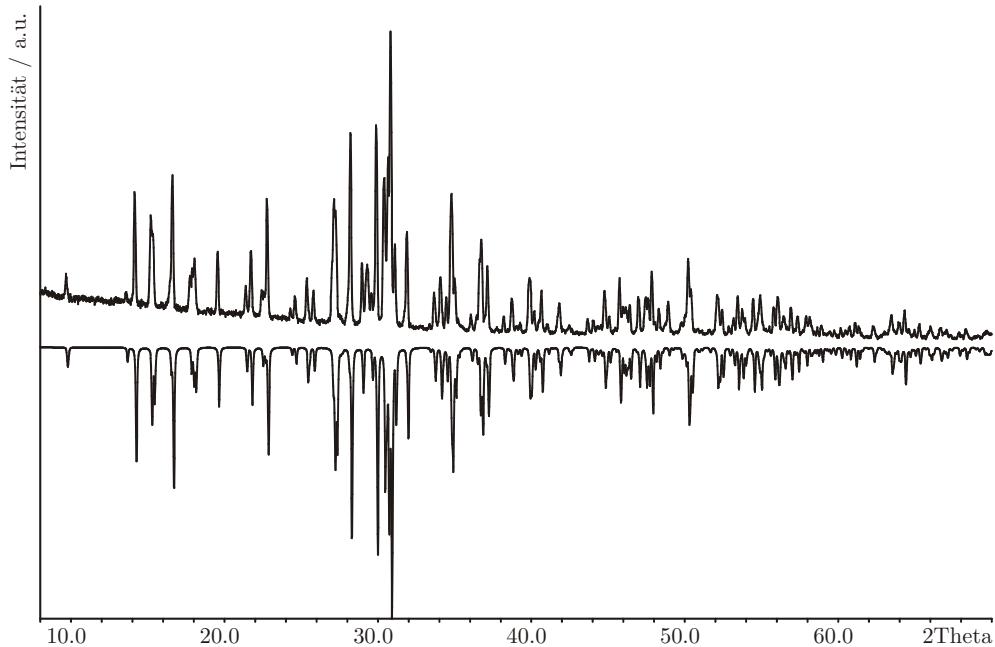
Symmetriecodes:

#1  $x+1/2, y, -z+1/2$    #2  $x, -y+1/2, z-1/2$    #3  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$   
 #4  $x, -y+1/2, z+1/2$    #5  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$    #6  $-x+1/2, y+1/2, z$   
 #7  $-x+1/2, y-1/2, z$    #8  $x-1/2, y, -z+1/2$

## A6 Anhang zu Kapitel 6



**Abbildung A6.1.:** Indizierung des Pulverdiffraktogramms von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ . Anhand von 136 Reflexen, von denen 55 einzeln und 0 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in  $C2/c$  (Nr. 15) zu  $a = 16.529(2)$  Å,  $b = 12.404(2)$  Å,  $c = 13.324(2)$  Å,  $\beta = 127.28(1)^\circ$  und  $V = 2173.6(3)$  Å<sup>3</sup> bestimmt (FOM = 56.3).



**Abbildung A6.2.:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$  (positive Intensität) im Vergleich zu einem aus den Einkristalldaten theoretisch berechneten Diffraktogramm (negative Intensität).

**Tabelle A6.1.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ . (Kristall\_1, Splitatom-Modell)

Atom	Wyck.	sof.	x	y	z	$U_{eq}$
Cu(1)	8f	0.5	0.0121(1)	0.3153(2)	0.2243(2)	0.050(1)
Cu(2A)	8f	0.851(4)	0.3457(1)	0.4508(2)	0.1852(1)	0.045(1)
Cu(2B)	8f	0.149(4)	0.3035(8)	0.4087(7)	0.1720(7)	0.046(2)
I(1)	4e		0	0.1089(1)	$\frac{1}{4}$	0.032(1)
I(2)	8f		0.4388(1)	0.2946(1)	0.3506(1)	0.033(1)
As(1)	8f		0.3636(1)	0.5012(1)	0.4433(1)	0.027(1)
As(2)	8f		0.2555(1)	0.3334(1)	0.3902(1)	0.030(1)
As(3)	8f		0.1205(1)	0.5720(1)	0.3513(1)	0.030(1)
As(4)	8f		0.1137(1)	0.5302(1)	0.1584(1)	0.028(1)
S(1)	8f		0.2863(1)	0.6183(1)	0.4931(1)	0.028(1)
S(2)	8f		0.2780(1)	0.5714(1)	0.2464(1)	0.027(1)
S(3)	8f		0.1411(1)	0.4004(1)	0.4207(1)	0.030(1)
S(4)	8f		0.1406(1)	0.3504(1)	0.1793(1)	0.031(1)

**Tabelle A6.2.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ . (Kristall\_1, Splitatom-Modell)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu(1)	0.035(1)	0.029(1)	0.066(1)	0.005(1)	0.020(1)	0.000(1)
Cu(2A)	0.054(1)	0.050(1)	0.034(1)	0.003(1)	0.028(1)	0.016(1)
Cu(2B)	0.064(5)	0.040(5)	0.040(3)	0.006(3)	0.034(4)	0.017(2)
I(1)	0.032(1)	0.025(1)	0.040(1)	0	0.023(1)	0
I(2)	0.036(1)	0.027(1)	0.036(1)	0.000(1)	0.022(1)	0.001(1)
As(1)	0.025(1)	0.029(1)	0.026(1)	-0.001(1)	0.015(1)	0.000(1)
As(2)	0.037(1)	0.023(1)	0.031(1)	0.003(1)	0.021(1)	0.002(1)
As(3)	0.029(1)	0.032(1)	0.032(1)	-0.001(1)	0.021(1)	0.002(1)
As(4)	0.027(1)	0.031(1)	0.024(1)	0.002(1)	0.014(1)	0.001(1)
S(1)	0.033(1)	0.026(1)	0.027(1)	-0.003(1)	0.019(1)	-0.002(1)
S(2)	0.031(1)	0.026(1)	0.028(1)	0.001(1)	0.020(1)	-0.001(1)
S(3)	0.034(1)	0.031(1)	0.030(1)	-0.001(1)	0.022(1)	-0.005(1)
S(4)	0.035(1)	0.027(1)	0.028(1)	-0.004(1)	0.018(1)	-0.002(1)

**Tabelle A6.3.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ . (Kristall\_1, anharmonisches Modell)

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{eq}$
Cu(1)	4e	0	0.3151(2)	$\frac{1}{4}$	0.107(2)
Cu(2)	8f	0.3389(2)	0.4435(2)	0.18320(13)	0.071(1)
I(1)	4e	0	0.1089(1)	$\frac{1}{4}$	0.032(1)
I(2)	8f	0.4388(1)	0.2946(1)	0.3506(1)	0.033(2)
As(1)	8f	0.3636(1)	0.5012(1)	0.4433(1)	0.027(1)
As(2)	8f	0.2554(1)	0.3334(1)	0.3903(1)	0.031(1)
As(3)	8f	0.1206(1)	0.5720(1)	0.3513(1)	0.030(1)
As(4)	8f	0.1137(1)	0.5302(1)	0.1584(1)	0.028(1)
S(1)	8f	0.2863(1)	0.6184(1)	0.4931(1)	0.028(1)
S(2)	8f	0.2780(1)	0.5713(1)	0.2465(1)	0.027(1)
S(3)	8f	0.1412(1)	0.4004(1)	0.4208(1)	0.030(1)
S(4)	8f	0.1406(1)	0.3504(1)	0.1793(1)	0.031(1)

**Tabelle A6.4a.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ . (Kristall\_1, anharmonisches Modell)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu(1)	0.062(1)	0.041(3)	0.121(2)	0	0.005(1)	0
Cu(2)	0.088(1)	0.079(1)	0.038(1)	0.045(1)	0.035(1)	0.011(1)
I(1)	0.033(1)	0.026(1)	0.040(1)	0	0.023(1)	0
I(2)	0.036(1)	0.027(1)	0.036(1)	0.001(1)	0.022(1)	0.000(1)
As(1)	0.026(1)	0.029(1)	0.026(1)	0.000(1)	0.015(1)	-0.001(1)
As(2)	0.037(1)	0.023(1)	0.032(1)	0.002(1)	0.021(1)	0.003(1)
As(3)	0.030(1)	0.032(1)	0.032(1)	0.002(1)	0.021(1)	-0.001(1)
As(4)	0.027(1)	0.031(1)	0.024(1)	0.001(1)	0.014(1)	0.002(1)
S(1)	0.033(1)	0.026(1)	0.027(1)	-0.002(1)	0.020(1)	-0.004(1)
S(2)	0.031(1)	0.027(1)	0.028(1)	-0.001(1)	0.020(1)	0.001(1)
S(3)	0.034(1)	0.032(1)	0.024(1)	-0.005(1)	0.022(1)	-0.001(1)
S(4)	0.0360(1)	0.028(1)	0.029(1)	-0.003(1)	0.018(1)	-0.004(1)

**Tabelle A6.4b.:** Anharmonische Auslenkungsparameter 3. Ordnung  $C_{ijk}$  (in  $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Cu(1) und Cu(2) in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ . (Kristall\_1, anharmonisches Modell)

Atom	$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{113}$	$C_{122}$	$C_{123}$
Cu(1)	0	0	0	0	0
Cu(2)	-0.0093(4)	-0.0094(3)	-0.0029(2)	-0.0091(4)	-0.0028(2)

Atom	$C_{133}$	$C_{222}$	$C_{223}$	$C_{233}$	$C_{333}$
Cu(1)	0	0	0	-0.0041(4)	0
Cu(2)	-0.0009(2)	-0.0094(6)	-0.0030(2)	-0.0008(2)	0

**Tabelle A6.4c.:** Anharmonische Auslenkungsparameter 4. Ordnung  $D_{ijkl}$  (in  $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ) für Cu(1) und Cu(2) in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ . (Kristall\_1, anharmonisches Modell)

Atom	$D_{1111}$	$D_{1112}$	$D_{1113}$	$D_{1122}$	$D_{1123}$
Cu(1)	0	0	0.0030(2)	0.0005(1)	0
Cu(2)	0.0006(1)	0.0006(1)	0	0.0005(1)	0.00017(5)

Atom	$D_{1133}$	$D_{1222}$	$D_{1223}$	$D_{1233}$	$D_{1333}$
Cu(1)	-0.0024(4)	0	0.0008(2)	0	0.0097(6)
Cu(2)	0	0	0.0002(1)	0	0

Atom	$D_{2222}$	$D_{2223}$	$D_{2233}$	$D_{2333}$	$D_{3333}$
Cu(1)	0.0015(5)	0	0	0	-0.0159(8)
Cu(2)	0	0	0	0	0.0004(2)

**Tabelle A6.5.:** Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ . (Kristall\_1, Splitatom-Modell)

Cu(1)-Cu(1) <sup>#1</sup>	0.980(4)	Cu(1) <sup>#1</sup> -Cu(1)-S(3) <sup>#1</sup>	83.1(2)	S(2)-As(1)-As(2)	98.70(4)
Cu(1)-S(3) <sup>#1</sup>	2.310(2)	Cu(1) <sup>#1</sup> -Cu(1)-S(3)	73.0(2)	S(1)-As(1)-As(2)	100.25(5)
Cu(1)-S(3)	2.398(2)	S(3) <sup>#1</sup> -Cu(1)-S(3)	120.8(1)	S(4)-As(2)-S(3)	91.39(6)
Cu(1)-S(4)	2.569(2)	Cu(1) <sup>#1</sup> -Cu(1)-S(4)	155.2(2)	S(4)-As(2)-As(1)	100.86(5)
Cu(1)-I(1)	2.606(2)	S(3) <sup>#1</sup> -Cu(1)-S(4)	111.70(8)	S(3)-As(2)-As(1)	99.69(5)
Cu(2A)-Cu(2B)	0.80(1)	S(3)-Cu(1)-S(4)	82.28(7)	S(3)-As(3)-S(1)	95.22(6)
Cu(2A)-S(1) <sup>#2</sup>	2.282(2)	Cu(1) <sup>#1</sup> -Cu(1)-I(1)	79.16(4)	S(3)-As(3)-As(4)	97.12(4)
Cu(2A)-S(2)	2.293(2)	S(3) <sup>#1</sup> -Cu(1)-I(1)	115.22(8)	S(1)-As(3)-As(4)	100.66(4)
Cu(2A)-I(2)	2.622(2)	S(3)-Cu(1)-I(1)	112.16(8)	S(4)-As(4)-S(2)	94.26(6)
Cu(2A)-I(1) <sup>#3</sup>	2.903(2)	S(4)-Cu(1)-I(1)	109.72(7)	S(4)-As(4)-As(3)	101.01(4)
Cu(2B)-S(1) <sup>#2</sup>	2.247(7)	Cu(2B)-Cu(2A)-S(1) <sup>#2</sup>	77.4(6)	S(2)-As(4)-As(3)	97.15(4)
Cu(2B)-S(2)	2.396(8)	Cu(2B)-Cu(2A)-S(2)	87.5(6)	Cu(2B) <sup>#6</sup> -S(1)-As(3)	99.2(2)
Cu(2B)-I(2)	2.494(8)	S(1) <sup>#2</sup> -Cu(2A)-S(2)	132.28(8)	Cu(2B) <sup>#6</sup> -S(1)-Cu(2A) <sup>#6</sup>	20.4(3)
As(1)-S(1)	2.284(2)	Cu(2B)-Cu(2A)-I(2)	72.0(6)	As(3)-S(1)-Cu(2A) <sup>#6</sup>	108.78(7)
As(1)-S(2)	2.268(2)	S(1) <sup>#2</sup> -Cu(2A)-I(2)	107.45(7)	Cu(2B) <sup>#6</sup> -S(1)-As(1)	118.7(3)
As(1)-As(2)	2.549(1)	S(2)-Cu(2A)-I(2)	110.33(6)	As(3)-S(1)-As(1)	101.71(6)
As(2)-S(3)	2.314(2)	Cu(2B)-Cu(2A)-I(1) <sup>#3</sup>	175.6(6)	Cu(2A) <sup>#6</sup> -S(1)-As(1)	98.66(8)
As(2)-S(4)	2.255(2)	S(1) <sup>#2</sup> -Cu(2A)-I(1) <sup>#3</sup>	106.93(7)	As(1)-S(2)-As(4)	102.96(6)
As(3)-S(1)	2.266(2)	S(2)-Cu(2A)-I(1) <sup>#3</sup>	89.08(7)	As(1)-S(2)-Cu(2A)	93.65(7)
As(3)-S(3)	2.264(2)	I(2)-Cu(2A)-I(1) <sup>#3</sup>	106.67(5)	As(4)-S(2)-Cu(2A)	111.00(8)
As(3)-As(4)	2.556(1)	Cu(2A)-Cu(2B)-S(1) <sup>#2</sup>	82.2(6)	As(1)-S(2)-Cu(2B)	90.7(2)
As(4)-S(2)	2.270(2)	Cu(2A)-Cu(2B)-S(2)	73.0(6)	As(4)-S(2)-Cu(2B)	93.0(3)
As(4)-S(4)	2.257(2)	S(1) <sup>#2</sup> -Cu(2B)-S(2)	128.6(4)	Cu(2A)-S(2)-Cu(2B)	19.5(2)
		Cu(2A)-Cu(2B)-I(2)	90.2(7)	As(3)-S(3)-Cu(1) <sup>#1</sup>	105.70(8)
		S(1) <sup>#2</sup> -Cu(2B)-I(2)	113.1(3)	As(3)-S(3)-As(2)	101.69(6)
		S(2)-Cu(2B)-I(2)	111.3(3)	Cu(1) <sup>#1</sup> -S(3)-As(2)	106.70(7)
		Cu(1) <sup>#1</sup> -I(1)-Cu(1)	21.68(8)	As(3)-S(3)-Cu(1)	98.84(7)
		Cu(1) <sup>#1</sup> -I(1)-Cu(2A) <sup>#4</sup>	125.37(5)	Cu(1) <sup>#1</sup> -S(3)-Cu(1)	23.94(8)
		Cu(1)-I(1)-Cu(2A) <sup>#4</sup>	138.41(5)	As(2)-S(3)-Cu(1)	86.07(6)
		Cu(2A) <sup>#4</sup> -I(1)-Cu(2A) <sup>#5</sup>	95.02(6)	As(2)-S(4)-As(4)	101.58(6)
		Cu(2B)-I(2)-Cu(2A)	17.8(2)	As(2)-S(4)-Cu(1)	83.35(6)
		S(2)-As(1)-S(1)	91.43(5)	As(4)-S(4)-Cu(1)	93.89(7)

Symmetriecodes: #1 -x, y, -z+1/2 #2 x, -y+1, z-1/2 #3 x+1/2, y+1/2, z #4 x-1/2, y-1/2, z  
#5 -x+1/2, y-1/2, -z+1/2 #6 x, -y+1, z+1/2

**Tabelle A6.6.:** Kristallographische Daten und Messparameter zu  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ . (Kristall\_2, Raumtemperatur- und Tieftemperaturmessung)

Verbindung	$\text{Cu}_3\text{I}_3\text{As}_8\text{S}_8$ (Kristall 2)	
Molmasse	$1427.16 \text{ g mol}^{-1}$	
Kristallfarbe	rubinrot	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr.15)	
$a$	16.529(2) Å	16.467(3) Å
$b$	12.404(2) Å	12.320(3) Å
$c$	13.324(2) Å	13.300(3) Å
$\beta$	127.28(1)°	127.30(3)°
$V, Z$	2173.6(5) Å <sup>3</sup> , 4	2146.5(8) Å <sup>3</sup> , 4
Absorptionskoeffizient	20.012 mm <sup>-1</sup>	20.264 mm <sup>-1</sup>
$\rho_{\text{calc}}$	4.361 g cm <sup>-3</sup>	4.416 g cm <sup>-3</sup>
Diffraktometer	STOE IPDS I	
Strahlung	$\text{Mo}K_{\alpha}, \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	
Temperatur	293 K	123 K
$\theta$ -Bereich	2.26 – 25.61°	2.27 – 25.46°
$hkl$ -Bereich	-19 ≤ $h$ ≤ 19 -14 ≤ $k$ ≤ 14 -16 ≤ $l$ ≤ 16	-19 ≤ $h$ ≤ 19 -14 ≤ $k$ ≤ 14 -16 ≤ $l$ ≤ 16
Anzahl Reflexe	14575	14260
unabhängige Reflexe	2030	1987
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED und X-SHAPE	
$R_{\sigma}, R_{\text{int}}$	0.0314, 0.0722	0.0753, 0.1745
Completeness to $\theta = 25.61^\circ$	99.1%	99.1%
Strukturlösung	SIR92	
Strukturverfeinerung	SHELXL97 (Splitatom-Modell)	
Parameter (Restraints)	116 (1)	106 (0)
Goof	1.031	0.954
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0368, 0.0930	0.0501, 0.1256
$R_1, wR_2$ [alle Reflexe]	0.0418, 0.0954	0.0568, 0.1292
Restelektronendichte	2.142, -1.077 eÅ <sup>-3</sup>	1.729, -1.931 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabelle A6.7.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ . (Kristall\_2, Raumtemperaturmessung, Splitatom-Modell)

Atom	Wyck.	sof.	x	y	z	$U_{eq}$
Cu(1)	8f	0.5	0.0119(2)	0.3152(2)	0.2241(3)	0.052(1)
Cu(2A)	8f	0.857(4)	0.3460(1)	0.4508(1)	0.1856(1)	0.048(1)
Cu(2B)	8f	0.143(4)	0.3028(8)	0.4083(7)	0.1696(7)	0.045(2)
I(1)	4e		0	0.1089(1)	$\frac{1}{4}$	0.034(1)
I(2)	8f		0.4388(1)	0.2945(1)	0.3506(1)	0.035(1)
As(1)	8f		0.3637(1)	0.5012(1)	0.4433(1)	0.029(1)
As(2)	8f		0.2554(1)	0.3335(1)	0.3902(1)	0.032(1)
As(3)	8f		0.1205(1)	0.5720(1)	0.3512(1)	0.031(1)
As(4)	8f		0.1138(1)	0.5303(1)	0.1585(1)	0.030(1)
S(1)	8f		0.2864(1)	0.6185(1)	0.4932(2)	0.030(1)
S(2)	8f		0.2779(1)	0.5712(1)	0.2463(2)	0.029(1)
S(3)	8f		0.1411(1)	0.4001(1)	0.4208(2)	0.032(1)
S(4)	8f		0.1405(1)	0.3502(1)	0.1794(2)	0.034(1)

**Tabelle A6.8.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ . (Kristall\_2, Raumtemperaturmessung, Splitatom-Modell)

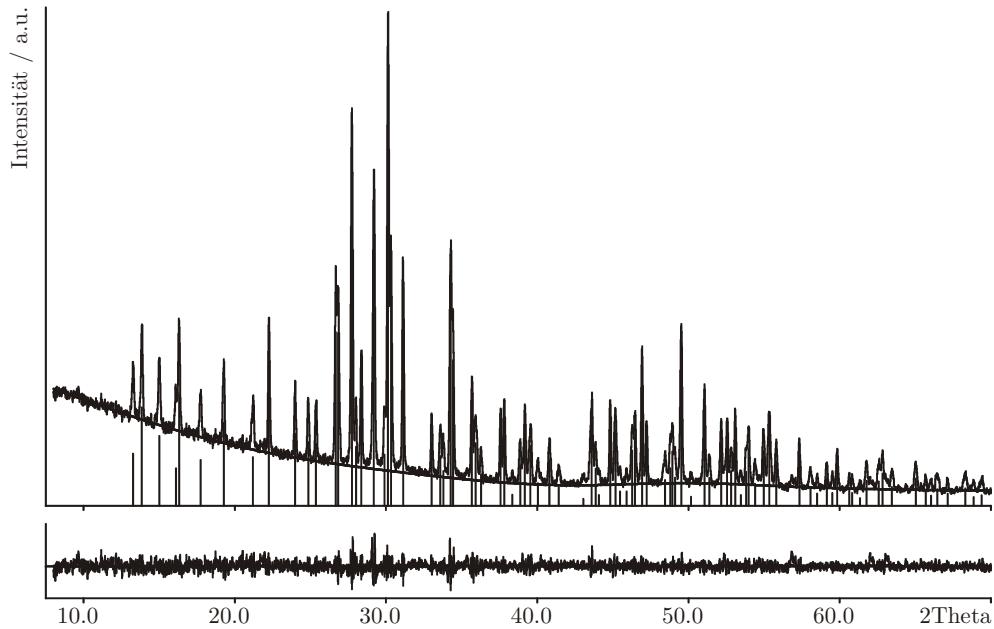
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu(1)	0.042(1)	0.027(1)	0.069(2)	0.003(1)	0.024(1)	-0.002(1)
Cu(2A)	0.060(1)	0.047(1)	0.039(1)	0.002(1)	0.032(1)	0.016(1)
Cu(2B)	0.066(3)	0.036(4)	0.034(3)	0.006(3)	0.031(3)	0.017(2)
I(1)	0.039(1)	0.021(1)	0.045(1)	0	0.027(1)	0
I(2)	0.043(1)	0.023(1)	0.040(1)	0.000(1)	0.026(1)	0.002(1)
As(1)	0.032(1)	0.024(1)	0.031(1)	-0.001(1)	0.019(1)	0.000(1)
As(2)	0.043(1)	0.019(1)	0.036(1)	0.004(1)	0.025(1)	0.002(1)
As(3)	0.036(1)	0.026(1)	0.037(1)	-0.001(1)	0.025(1)	0.002(1)
As(4)	0.034(1)	0.026(1)	0.028(1)	0.002(1)	0.018(1)	0.001(1)
S(1)	0.039(1)	0.022(1)	0.031(1)	-0.004(1)	0.024(1)	-0.002(1)
S(2)	0.038(1)	0.023(1)	0.033(1)	0.000(1)	0.025(1)	-0.002(1)
S(3)	0.041(1)	0.027(1)	0.035(1)	0.000(1)	0.026(1)	-0.003(1)
S(4)	0.044(1)	0.024(1)	0.033(1)	-0.005(1)	0.024(1)	-0.004(1)

**Tabelle A6.9.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ . (Kristall\_2, Tieftemperaturmessung, Splitatom-Modell)

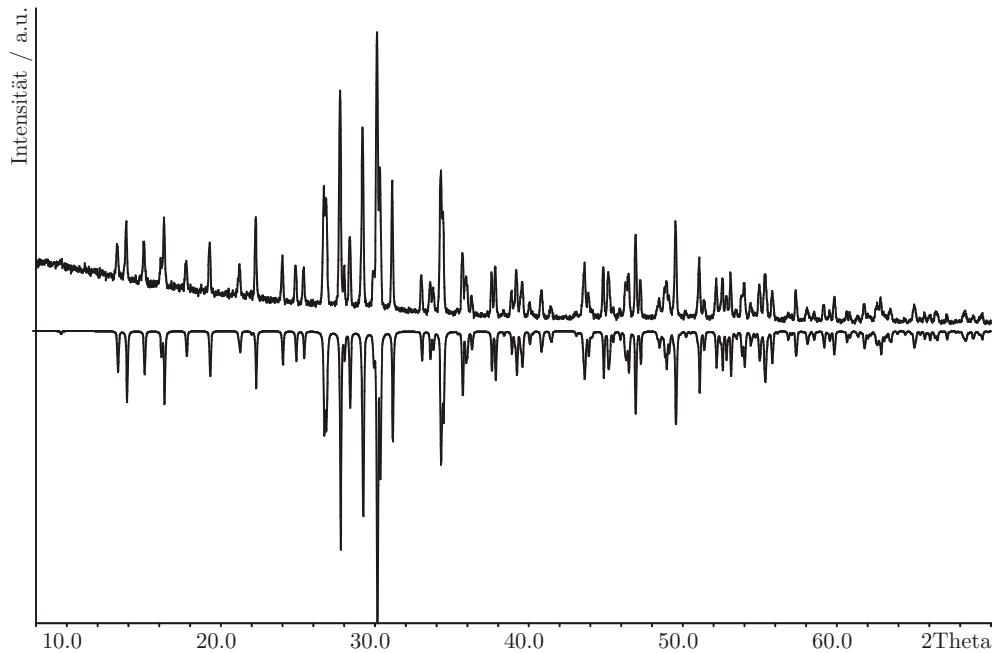
Atom	Wyck.	sof.	x	y	z	$U_{eq}$
Cu(1)	8f	0.5	0.0131(2)	0.3155(2)	0.2228(3)	0.038(1)
Cu(2)	8f	1	0.3454(1)	0.4504(1)	0.1843(1)	0.043(1)
I(1)	4e		0	0.1072(1)	$\frac{1}{4}$	0.031(1)
I(2)	8f		0.4385(1)	0.2946(1)	0.3500(1)	0.032(1)
As(1)	8f		0.3640(1)	0.5017(1)	0.4428(1)	0.029(1)
As(2)	8f		0.2557(1)	0.3329(1)	0.3903(1)	0.031(1)
As(3)	8f		0.1203(1)	0.5729(1)	0.3510(1)	0.030(1)
As(4)	8f		0.1129(1)	0.5302(1)	0.1578(1)	0.030(1)
S(1)	8f		0.2869(2)	0.6195(2)	0.4934(2)	0.031(1)
S(2)	8f		0.2773(2)	0.5718(2)	0.2449(2)	0.029(1)
S(3)	8f		0.1414(2)	0.4003(2)	0.4213(2)	0.031(1)
S(4)	8f		0.1399(2)	0.3490(2)	0.1793(2)	0.031(1)

**Tabelle A6.10.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{S}_4)_2$ . (Kristall\_2, Tieftemperaturmessung, Splitatom-Modell)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu(1)	0.048(2)	0.015(1)	0.039(2)	0.002(1)	0.021(1)	0.000(1)
Cu(2)	0.066(1)	0.030(1)	0.031(1)	0.003(1)	0.030(1)	0.012(1)
I(1)	0.048(1)	0.013(1)	0.031(1)	0	0.023(1)	0
I(2)	0.050(1)	0.014(1)	0.030(1)	0.000(1)	0.023(1)	0.000(1)
As(1)	0.045(1)	0.015(1)	0.026(1)	-0.001(1)	0.020(1)	0.001(1)
As(2)	0.051(1)	0.013(1)	0.029(1)	0.002(1)	0.025(1)	0.002(1)
As(3)	0.047(1)	0.016(1)	0.029(1)	0.000(1)	0.024(1)	0.001(1)
As(4)	0.047(1)	0.016(1)	0.025(1)	0.001(1)	0.020(1)	0.001(1)
S(1)	0.051(2)	0.014(1)	0.027(1)	-0.002(1)	0.023(1)	-0.001(1)
S(2)	0.047(2)	0.014(1)	0.026(1)	0.001(1)	0.023(1)	0.001(1)
S(3)	0.048(2)	0.017(1)	0.024(1)	-0.002(1)	0.021(1)	-0.004(1)
S(4)	0.049(2)	0.015(1)	0.028(1)	-0.003(1)	0.022(1)	-0.002(1)



**Abbildung A6.3.:** Indizierung des Pulverdiffraktogramms von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$ . Anhand von 110 Reflexen, von denen 19 einzeln und 0 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in  $C2/c$  (Nr. 15) zu  $a = 16.779(2)$  Å,  $b = 12.717(2)$  Å,  $c = 13.693(2)$  Å,  $\beta = 127.69(1)^\circ$  und  $V = 2311.9(6)$  Å<sup>3</sup> bestimmt (FOM = 47.1).



**Abbildung A6.4.:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$  (positive Intensität) im Vergleich zu einem aus den Einkristalldaten theoretisch berechneten Diffraktogramm (negative Intensität).

**Tabelle A6.11.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$ . (Splitatom-Modell)

Atom	Wyck.	sof.	x	y	z	$U_{eq}$
Cu(1)	8f	0.5	0.0146(1)	0.3077(1)	0.2267(2)	0.039(1)
Cu(2A)	8f	0.574(7)	0.3542(2)	0.4472(2)	0.1948(2)	0.045(1)
Cu(2B)	8f	0.426(7)	0.3005(3)	0.3999(3)	0.1766(2)	0.045(1)
I(1)	4e		0	0.1086(1)	$\frac{1}{4}$	0.028(1)
I(2)	8f		0.4423(1)	0.2922(1)	0.3555(1)	0.029(1)
As(1)	8f		0.3698(1)	0.4992(1)	0.4507(1)	0.023(1)
As(2)	8f		0.2636(1)	0.3356(1)	0.3983(1)	0.025(1)
As(3)	8f		0.1180(1)	0.5739(1)	0.3475(1)	0.025(1)
As(4)	8f		0.1118(1)	0.5329(1)	0.1609(1)	0.023(1)
Se(1)	8f		0.2905(1)	0.6262(1)	0.4978(1)	0.023(1)
Se(2)	8f		0.2833(1)	0.5739(1)	0.2477(1)	0.023(1)
Se(3)	8f		0.1413(1)	0.3986(1)	0.4262(1)	0.025(1)
Se(4)	8f		0.1418(1)	0.3465(1)	0.1782(1)	0.025(1)

**Tabelle A6.12.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$ . (Splitatom-Modell)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu(1)	0.029(1)	0.027(1)	0.045(1)	0.002(1)	0.014(1)	-0.002(1)
Cu(2A)	0.053(2)	0.052(2)	0.031(1)	0.004(1)	0.026(1)	0.021(1)
Cu(2B)	0.063(2)	0.048(2)	0.031(1)	0.008(1)	0.031(1)	0.026(2)
I(1)	0.027(1)	0.023(1)	0.036(1)	0	0.020(1)	0
I(2)	0.028(1)	0.026(1)	0.031(1)	0.000(1)	0.016(1)	0.001(1)
As(1)	0.018(1)	0.024(1)	0.022(1)	-0.002(1)	0.010(1)	0.000(1)
As(2)	0.029(1)	0.020(1)	0.026(1)	0.003(1)	0.016(1)	0.001(1)
As(3)	0.022(1)	0.030(1)	0.028(1)	-0.002(1)	0.017(1)	0.001(1)
As(4)	0.021(1)	0.027(1)	0.019(1)	0.002(1)	0.010(1)	0.001(1)
Se(1)	0.026(1)	0.022(1)	0.022(1)	-0.004(1)	0.016(1)	-0.003(1)
Se(2)	0.024(1)	0.022(1)	0.025(1)	0.002(1)	0.017(1)	-0.001(1)
Se(3)	0.029(1)	0.029(1)	0.024(1)	-0.003(1)	0.019(1)	-0.007(1)
Se(4)	0.027(1)	0.023(1)	0.024(1)	-0.005(1)	0.015(1)	-0.004(1)

**Tabelle A6.13.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$ . (anharmonisches Modell)

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{eq}$
Cu(1)	4e	0	0.3074(2)	$\frac{1}{4}$	0.095(2)
Cu(2)	8f	0.3294(2)	0.4256(2)	0.1866(2)	0.098(1)
I(1)	4e	0	0.1086(1)	$\frac{1}{4}$	0.028(1)
I(2)	8f	0.4423(1)	0.2922(1)	0.3555(1)	0.030(1)
As(1)	8f	0.3698(1)	0.4992(1)	0.4507(1)	0.023(1)
As(2)	8f	0.2637(1)	0.3355(1)	0.3983(1)	0.025(1)
As(3)	8f	0.1180(1)	0.5739(1)	0.3475(1)	0.025(1)
As(4)	8f	0.1118(1)	0.5328(1)	0.1609(1)	0.023(1)
Se(1)	8f	0.2905(1)	0.6262(1)	0.4978(1)	0.023(1)
Se(2)	8f	0.2833(1)	0.5739(1)	0.2477(1)	0.023(1)
Se(3)	8f	0.1414(1)	0.3986(1)	0.4262(1)	0.025(1)
Se(4)	8f	0.1418(1)	0.3464(1)	0.1782(1)	0.025(1)

**Tabelle A6.14a.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$ . (anharm. Modell.)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu(1)	0.061(2)	0.038(2)	0.090(2)	0	-0.004(2)	0
Cu(2)	0.137(2)	0.108(2)	0.041(1)	0.083(2)	0.051(1)	0.021(1)
I(1)	0.027(1)	0.023(1)	0.037(1)	0	0.0204(3)	0
I(2)	0.028(1)	0.026(1)	0.031(1)	0.001(1)	0.016(1)	-0.000(1)
As(1)	0.018(1)	0.024(1)	0.022(1)	0.000(1)	0.010(1)	-0.001(1)
As(2)	0.029(1)	0.020(1)	0.026(1)	0.001(1)	0.016(1)	0.003(1)
As(3)	0.022(1)	0.030(1)	0.028(1)	0.001(1)	0.017(1)	-0.002(1)
As(4)	0.021(1)	0.027(1)	0.019(1)	0.001(1)	0.010(1)	0.002(1)
Se(1)	0.027(1)	0.021(1)	0.022(1)	-0.003(1)	0.016(1)	-0.004(1)
Se(2)	0.024(1)	0.022(1)	0.025(1)	-0.001(1)	0.017(1)	0.002(1)
Se(3)	0.029(1)	0.029(1)	0.024(1)	-0.007(1)	0.019(1)	-0.003(1)
Se(4)	0.027(1)	0.024(1)	0.024(1)	-0.004(1)	0.015(1)	-0.005(1)

**Tabelle A6.14b.:** Anharmonische Auslenkungsparameter 3. Ordnung  $C_{ijk}$  (in  $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Cu(1) und Cu(2) in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$ . (anharmonisches Modell)

Atom	$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{113}$	$C_{122}$	$C_{123}$
Cu(1)	0	-0.0008(2)	0	0	0
Cu(2)	-0.0140(5)	-0.0107(5)	-0.0052(4)	-0.0087(5)	-0.0042(3)
Atom	$C_{133}$	$C_{222}$	$C_{223}$	$C_{233}$	$C_{333}$
Cu(1)	0	0	0	-0.0014(4)	0
Cu(2)	-0.0016(2)	-0.0069(5)	-0.0035(3)	-0.0014(3)	0

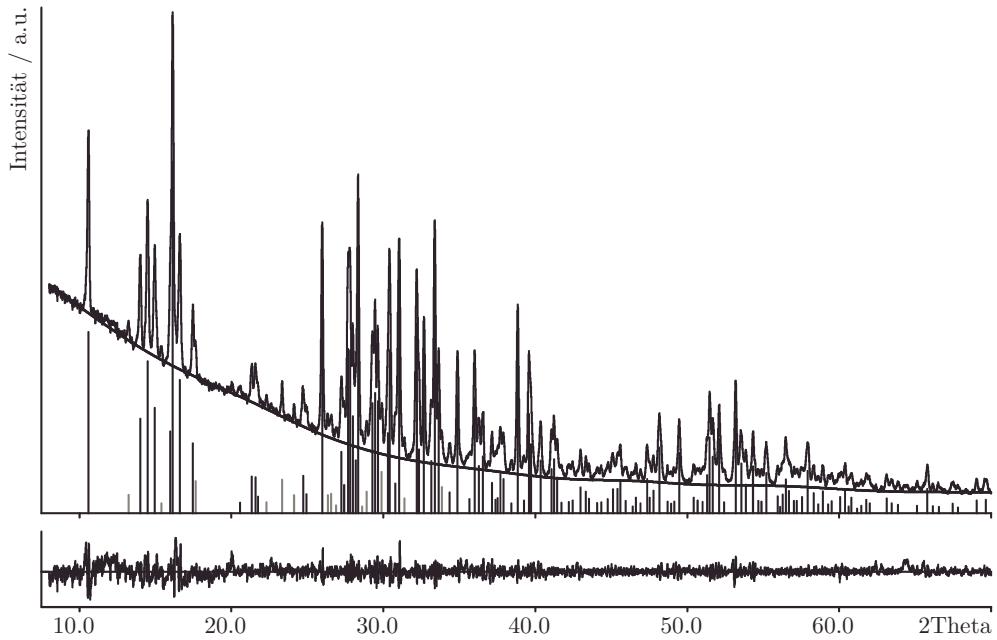
**Tabelle A6.14c.:** Anharmonische Auslenkungsparameter 4. Ordnung  $D_{ijkl}$  (in  $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ) für Cu(1) und Cu(2) in  $(\text{CuI})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$ . (anharmonisches Modell)

Atom	$D_{1111}$	$D_{1112}$	$D_{1113}$	$D_{1122}$	$D_{1123}$
Cu(1)	-0.0012(2)	0	0.0038(3)	0	0
Cu(2)	-0.0196(4)	-0.0166(4)	-0.0066(3)	-0.0143(4)	-0.0056(2)
Atom	$D_{1133}$	$D_{1222}$	$D_{1223}$	$D_{1233}$	$D_{1333}$
Cu(1)	-0.0030(4)	0	0.0007(2)	0	0.0077(5)
Cu(2)	-0.0025(2)	-0.0136(4)	-0.0047(2)	-0.0023(2)	-0.0011(2)
Atom	$D_{2222}$	$D_{2223}$	$D_{2233}$	$D_{2333}$	$D_{3333}$
Cu(1)	0.0015(4)	0	0	0	-0.0109(6)
Cu(2)	-0.0128(4)	-0.0047(3)	-0.0016(2)	-0.0012(2)	0

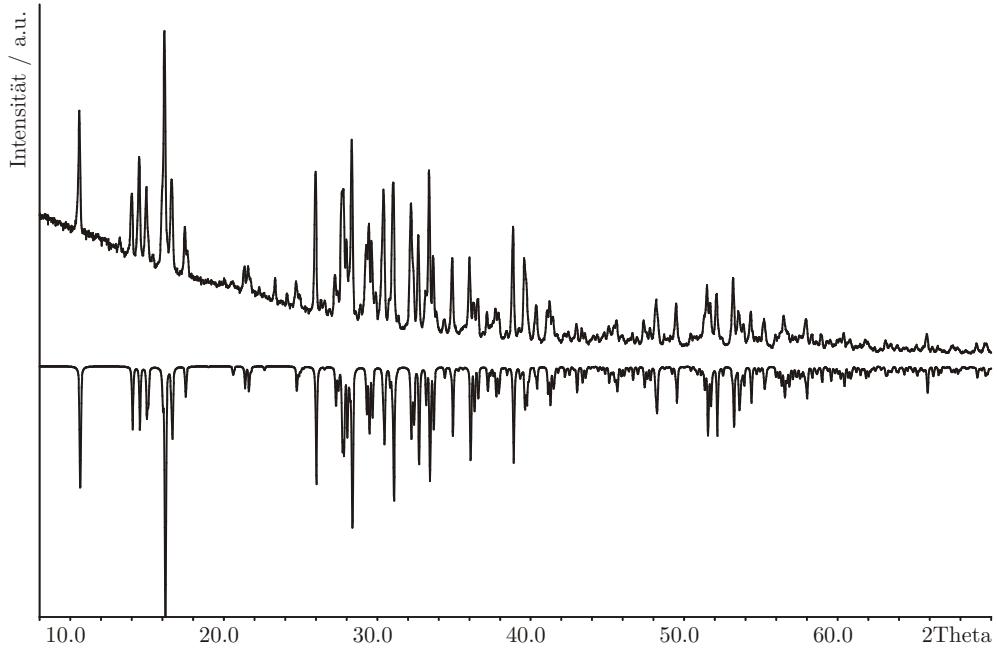
**Tabelle A6.15.:** Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für  $(\text{CuI}_3(\text{As}_4\text{Se}_4)_2$ . (Splitatom-Modell)

$\text{Cu}(1)\text{-Cu}(1)^{\#1}$	1.014(4)	$\text{Cu}(1)^{\#1}\text{-Cu}(1)\text{-Se}(3)^{\#1}$	82.0(2)	$\text{Se}(2)\text{-As}(1)\text{-As}(2)$	99.98(3)
$\text{Cu}(1)\text{-Se}(3)^{\#1}$	2.422(2)	$\text{Cu}(1)^{\#1}\text{-Cu}(1)\text{-Se}(3)$	74.2(2)	$\text{Se}(1)\text{-As}(1)\text{-As}(2)$	102.53(3)
$\text{Cu}(1)\text{-Se}(3)$	2.493(2)	$\text{Se}(3)^{\#1}\text{-Cu}(1)\text{-Se}(3)$	118.21(8)	$\text{Se}(4)\text{-As}(2)\text{-Se}(3)$	91.45(3)
$\text{Cu}(1)\text{-Se}(4)$	2.640(2)	$\text{Cu}(1)^{\#1}\text{-Cu}(1)\text{-I}(1)$	78.67(4)	$\text{Se}(4)\text{-As}(2)\text{-As}(1)$	102.67(3)
$\text{Cu}(1)\text{-I}(1)$	2.582(2)	$\text{Se}(3)^{\#1}\text{-Cu}(1)\text{-I}(1)$	116.14(6)	$\text{Se}(3)\text{-As}(2)\text{-As}(1)$	101.44(3)
$\text{Cu}(2\text{A})\text{-Cu}(2\text{B})$	0.981(3)	$\text{Se}(3)\text{-Cu}(1)\text{-I}(1)$	113.66(7)	$\text{Se}(3)\text{-As}(3)\text{-Se}(1)$	95.28(3)
$\text{Cu}(2\text{A})\text{-Se}(1)^{\#2}$	2.400(2)	$\text{Cu}(1)^{\#1}\text{-Cu}(1)\text{-Se}(4)$	159.0(2)	$\text{Se}(3)\text{-As}(3)\text{-As}(4)$	98.96(3)
$\text{Cu}(2\text{A})\text{-Se}(2)$	2.364(2)	$\text{Se}(3)^{\#1}\text{-Cu}(1)\text{-Se}(4)$	107.78(7)	$\text{Se}(1)\text{-As}(3)\text{-As}(4)$	101.87(3)
$\text{Cu}(2\text{A})\text{-I}(2)$	2.634(2)	$\text{Se}(3)\text{-Cu}(1)\text{-Se}(4)$	84.83(5)	$\text{Se}(4)\text{-As}(4)\text{-Se}(2)$	92.85(3)
$\text{Cu}(2\text{A})\text{-I}(1)^{\#3}$	2.917(4)	$\text{I}(1)\text{-Cu}(1)\text{-Se}(4)$	111.50(7)	$\text{Se}(4)\text{-As}(4)\text{-As}(3)$	103.02(3)
$\text{Cu}(2\text{B})\text{-Se}(1)^{\#2}$	2.372(2)	$\text{Cu}(2\text{B})\text{-Cu}(2\text{A})\text{-Se}(2)$	86.5(2)	$\text{Se}(2)\text{-As}(4)\text{-As}(3)$	99.03(3)
$\text{Cu}(2\text{B})\text{-Se}(2)$	2.504(3)	$\text{Cu}(2\text{B})\text{-Cu}(2\text{A})\text{-Se}(1)^{\#2}$	76.6(2)	$\text{Cu}(2\text{B})^{\#6}\text{-Se}(1)\text{-Cu}(2\text{A})^{\#6}$	23.71(8)
$\text{Cu}(2\text{B})\text{-Se}(4)$	2.761(5)	$\text{Se}(2)\text{-Cu}(2\text{A})\text{-Se}(1)^{\#2}$	130.36(9)	$\text{Cu}(2\text{B})^{\#6}\text{-Se}(1)\text{-As}(3)$	97.69(9)
$\text{Cu}(2\text{B})\text{-I}(2)$	2.532(2)	$\text{Cu}(2\text{B})\text{-Cu}(2\text{A})\text{-I}(2)$	73.3(2)	$\text{Cu}(2\text{A})^{\#6}\text{-Se}(1)\text{-As}(3)$	109.32(6)
$\text{As}(1)\text{-Se}(1)$	2.418(1)	$\text{Se}(2)\text{-Cu}(2\text{A})\text{-I}(2)$	112.60(8)	$\text{Cu}(2\text{B})^{\#6}\text{-Se}(1)\text{-As}(1)$	118.6(1)
$\text{As}(1)\text{-Se}(2)$	2.408(1)	$\text{Se}(1)^{\#2}\text{-Cu}(2\text{A})\text{-I}(2)$	106.55(9)	$\text{Cu}(2\text{A})^{\#6}\text{-Se}(1)\text{-As}(1)$	95.8(1)
$\text{As}(1)\text{-As}(2)$	2.541(1)	$\text{Cu}(2\text{B})\text{-Cu}(2\text{A})\text{-I}(1)^{\#3}$	173.0(2)	$\text{As}(3)\text{-Se}(1)\text{-As}(1)$	99.07(3)
$\text{As}(2)\text{-Se}(3)$	2.441(1)	$\text{Se}(2)\text{-Cu}(2\text{A})\text{-I}(1)^{\#3}$	86.6(1)	$\text{Cu}(2\text{A})\text{-Se}(2)\text{-As}(4)$	112.0(1)
$\text{As}(2)\text{-Se}(4)$	2.397(1)	$\text{Se}(1)^{\#2}\text{-Cu}(2\text{A})\text{-I}(1)^{\#3}$	106.9(1)	$\text{Cu}(2\text{A})\text{-Se}(2)\text{-As}(1)$	91.38(5)
$\text{As}(3)\text{-Se}(1)$	2.402(1)	$\text{I}(2)\text{-Cu}(2\text{A})\text{-I}(1)^{\#3}$	110.9(1)	$\text{As}(4)\text{-Se}(2)\text{-As}(1)$	100.35(3)
$\text{As}(3)\text{-Se}(3)$	2.402(1)	$\text{Cu}(2\text{A})\text{-Cu}(2\text{B})\text{-Se}(1)^{\#2}$	79.7(2)	$\text{Cu}(2\text{A})\text{-Se}(2)\text{-Cu}(2\text{B})$	23.01(7)
$\text{As}(3)\text{-As}(4)$	2.546(1)	$\text{Cu}(2\text{A})\text{-Cu}(2\text{B})\text{-Se}(2)$	70.5(2)	$\text{As}(4)\text{-Se}(2)\text{-Cu}(2\text{B})$	90.2(1)
$\text{As}(4)\text{-Se}(4)$	2.404(1)	$\text{Se}(1)^{\#2}\text{-Cu}(2\text{B})\text{-Se}(2)$	124.9(2)	$\text{As}(1)\text{-Se}(2)\text{-Cu}(2\text{B})$	88.22(6)
$\text{As}(4)\text{-Se}(2)$	2.405(1)	$\text{Cu}(2\text{A})\text{-Cu}(2\text{B})\text{-I}(2)$	85.0(2)	$\text{As}(3)\text{-Se}(3)\text{-Cu}(1)^{\#1}$	105.16(5)
		$\text{Se}(1)^{\#2}\text{-Cu}(2\text{B})\text{-I}(2)$	110.8(1)	$\text{As}(3)\text{-Se}(3)\text{-As}(2)$	98.99(3)
		$\text{Se}(2)\text{-Cu}(2\text{B})\text{-I}(2)$	111.4(1)	$\text{Cu}(1)^{\#1}\text{-Se}(3)\text{-As}(2)$	105.98(5)
		$\text{Cu}(2\text{A})\text{-Cu}(2\text{B})\text{-Se}(4)$	152.8(2)	$\text{As}(3)\text{-Se}(3)\text{-Cu}(1)$	98.22(5)
		$\text{Se}(1)^{\#2}\text{-Cu}(2\text{B})\text{-Se}(4)$	120.9(2)	$\text{Cu}(1)^{\#1}\text{-Se}(3)\text{-Cu}(1)$	23.76(8)
		$\text{Se}(2)\text{-Cu}(2\text{B})\text{-Se}(4)$	82.71(9)	$\text{As}(2)\text{-Se}(3)\text{-Cu}(1)$	84.94(5)
		$\text{I}(2)\text{-Cu}(2\text{B})\text{-Se}(4)$	101.5(1)	$\text{As}(2)\text{-Se}(4)\text{-As}(4)$	98.47(3)
		$\text{Cu}(1)\text{-I}(1)\text{-Cu}(1)^{\#1}$	22.65(8)	$\text{As}(2)\text{-Se}(4)\text{-Cu}(1)$	82.66(5)
		$\text{Cu}(1)\text{-I}(1)\text{-Cu}(2\text{A})^{\#4}$	141.79(5)	$\text{As}(4)\text{-Se}(4)\text{-Cu}(1)$	93.21(5)
		$\text{Cu}(1)\text{-I}(1)\text{-Cu}(2\text{A})^{\#5}$	126.43(5)	$\text{As}(2)\text{-Se}(4)\text{-Cu}(2\text{B})$	86.50(6)
		$\text{Cu}(2\text{A})^{\#4}\text{-I}(1)\text{-Cu}(2\text{A})^{\#5}$	90.58(7)	$\text{As}(4)\text{-Se}(4)\text{-Cu}(2\text{B})$	84.36(7)
		$\text{Cu}(2\text{B})\text{-I}(2)\text{-Cu}(2\text{A})$	21.77(8)	$\text{Cu}(1)\text{-Se}(4)\text{-Cu}(2\text{B})$	168.43(7)
		$\text{Se}(2)\text{-As}(1)\text{-Se}(1)$	90.18(3)		

Symmetriecodes: #1 -x, y, -z+1/2 #2 x, -y+1, z-1/2 #3 x+1/2, y+1/2, z #4 x-1/2, y-1/2, z  
#5 -x+1/2, y-1/2, -z+1/2 #6 x, -y+1, z+1/2



**Abbildung A6.5.:** Indizierung des Pulverdiffraktogramms von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$ . Anhand von 146 Reflexen, von denen 52 einzeln und 0 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in  $P2_1/n$  (Nr. 14) zu  $a = 6.956(1)$  Å,  $b = 12.585(3)$  Å,  $c = 11.043(2)$  Å,  $\beta = 9040(2)^\circ$  und  $V = 966.7(2)$  Å<sup>3</sup> bestimmt (FOM = 59.4).



**Abbildung A6.6.:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  (positive Intensität) im Vergleich zu einem aus den Einkristalldaten theoretisch berechneten Diffraktogramm (negative Intensität).

**Tabelle A6.16.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für (CuBr)(As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>).

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{eq}$
Cu(1)	4e	0.9858(1)	0.4449(1)	0.1582(1)	0.049(1)
Br(1)	4e	0.1390(1)	0.6038(1)	0.0541(1)	0.035(1)
As(1)	4e	0.3141(1)	0.3667(1)	0.4088(1)	0.030(1)
As(2)	4e	0.6650(1)	0.3141(1)	0.3802(1)	0.031(1)
As(3)	4e	0.4468(1)	0.3629(1)	0.1023(1)	0.030(1)
As(4)	4e	0.5384(1)	0.5390(1)	0.2069(1)	0.029(1)
S(1)	4e	0.2016(2)	0.3167(1)	0.2230(1)	0.030(1)
S(2)	4e	0.3294(2)	0.5392(1)	0.3601(1)	0.030(1)
S(3)	4e	0.6498(2)	0.2496(1)	0.1930(1)	0.033(1)
S(4)	4e	0.7836(2)	0.4749(1)	0.3199(1)	0.030(1)

**Tabelle A6.17.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für (CuBr)(As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu(1)	0.045(1)	0.059(1)	0.043(1)	0.010(1)	0.006(1)	0.010(1)
Br(1)	0.042(1)	0.033(1)	0.030(1)	0.001(1)	-0.003(1)	-0.007(1)
As(1)	0.037(1)	0.029(1)	0.024(1)	0.002(1)	0.007(1)	0.001(1)
As(2)	0.036(1)	0.030(1)	0.027(1)	0.003(1)	-0.003(1)	0.005(1)
As(3)	0.036(1)	0.034(1)	0.021(1)	-0.001(1)	-0.001(1)	-0.001(1)
As(4)	0.036(1)	0.028(1)	0.025(1)	0.005(1)	0.000(1)	-0.003(1)
S(1)	0.030(1)	0.029(1)	0.031(1)	0.000(1)	-0.001(1)	-0.002(1)
S(2)	0.036(1)	0.026(1)	0.028(1)	-0.001(1)	0.002(1)	0.004(1)
S(3)	0.037(1)	0.030(1)	0.033(1)	-0.004(1)	0.004(1)	0.005(1)
S(4)	0.030(1)	0.033(1)	0.029(1)	-0.001(1)	-0.001(1)	-0.002(1)

**Tabelle A6.18.:** Interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$ .

Cu(1)-S(1) <sup>#1</sup>	2.313(2)	S(4)-Cu(1)-S(1) <sup>#1</sup>	105.78(6)
Cu(1)-S(4)	2.312(2)	S(4)-Cu(1)-Br(1) <sup>#1</sup>	118.68(6)
Cu(1)-Br(1) <sup>#1</sup>	2.544(1)	S(1) <sup>#1</sup> -Cu(1)-Br(1) <sup>#1</sup>	114.52(5)
Cu(1)-Br(1) <sup>#2</sup>	2.568(1)	S(4)-Cu(1)-Br(1) <sup>#2</sup>	122.69(5)
As(1)-S(1)	2.279(2)	S(1) <sup>#1</sup> -Cu(1)-Br(1) <sup>#2</sup>	109.29(5)
As(1)-S(2)	2.240(2)	Br(1) <sup>#1</sup> -Cu(1)-Br(1) <sup>#2</sup>	85.13(3)
As(1)-As(2)	2.551(1)	Cu(1) <sup>#3</sup> -Br(1)-Cu(1) <sup>#2</sup>	94.87(3)
As(2)-S(3)	2.223(2)	S(2)-As(1)-S(1)	93.88(6)
As(2)-S(4)	2.287(2)	S(2)-As(1)-As(2)	100.06(4)
As(3)-S(1)	2.248(2)	S(1)-As(1)-As(2)	98.02(4)
As(3)-S(3)	2.238(2)	S(3)-As(2)-S(4)	93.86(6)
As(3)-As(4)	2.577(1)	S(3)-As(2)-As(1)	99.82(5)
As(4)-S(2)	2.238(2)	S(4)-As(2)-As(1)	98.83(4)
As(4)-S(4)	2.255(2)	S(3)-As(3)-S(1)	92.80(6)
		S(3)-As(3)-As(4)	101.21(5)
		S(1)-As(3)-As(4)	98.23(4)
		S(2)-As(4)-S(4)	94.28(5)
		S(2)-As(4)-As(3)	100.37(4)
		S(4)-As(4)-As(3)	97.14(5)
		As(3)-S(1)-As(1)	101.85(6)
		As(3)-S(1)-Cu(1) <sup>#3</sup>	97.44(6)
		As(1)-S(1)-Cu(1) <sup>#3</sup>	107.69(7)
		As(4)-S(2)-As(1)	102.27(6)
		As(2)-S(3)-As(3)	102.08(6)
		As(4)-S(4)-As(2)	101.82(6)
		As(4)-S(4)-Cu(1)	95.32(6)
		As(2)-S(4)-Cu(1)	107.64(7)
Symmetriecodes: #1 $x+1, y, z$ #2 $-x+1, -y+1, -z$ #3 $x-1, y, z$			

**Tabelle A6.19.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{Se}_4)$ .

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{eq}$
Cu(1)	4e	0.1355(1)	0.2519(2)	0.2664(2)	0.047(1)
Br(1)	4e	0.0013(1)	0.5030(2)	0.1728(1)	0.045(1)
As(1)	4e	0.1116(1)	0.2065(1)	0.0134(1)	0.030(1)
As(2)	4e	0.1992(1)	0.5629(1)	0.0244(1)	0.030(1)
As(3)	4e	0.4148(1)	0.2058(2)	0.1412(1)	0.035(1)
As(4)	4e	0.4171(1)	0.2920(1)	0.4582(1)	0.034(1)
Se(1)	4e	0.2250(1)	0.0496(1)	0.1517(1)	0.032(1)
Se(2)	4e	0.2272(1)	0.4505(1)	0.4029(1)	0.032(1)
Se(3)	4e	0.3479(1)	0.5368(1)	0.1649(1)	0.035(1)
Se(4)	4e	0.6547(1)	0.4642(1)	0.0842(1)	0.031(1)

**Tabelle A6.20.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für (CuBr)(As<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>).

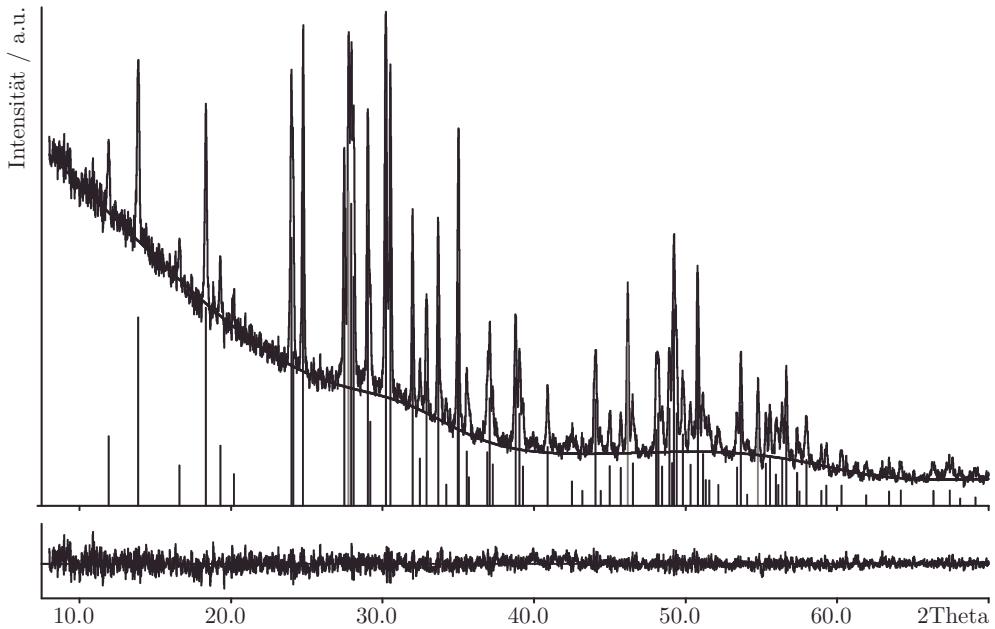
Atom	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>
Cu(1)	0.054(1)	0.053(1)	0.035(1)	-0.006(1)	0.006(1)	0.001(1)
Br(1)	0.050(1)	0.055(1)	0.031(1)	0.003(1)	0.007(1)	0.019(1)
As(1)	0.034(1)	0.028(1)	0.027(1)	-0.001(1)	0.003(1)	-0.003(1)
As(2)	0.034(1)	0.024(1)	0.030(1)	-0.001(1)	0.004(1)	0.001(1)
As(3)	0.036(1)	0.038(1)	0.031(1)	0.004(1)	-0.001(1)	0.005(1)
As(4)	0.037(1)	0.030(1)	0.035(1)	0.000(1)	0.009(1)	-0.005(1)
Se(1)	0.044(1)	0.027(1)	0.026(1)	0.003(1)	0.006(1)	0.002(1)
Se(2)	0.044(1)	0.026(1)	0.026(1)	0.001(1)	0.005(1)	0.000(1)
Se(3)	0.040(1)	0.035(1)	0.028(1)	-0.005(1)	0.002(1)	-0.004(1)
Se(4)	0.036(1)	0.029(1)	0.030(1)	0.004(1)	0.006(1)	-0.001(1)

**Tabelle A6.21.:** Interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für (CuBr)(As<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>).

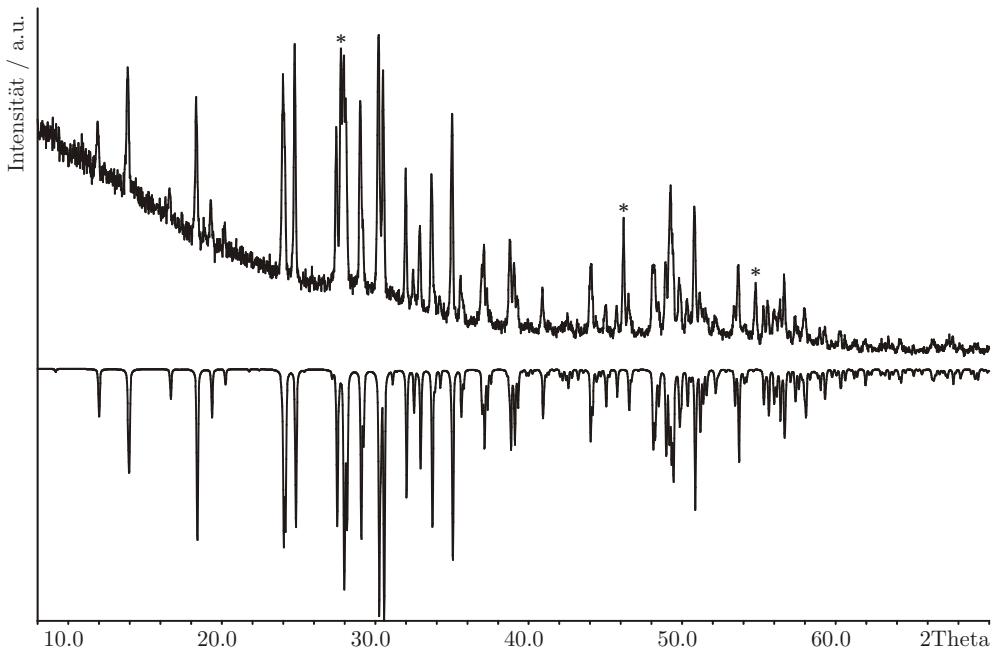
Cu(1)-Br(1)	2.504(2)	Cu(1)-Br(1)-Cu(1) <sup>#1</sup>	128.81(4)
Cu(1)-Br(1) <sup>#2</sup>	2.505(2)	Se(1)-Cu(1)-Se(2)	130.22(7)
Cu(1)-Se(1)	2.427(2)	Se(1)-Cu(1)-Br(1)	107.92(9)
Cu(1)-Se(2)	2.432(2)	Se(2)-Cu(1)-Br(1)	102.11(7)
As(1)-Se(1)	2.406(2)	Se(1)-Cu(1)-Br(1) <sup>#2</sup>	101.49(7)
As(1)-Se(2) <sup>#3</sup>	2.409(2)	Se(2)-Cu(1)-Br(1) <sup>#2</sup>	108.12(9)
As(1)-As(2)	2.568(1)	Br(1)-Cu(1)-Br(1) <sup>#2</sup>	104.77(5)
As(2)-Se(3)	2.411(2)	Se(1)-As(1)-Se(2) <sup>#3</sup>	92.72(4)
As(2)-Se(4) <sup>#4</sup>	2.415(2)	Se(1)-As(1)-As(2)	101.10(5)
As(3)-Se(3)	2.369(1)	Se(2) <sup>#3</sup> -As(1)-As(2)	101.21(5)
As(3)-Se(1)	2.423(1)	Se(3)-As(2)-Se(4) <sup>#4</sup>	92.25(5)
As(3)-As(4) <sup>#3</sup>	2.564(2)	Se(3)-As(2)-As(1)	101.81(5)
As(4)-Se(4) <sup>#5</sup>	2.374(1)	Se(4) <sup>#4</sup> -As(2)-As(1)	101.02(5)
As(4)-Se(2)	2.433(1)	Se(3)-As(3)-Se(1)	94.70(5)
		Se(3)-As(3)-As(4) <sup>#3</sup>	100.59(6)
		Se(1)-As(3)-As(4) <sup>#3</sup>	101.54(6)
		Se(4) <sup>#5</sup> -As(4)-Se(2)	93.39(5)
		Se(4) <sup>#5</sup> -As(4)-As(3) <sup>#6</sup>	101.64(5)
		Se(2)-As(4)-As(3) <sup>#6</sup>	100.31(5)
		As(1)-Se(1)-As(3)	98.47(5)
		As(1)-Se(1)-Cu(1)	93.59(5)
		As(3)-Se(1)-Cu(1)	105.42(6)
		As(1) <sup>#6</sup> -Se(2)-Cu(1)	93.13(5)
		As(1) <sup>#6</sup> -Se(2)-As(4)	98.73(5)
		Cu(1)-Se(2)-As(4)	106.11(6)
		As(3)-Se(3)-As(2)	98.94(5)
		As(4) <sup>#7</sup> -Se(4)-As(2) <sup>#4</sup>	98.98(5)

Symmetriecodes:

#1 -*x*, *y*+1/2, -*z*+1/2    #2 -*x*, *y*-1/2, -*z*+1/2    #3 *x*, -*y*+1/2, *z*-1/2#4 -*x*+1, -*y*+1, -*z*    #5 -*x*+1, *y*-1/2, -*z*+1/2    #6 *x*, -*y*+1/2, *z*+1/2#7 -*x*+1, *y*+1/2, -*z*+1/2



**Abbildung A6.7.:** Indizierung des Pulverdiffraktogramms von  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$ . Grau markierte Reflexe stammen von  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  und wurden in der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Anhand von 85 Reflexen, von denen 35 einzeln und 0 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in  $C2/c$  (Nr. 15) zu  $a = 13.111(4)$  Å,  $b = 14.727(3)$  Å,  $c = 7.392(2)$  Å,  $\beta = 103.89(3)^\circ$  und  $V = 1385.6(4)$  Å<sup>3</sup> bestimmt (FOM = 38.5).



**Abbildung A6.8.:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$  (positive Intensität) im Vergleich zu einem aus den Einkristalldaten theoretisch berechneten Diffraktogramm (negative Intensität). Mit „\*“ markierte Reflexe stammen von  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ .

**Tabelle A6.22.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für (CuBr)<sub>3</sub>(As<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>). (Splitatom-Modell)

Atom	Wyck.	sof.	x	y	z	$U_{eq}$
Cu(1)	8f	0.5	0.0291(2)	0.2756(1)	0.2955(2)	0.041(1)
Cu(2)	8f		0.3309(1)	0.0242(1)	0.1557(1)	0.039(1)
Br(1)	4e		0	0.4379(1)	$\frac{1}{4}$	0.045(1)
Br(2)	8f		0.2147(1)	0.0242(1)	0.3672(1)	0.032(1)
As(1)	8f		0.0194(1)	0.1107(1)	0.5902(1)	0.025(1)
As(2)	8f		0.4025(1)	0.1755(1)	0.1777(1)	0.023(1)
Se(1)	8f		0.1131(1)	0.2152(1)	0.0688(1)	0.024(1)
Se(2)	8f		0.3442(1)	0.2789(1)	0.3766(1)	0.026(1)

**Tabelle A6.23.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für (CuBr)<sub>3</sub>(As<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>). (Splitatom-Modell)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu(1)	0.062(2)	0.031(1)	0.040(1)	0.001(1)	0.030(1)	0.002(1)
Cu(2)	0.038(1)	0.042(1)	0.038(1)	-0.008(1)	0.011(1)	-0.010(1)
Br(1)	0.032(1)	0.022(1)	0.078(1)	0	0.008(1)	0
Br(2)	0.034(1)	0.037(1)	0.026(1)	0.004(1)	0.010(1)	0.005(1)
As(1)	0.028(1)	0.019(1)	0.029(1)	-0.006(1)	0.008(1)	-0.001(1)
As(2)	0.025(1)	0.019(1)	0.025(1)	-0.002(1)	0.006(1)	-0.003(1)
Se(1)	0.023(1)	0.028(1)	0.021(1)	0.001(1)	0.003(1)	0.002(1)
Se(2)	0.022(1)	0.030(1)	0.026(1)	-0.004(1)	0.009(1)	-0.003(1)

**Tabelle A6.24.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für (CuBr)<sub>3</sub>(As<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>). (anharmonisches Modell)

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{eq}$
Cu(1)	4e	0	0.2756(1)	$\frac{1}{4}$	0.086(1)
Cu(2)	8f	0.3309(1)	0.0242(1)	0.1557(1)	0.038(1)
Br(1)	4e	0	0.4379(1)	$\frac{1}{4}$	0.044(1)
Br(2)	8f	0.2147(1)	0.0241(1)	0.3672(1)	0.031(1)
As(1)	8f	0.0194(1)	0.1107(1)	0.5901(1)	0.025(1)
As(2)	8f	0.4025(1)	0.1755(1)	0.1776(1)	0.023(1)
Se(1)	8f	0.1131(1)	0.2152(1)	0.0688(1)	0.024(1)
Se(2)	8f	0.3442(1)	0.2789(1)	0.3766(1)	0.025(1)

**Tabelle A6.25a.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für (CuBr)<sub>3</sub>(As<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>). (anharmonisches Modell)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu(1)	0.149(2)	0.033(1)	0.111(2)	0	0.102(2)	0
Cu(2)	0.037(1)	0.041(1)	0.037(1)	-0.010(1)	0.011(1)	-0.008(1)
Br(1)	0.031(1)	0.021(1)	0.078(1)	0	0.008(1)	0
Br(2)	0.033(1)	0.037(1)	0.025(1)	0.005(1)	0.010(1)	0.004(1)
As(1)	0.027(1)	0.018(1)	0.028(1)	-0.001(1)	0.008(1)	-0.006(1)
As(2)	0.024(1)	0.018(1)	0.025(1)	-0.003(1)	0.006(1)	-0.002(1)
Se(1)	0.022(1)	0.027(1)	0.021(1)	0.002(1)	0.003(1)	0.001(1)
Se(2)	0.021(1)	0.030(1)	0.026(1)	-0.003(1)	0.009(1)	-0.004(1)

**Tabelle 6.25b.:** Anharmonische Auslenkungsparameter 3. Ordnung  $C_{ijk}$  (in Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) für Cu(1) in (CuBr)<sub>3</sub>(As<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>). (anharmonisches Modell)

Atom	$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{113}$	$C_{122}$	$C_{123}$
Cu(1)	0	0.0004(1)	0	0	0
	$C_{133}$	$C_{222}$	$C_{223}$	$C_{333}$	$C_{333}$
	0	0	0	0	0

**Tabelle A6.25c.:** Anharmonische Auslenkungsparameter 4. Ordnung  $D_{ijkl}$  (in Å<sup>2</sup> x 10<sup>4</sup>) für Cu(1) in (CuBr)<sub>3</sub>(As<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>). (anharmonisches Modell)

Atom	$D_{1111}$	$D_{1112}$	$D_{1113}$	$D_{1122}$	$D_{1123}$
Cu(1)	-0.029(1)	0	-0.045(1)	0	0
	$D_{1133}$	$D_{1222}$	$D_{1223}$	$D_{1233}$	$D_{1333}$
	-0.069(2)	0	-0.0004(1)	0	-0.111(3)
	$D_{2222}$	$D_{2223}$	$D_{2233}$	$D_{2333}$	$D_{3333}$
	0	0	0	0	-0.177(5)

**Tabelle A6.26.:** Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für  $(\text{CuBr})_3(\text{As}_4\text{Se}_4)$ . (Splitatom-Modell)

$\text{Cu}(1)\text{-Cu}(1)^{\#1}$	0.887(4)	$\text{Cu}(1)^{\#1}\text{-Cu}(1)\text{-Se}(1)$	85.7(2)	$\text{Cu}(2)^{\#7}\text{-Br}(2)\text{-Cu}(2)$	102.01(5)
$\text{Cu}(1)\text{-Br}(1)$	2.430(2)	$\text{Cu}(1)^{\#1}\text{-Cu}(1)\text{-Br}(1)$	79.48(4)	$\text{Se}(2)^{\#2}\text{-As}(1)\text{-Se}(1)^{\#1}$	92.84(3)
$\text{Cu}(1)\text{-Se}(1)$	2.387(2)	$\text{Se}(1)\text{-Cu}(1)\text{-Br}(1)$	110.68(7)	$\text{Se}(2)^{\#2}\text{-As}(1)\text{-As}(1)^{\#8}$	102.55(4)
$\text{Cu}(1)\text{-Se}(1)^{\#1}$	2.484(2)	$\text{Cu}(1)^{\#1}\text{-Cu}(1)\text{-Se}(1)^{\#1}$	73.4(2)	$\text{Se}(1)^{\#1}\text{-As}(1)\text{-As}(1)^{\#8}$	99.94(4)
$\text{Cu}(1)\text{-Se}(2)^{\#2}$	2.711(2)	$\text{Se}(1)\text{-Cu}(1)\text{-Se}(1)^{\#1}$	131.84(7)	$\text{Se}(2)\text{-As}(2)\text{-Se}(1)^{\#9}$	93.35(3)
$\text{Cu}(2)\text{-Br}(1)^{\#4}$	2.505(1)	$\text{Br}(1)\text{-Cu}(1)\text{-Se}(1)^{\#1}$	107.47(7)	$\text{Se}(2)\text{-As}(2)\text{-Cu}(2)$	117.26(4)
$\text{Cu}(2)\text{-Br}(2)$	2.431(1)	$\text{Cu}(1)^{\#1}\text{-Cu}(1)\text{-Se}(2)^{\#2}$	155.3(2)	$\text{Se}(1)^{\#9}\text{-As}(2)\text{-Cu}(2)$	127.46(4)
$\text{Cu}(2)\text{-Br}(2)^{\#3}$	2.412(1)	$\text{Se}(1)\text{-Cu}(1)\text{-Se}(2)^{\#2}$	103.31(7)	$\text{Se}(2)\text{-As}(2)\text{-As}(2)^{\#10}$	100.49(4)
$\text{Cu}(2)\text{-As}(2)$	2.408(1)	$\text{Br}(1)\text{-Cu}(1)\text{-Se}(2)^{\#2}$	117.20(6)	$\text{Se}(1)^{\#9}\text{-As}(2)\text{-As}(2)^{\#10}$	102.38(4)
$\text{As}(1)\text{-Se}(1)^{\#1}$	2.405(1)	$\text{Se}(1)^{\#1}\text{-Cu}(1)\text{-Se}(2)^{\#2}$	83.73(6)	$\text{Cu}(2)\text{-As}(2)\text{-As}(2)^{\#10}$	111.57(3)
$\text{As}(1)\text{-Se}(2)^{\#2}$	2.386(1)	$\text{As}(2)\text{-Cu}(2)\text{-Br}(2)^{\#3}$	119.07(4)	$\text{Cu}(1)\text{-Se}(1)\text{-As}(2)^{\#9}$	108.22(5)
$\text{As}(1)\text{-As}(1)^{\#8}$	2.534(1)	$\text{As}(2)\text{-Cu}(2)\text{-Br}(2)$	104.56(4)	$\text{Cu}(1)\text{-Se}(1)\text{-As}(1)^{\#1}$	100.43(5)
$\text{As}(2)\text{-Se}(1)^{\#9}$	2.403(1)	$\text{Br}(2)^{\#3}\text{-Cu}(2)\text{-Br}(2)$	102.01(4)	$\text{As}(2)^{\#9}\text{-Se}(1)\text{-As}(1)^{\#1}$	97.96(3)
$\text{As}(2)\text{-Se}(2)$	2.368(1)	$\text{As}(2)\text{-Cu}(2)\text{-Br}(1)^{\#4}$	98.39(4)	$\text{Cu}(1)\text{-Se}(1)\text{-Cu}(1)^{\#1}$	20.87(8)
$\text{As}(2)\text{-As}(2)^{\#10}$	2.523(1)	$\text{Br}(2)^{\#3}\text{-Cu}(2)\text{-Br}(1)^{\#4}$	115.18(4)	$\text{As}(2)^{\#9}\text{-Se}(1)\text{-Cu}(1)^{\#1}$	97.50(5)
		$\text{Br}(2)\text{-Cu}(2)\text{-Br}(1)^{\#4}$	118.07(4)	$\text{As}(1)^{\#1}\text{-Se}(1)\text{-Cu}(1)^{\#1}$	84.43(5)
		$\text{Cu}(1)^{\#1}\text{-Br}(1)\text{-Cu}(1)$	21.04(9)	$\text{As}(2)\text{-Se}(2)\text{-As}(1)^{\#2}$	99.00(3)
		$\text{Cu}(1)\text{-Br}(1)\text{-Cu}(2)^{\#5}$	111.19(5)	$\text{As}(2)\text{-Se}(2)\text{-Cu}(1)^{\#2}$	98.33(5)
		$\text{Cu}(1)\text{-Br}(1)\text{-Cu}(2)^{\#6}$	129.52(5)	$\text{As}(1)^{\#2}\text{-Se}(2)\text{-Cu}(1)^{\#2}$	80.01(5)
		$\text{Cu}(2)^{\#5}\text{-Br}(1)\text{-Cu}(2)^{\#6}$	119.02(5)		

Symmetriecodes:

#1  $-x, y, -z+1/2$    #2  $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$    #3  $x, -y, z-1/2$    #4  $x+1/2, y-1/2, z$    #5  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$   
#6  $x-1/2, y+1/2, z$    #7  $x, -y, z+1/2$    #8  $-x, y, -z+3/2$    #9  $-x+1/2, -y+1/2, -z$    #10  $-x+1, y, -z+1/2$

**Tabelle A6.27.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$ .

Atom	Wyck.	sof.	x	y	z	$U_{eq}$
I(1)	2a		0	0	0	0.053(1)
As(1)	8j		0.0696(1)	0.3342(1)	0.2090(1)	0.025(1)
Cu(1)	4i	0.5	0.0824(2)	0	0.2599(1)	0.028(1)
S(1)	8j		0.2898(1)	0.1841(1)	0.3358(1)	0.025(1)
S(2)	4i		0.2637(2)	0	0.6606(1)	0.026(1)

**Tabelle A6.28.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
I(1)	0.056(1)	0.064(1)	0.039(1)	0	0.007(1)	0
As(1)	0.021(1)	0.021(1)	0.034(1)	0.001(1)	0.006(1)	0.000(1)
Cu(1)	0.020(1)	0.020(1)	0.044(1)	0	0.008(1)	0
S(1)	0.018(1)	0.020(1)	0.038(1)	0.002(1)	0.008(1)	0.002(1)
S(2)	0.020(1)	0.018(1)	0.040(1)	0	0.005(1)	0

**Tabelle A6.29.:** Interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für  $(\text{CuI})(\text{As}_2\text{S}_3)_2$ 

I(1)-Cu(1)	2.550(1)	Cu(1) <sup>#1</sup> -I(1)-Cu(1)	180.0
As(1)-S(1)	2.275(1)	S(1)-As(1)-S(1) <sup>#2</sup>	92.64(3)
As(1)-S(1) <sup>#2</sup>	2.277(1)	S(1)-As(1)-S(2) <sup>#3</sup>	92.75(3)
As(1)-S(2) <sup>#3</sup>	2.278(1)	S(1) <sup>#2</sup> -As(1)-S(2) <sup>#3</sup>	92.21(3)
Cu(1)-S(1)	2.332(1)	S(1)-Cu(1)-S(1) <sup>#4</sup>	110.12(6)
Cu(1)-S(2) <sup>#5</sup>	2.345(2)	S(1)-Cu(1)-S(2) <sup>#5</sup>	110.03(4)
		S(1)-Cu(1)-I(1)	109.03(4)
		S(2) <sup>#5</sup> -Cu(1)-I(1)	108.56(5)
		As(1)-S(1)-As(1) <sup>#6</sup>	99.24(3)
		As(1)-S(1)-Cu(1)	99.09(4)
		As(1) <sup>#6</sup> -S(1)-Cu(1)	98.84(4)
		As(1) <sup>#3</sup> -S(2)-As(1) <sup>#7</sup>	98.14(5)
		As(1) <sup>#3</sup> -S(2)-Cu(1) <sup>#5</sup>	97.61(4)

Symmetriecodes:

#1  $-x, -y, -z$    #2  $x-1/2, -y+1/2, z$    #3  $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$ #4  $x, -y, z$    #5  $-x, -y, -z+1$    #6  $x+1/2, -y+1/2, z$ #7  $-x+1/2, y-1/2, -z+1$ **Tabelle A6.30.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für  $(\text{CuI})_2(\text{As}_2\text{Se}_3)_3$ .

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{eq}$
I(1)	8f	0	0.1836(1)	0.1515(3)	0.061(1)
I(2)	8f	0	0.4628(1)	0.2241(2)	0.034(1)
Se(1)	16g	0.3400(1)	0.3941(1)	0.618(2)	0.026(1)
Se(2)	16g	0.3251(1)	0.1663(1)	0.209(2)	0.024(1)
Se(3)	16g	0.3303(1)	0.2728(1)	0.713(2)	0.023(1)
Se(4)	16g	0.3287(1)	0.601(1)	0.621(2)	0.030(1)
Se(5)	8d	0.1755(1)	0	0	0.032(1)
As(1)	16g	0.1003(1)	0.508(1)	0.1296(2)	0.027(1)
As(2)	16g	0.1010(1)	0.3904(1)	0.1019(2)	0.025(1)
As(3)	16g	0.1042(1)	0.2795(1)	0.1057(2)	0.024(1)
Cu(1)	16g	0.1295(1)	0.1671(1)	0.1190(3)	0.032(1)

**Tabelle A6.31.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für (CuI)<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Atom	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>
I(1)	0.034(1)	0.073(1)	0.076(1)	0.005(1)	0	0
I(2)	0.041(1)	0.030(1)	0.032(1)	-0.001(1)	0	0
Se(1)	0.042(1)	0.016(1)	0.021(1)	-0.002(1)	-0.002(1)	0.000(1)
Se(2)	0.035(1)	0.016(1)	0.021(1)	0.001(1)	0.000(1)	0.001(1)
Se(3)	0.035(1)	0.016(1)	0.019(1)	0.000(1)	-0.001(1)	0.000(1)
Se(4)	0.041(1)	0.025(1)	0.024(1)	0.004(1)	-0.004(1)	-0.006(1)
Se(5)	0.040(1)	0.018(1)	0.038(1)	-0.010(1)	0	0
As(1)	0.038(1)	0.021(1)	0.022(1)	-0.002(1)	-0.001(1)	0.001(1)
As(2)	0.036(1)	0.020(1)	0.020(1)	0.000(1)	-0.001(1)	-0.001(1)
As(3)	0.032(1)	0.020(1)	0.021(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.001(1)
Cu(1)	0.051(1)	0.022(1)	0.024(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.000(1)

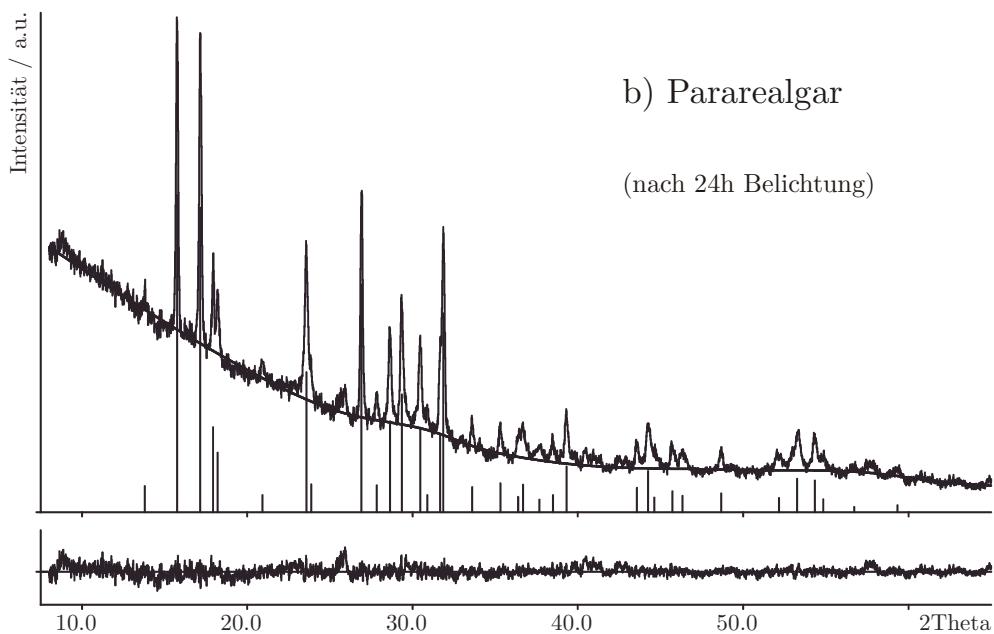
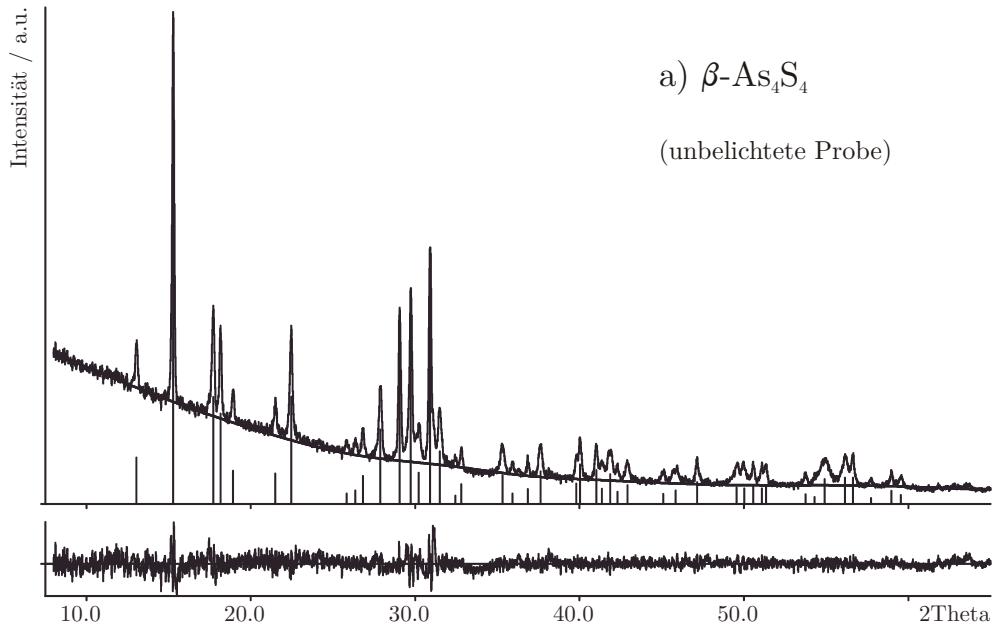
**Tabelle A6.32.:** Interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für (CuI)<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

I(1)-Cu(1)	2.672(2)	Cu(1) <sup>#1</sup> -I(1)-Cu(1)	154.9(1)
Cu(1)-Se(1) <sup>#2</sup>	2.395(2)	Cu(1) <sup>#2</sup> -Se(1)-As(1) <sup>#2</sup>	105.03(7)
Cu(1)-Se(2) <sup>#3</sup>	2.445(2)	Cu(1) <sup>#2</sup> -Se(1)-As(2) <sup>#3</sup>	104.30(7)
Cu(1)-Se(3) <sup>#2</sup>	2.452(2)	As(2) <sup>#3</sup> -Se(1)-As(1) <sup>#2</sup>	102.88(7)
Se(1)-As(1) <sup>#2</sup>	2.486(2)	As(3) <sup>#2</sup> -Se(2)-Cu(1) <sup>#3</sup>	94.45(7)
Se(1)-As(2) <sup>#3</sup>	2.432(2)	As(3) <sup>#2</sup> -Se(2)-As(2) <sup>#2</sup>	95.68(6)
Se(2)-As(2) <sup>#2</sup>	2.510(2)	Cu(1) <sup>#3</sup> -Se(2)-As(2) <sup>#2</sup>	94.15(7)
Se(2)-As(3) <sup>#2</sup>	2.419(2)	As(3) <sup>#3</sup> -Se(3)-As(3) <sup>#2</sup>	98.81(7)
Se(3)-As(3) <sup>#3</sup>	2.435(2)	As(3) <sup>#3</sup> -Se(3)-Cu(1) <sup>#2</sup>	99.01(7)
Se(3)-As(3) <sup>#2</sup>	2.437(2)	As(3) <sup>#2</sup> -Se(3)-Cu(1) <sup>#2</sup>	99.67(7)
Se(4)-As(1) <sup>#3</sup>	2.430(2)	As(2) <sup>#2</sup> -Se(4)-As(1) <sup>#3</sup>	94.72(7)
Se(4)-As(2) <sup>#2</sup>	2.392(2)	As(1) <sup>#4</sup> -Se(5)-As(1)	101.8(1)
Se(5)-As(1)	2.400(2)	Se(5)-As(1)-Se(4) <sup>#3</sup>	89.33(6)
		Se(5)-As(1)-Se(1) <sup>#2</sup>	92.20(6)
		Se(4) <sup>#3</sup> -As(1)-Se(1) <sup>#2</sup>	90.68(7)
		Se(4) <sup>#2</sup> -As(2)-Se(1) <sup>#3</sup>	93.02(7)
		Se(4) <sup>#2</sup> -As(2)-Se(2) <sup>#2</sup>	91.31(7)
		Se(1) <sup>#3</sup> -As(2)-Se(2) <sup>#2</sup>	90.90(6)
		Se(2) <sup>#2</sup> -As(3)-Se(3) <sup>#3</sup>	91.35(6)
		Se(2) <sup>#2</sup> -As(3)-Se(3) <sup>#2</sup>	92.99(6)
		Se(3) <sup>#3</sup> -As(3)-Se(3) <sup>#2</sup>	91.43(6)
		Se(1) <sup>#2</sup> -Cu(1)-Se(2) <sup>#3</sup>	109.65(8)
		Se(1) <sup>#2</sup> -Cu(1)-Se(3) <sup>#2</sup>	111.29(8)
		Se(2) <sup>#3</sup> -Cu(1)-Se(3) <sup>#2</sup>	109.83(8)
		Se(1) <sup>#2</sup> -Cu(1)-I(1)	117.22(9)
		Se(2) <sup>#3</sup> -Cu(1)-I(1)	107.20(8)
		Se(3) <sup>#2</sup> -Cu(1)-I(1)	101.23(8)

Symmetriecodes:

#1 -*x*, *y*, *z*   #2 -*x*+1/2, -*y*+1/2, -*z*   #3 -*x*+1/2, *y*, -*z*+1/2   #4 *x*, -*y*, -*z*

## A7 Anhang zu Kapitel 7



**Abbildung A7.1.:** Indizierung der Pulverdiffraktogramme von a)  $\beta$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (unbelichtete Probe) und b) Pararealgar (nach 24-stündiger Belichtung). Zu a) Anhand von 46 Reflexen, von denen 39 einzeln und 0 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in  $C2/c$  (Nr. 15) zu  $a = 9.974(3)$  Å,  $b = 9.354(3)$  Å,  $c = 8.965(3)$  Å,  $\beta = 102.52(2)^\circ$  und  $V = 816.5(5)$  Å<sup>3</sup> bestimmt (FOM = 43.1). Zu b) Anhand von 35 Reflexen, von denen 19 einzeln und 0 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in  $P2_1/c$  (Nr. 14) zu  $a = 9.930(5)$  Å,  $b = 9.716(5)$  Å,  $c = 8.542(6)$  Å,  $\beta = 97.19(6)^\circ$  und  $V = 817.7(6)$  Å<sup>3</sup> bestimmt (FOM = 8.3).

**Tabelle A7.1.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ . (Belichtungsdauer 0h)

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{eq}$
As(1)	8f	0.0005(1)	0.2054(1)	0.4448(1)	0.043(1)
As(2)	8f	0.1598(1)	0.4009(1)	0.3746(1)	0.043(1)
S(1)	8f	0.2023(2)	0.3033(2)	0.1610(2)	0.049(1)
S(2)	4e	0	0.0546(2)	1/4	0.048(1)
S(3)	4e	0	0.5519(2)	1/4	0.052(1)

**Tabelle A7.2.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ . (Belichtungsdauer 0h)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
As(1)	0.047(1)	0.048(1)	0.033(1)	0.008(1)	0.008(1)	0.007(1)
As(2)	0.034(1)	0.045(1)	0.043(1)	-0.008(1)	-0.003(1)	0(1)
S(1)	0.037(1)	0.063(1)	0.049(1)	-0.008(1)	0.014(1)	-0.006(1)
S(2)	0.059(1)	0.034(1)	0.050(1)	0	0.007(1)	0
S(3)	0.049(1)	0.033(1)	0.068(1)	0	-0.003(1)	0

**Tabelle A7.3.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für  $\beta\text{-As}_4\text{S}_{4+x}$ . (Belichtungsdauer 4h)

Atom	Wyck.	sof.	x	y	z	$U_{eq}$
As(1A)	8f	0.827(2)	-0.0006(1)	0.2066(1)	0.4434(1)	0.061(1)
As(1B)	8f	0.173(2)	-0.048(1)	0.165(1)	0.395(2)	0.162(5)
As(2A)	8f	0.827(2)	0.1598(1)	0.4013(1)	0.3730(1)	0.063(1)
As(2B)	8f	0.173(2)	0.121(1)	0.456(1)	0.333(1)	0.130(4)
S(1)	8f		0.2035(2)	0.3051(3)	0.1627(3)	0.079(1)
S(2)	4e		0	0.0574(3)	1/4	0.079(1)
S(3)	4e	0.827(2)	0	0.5519(3)	1/4	0.074(1)
S(4)	8f	0.173(2)	0.090(3)	0.311(2)	0.501(2)	0.157(9)

**Tabelle A7.4.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für  $\beta\text{-As}_4\text{S}_{4+x}$ . (Belichtungsdauer 4h)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
As(1A)	0.066(1)	0.066(1)	0.051(1)	0.009(1)	0.013(1)	0.010(1)
As(1B)	0.143(8)	0.100(5)	0.25(1)	0.071(6)	0.048(8)	0.018(5)
As(2A)	0.052(1)	0.060(1)	0.073(1)	-0.013(1)	0.002(1)	0.002(1)
As(2B)	0.148(8)	0.121(6)	0.122(6)	-0.054(5)	0.031(6)	-0.026(5)
S(1)	0.062(1)	0.095(1)	0.085(1)	-0.011(1)	0.027(1)	-0.006(1)
S(2)	0.095(2)	0.055(1)	0.088(2)	0	0.020(2)	0
S(3)	0.062(2)	0.048(2)	0.108(3)	0	0.005(2)	0
S(4)	0.25(2)	0.14(1)	0.068(9)	0.000(9)	0.01(1)	0.012(1)

**Tabelle A7.5.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für Pararealgar. (Belichtungsdauer 24h)

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{eq}$
As(1)	4e	0.1800(2)	0.1367(2)	0.4558(2)	0.074(1)
As(2)	4e	0.4180(2)	0.0426(2)	0.1756(2)	0.076(1)
As(3)	4e	0.3545(2)	-0.1560(2)	0.3363(2)	0.079(1)
As(4)	4e	0.1314(2)	-0.1379(2)	0.1552(3)	0.091(1)
S(1)	4e	0.3358(5)	0.2184(4)	0.3077(6)	0.076(1)
S(2)	4e	0.0293(5)	0.0273(6)	0.2805(7)	0.087(2)
S(3)	4e	0.3010(5)	-0.0503(5)	0.5487(6)	0.079(1)
S(4)	4e	0.2479(6)	-0.0222(6)	-0.0094(7)	0.091(2)

**Tabelle A7.6.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für Pararealgar. (Belichtungsdauer 24h)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
As(1)	0.059(1)	0.083(1)	0.080(1)	-0.012(1)	0.004(1)	0.011(1)
As(2)	0.065(1)	0.084(1)	0.081(1)	-0.01(1)	0.017(1)	-0.007(1)
As(3)	0.074(1)	0.068(1)	0.096(1)	0.007(1)	0.017(1)	0.012(1)
As(4)	0.081(2)	0.098(2)	0.096(2)	-0.024(1)	0.013(1)	-0.012(1)
S(1)	0.077(3)	0.068(3)	0.084(3)	0.000(2)	0.008(3)	-0.006(2)
S(2)	0.049(3)	0.114(4)	0.096(4)	-0.021(3)	-0.001(3)	0.002(2)
S(3)	0.073(3)	0.087(3)	0.078(3)	0.006(3)	0.007(3)	0.006(2)
S(4)	0.083(4)	0.103(4)	0.086(3)	-0.004(3)	0.003(3)	-0.008(3)

**Tabelle A7.7.:** Gitterparameter von  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$  nach unterschiedlicher Belichtungsdauer.

Probe	Belichtung / h	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\beta / {}^\circ$	$V / \text{\AA}^3$
Pulver	0	6.957(1)	12.584(1)	11.041(1)	90.43(1)	966.5(1)
	4	6.939(1)	12.732(1)	11.075(1)	90.73(1)	978.3(1)
	8	6.944(1)	12.787(1)	11.085(1)	90.72(1)	984.1(1)
	12	6.946(1)	12.787(1)	11.084(1)	90.68(1)	984.4(1)
	16	6.945(1)	12.785(1)	11.080(1)	90.68(1)	983.9(1)
	20	6.943(1)	12.780(1)	11.078(1)	90.69(1)	982.9(1)
	24	6.950(1)	12.776(1)	11.083(1)	90.68(1)	984.0(1)
	48	6.947(1)	12.772(1)	11.077(1)	90.68(1)	982.8(1)
	72	6.953(1)	12.779(1)	11.079(1)	90.68(1)	984.2(1)
Einkristall	0	6.956(1)	12.591(1)	11.043(1)	90.46(1)	967.1(1)
	4	6.945(1)	12.665(1)	11.061(1)	90.74(1)	972.8(1)
	48	6.962(1)	12.775(1)	11.076(1)	90.47(1)	985.1(1)

**Tabelle A7.8.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für (un-)belichtetes  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$ . Zeile 1 = unbelichtet, Zeile 2 = 4h belichtet, Zeile 3 = 48h belichtet.

Atom	<i>Wyck.</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
Cu(1)	4e	0.9854(2)	0.4450(1)	0.1586(1)	0.050(1)
		0.9886(3)	0.4450(2)	0.1571(2)	0.059(1)
		0.9905(5)	0.4446(4)	0.1525(3)	0.082(1)
Br(1)	4e	0.1395(1)	0.6036(1)	0.541(1)	0.036(1)
		0.1390(2)	0.6039(1)	0.541(1)	0.048(1)
		0.1437(4)	0.6019(2)	0.536(2)	0.076(1)
As(1)	4e	0.3133(1)	0.3667(1)	0.4089(1)	0.032(1)
		0.3172(2)	0.3668(1)	0.4089(1)	0.041(1)
		0.3157(4)	0.3666(2)	0.4076(2)	0.069(1)
As(2)	4e	0.6643(1)	0.3138(1)	0.3802(1)	0.033(1)
		0.6686(2)	0.3148(1)	0.3802(1)	0.042(1)
		0.6709(4)	0.3154(2)	0.3790(2)	0.074(1)
As(3)	4e	0.4463(1)	0.3630(1)	0.1022(1)	0.032(1)
		0.4484(2)	0.3623(1)	0.1027(1)	0.040(1)
		0.4501(4)	0.3582(2)	0.1037(2)	0.065(1)
As(4)	4e	0.5382(1)	0.5391(1)	0.2069(1)	0.031(1)
		0.5392(2)	0.5381(1)	0.2062(1)	0.039(1)
		0.5363(4)	0.5334(2)	0.2048(2)	0.064(1)
S(1)	4e	0.2013(3)	0.3168(1)	0.2228(2)	0.032(1)
		0.2029(4)	0.3168(2)	0.2233(2)	0.040(1)
		0.2020(7)	0.3170(4)	0.2232(4)	0.064(1)
S(2)	4e	0.3288(3)	0.5393(1)	0.3599(2)	0.032(1)
		0.3318(4)	0.5374(2)	0.3603(2)	0.040(1)
		0.3298(8)	0.5356(4)	0.3591(4)	0.068(1)
S(3)	4e	0.6498(3)	0.2493(2)	0.1927(2)	0.035(1)
		0.6516(4)	0.2494(2)	0.1939(3)	0.045(1)
		0.6508(9)	0.2471(5)	0.1960(5)	0.073(1)
S(4)	4e	0.7825(3)	0.4749(1)	0.3201(2)	0.032(1)
		0.7859(4)	0.4746(2)	0.3187(2)	0.041(1)
		0.7855(8)	0.4736(4)	0.3135(5)	0.065(1)

**Tabelle A7.9.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für (un-)belichtetes  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$ . Zeile 1 = unbelichtet, Zeile 2 = 4h belichtet, Zeile 3 = 48h belichtet.

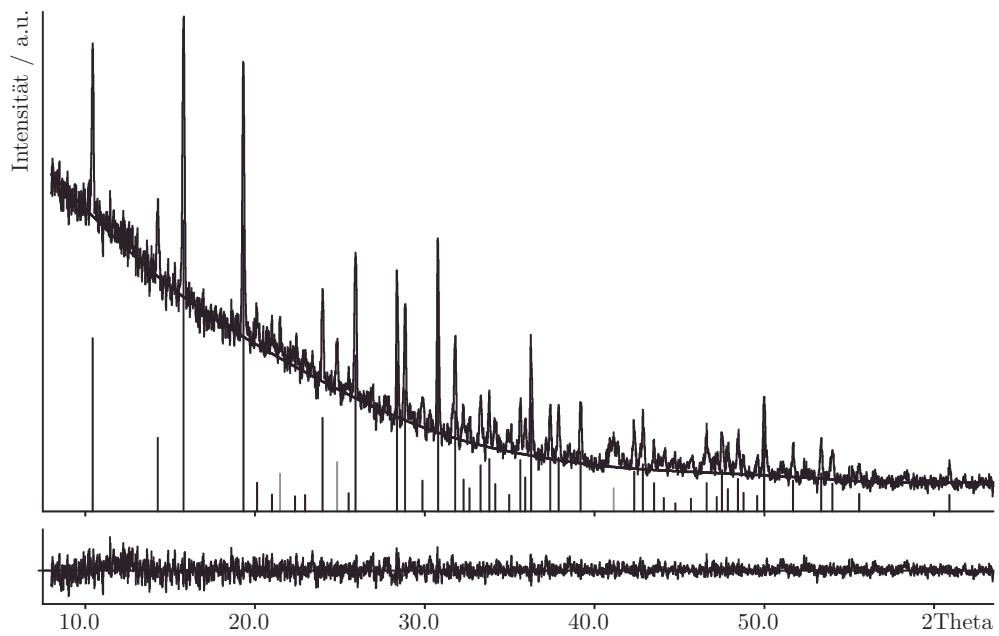
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu(1)	0.043(1)	0.059(1)	0.047(1)	0.010(1)	0.008(1)	0.010(1)
	0.053(1)	0.073(1)	0.050(1)	0.006(1)	0.004(1)	0.009(1)
	0.085(2)	0.091(3)	0.069(2)	0.004(2)	0.007(2)	0.008(2)
Br(1)	0.041(1)	0.033(1)	0.035(1)	0.001(1)	0.000(1)	-0.005(1)
	0.057(1)	0.050(1)	0.036(1)	0.002(1)	-0.004(1)	-0.010(1)
	0.097(2)	0.075(2)	0.055(1)	0.000(1)	0.001(1)	-0.017(1)
As(1)	0.036(1)	0.030(1)	0.030(1)	0.002(1)	0.009(1)	0.000(1)
	0.050(1)	0.043(1)	0.030(1)	0.002(1)	0.009(1)	0.001(1)
	0.099(2)	0.061(1)	0.049(1)	0.003(1)	0.0021(1)	0.005(1)
As(2)	0.035(1)	0.030(1)	0.033(1)	0.003(1)	-0.001(1)	0.005(1)
	0.048(1)	0.045(1)	0.034(1)	0.005(1)	-0.003(1)	0.007(1)
	0.101(2)	0.065(2)	0.055(1)	0.005(1)	0.002(1)	0.015(1)
As(3)	0.035(1)	0.035(1)	0.026(1)	-0.001(1)	0.001(1)	-0.001(1)
	0.047(1)	0.048(1)	0.026(1)	-0.001(1)	-0.001(1)	-0.002(1)
	0.086(2)	0.068(2)	0.042(1)	-0.004(1)	0.008(1)	-0.004(1)
As(4)	0.035(1)	0.027(1)	0.031(1)	0.004(1)	0.003(1)	-0.002(1)
	0.047(1)	0.040(1)	0.030(1)	0.005(1)	-0.002(1)	-0.004(1)
	0.085(1)	0.056(1)	0.050(1)	0.005(1)	0.000(1)	-0.005(1)
S(1)	0.030(1)	0.030(1)	0.035(1)	0.000(1)	0.000(1)	-0.003(1)
	0.041(1)	0.043(1)	0.037(1)	0.001(1)	-0.002(1)	-0.002(1)
	0.074(3)	0.058(3)	0.061(2)	-0.001(2)	0.005(2)	-0.003(2)
S(2)	0.034(1)	0.027(1)	0.033(1)	-0.001(1)	0.005(1)	0.004(1)
	0.046(1)	0.040(1)	0.035(1)	-0.003(1)	0.002(1)	0.004(1)
	0.091(3)	0.055(3)	0.057(2)	-0.006(2)	0.007(2)	0.007(2)
S(3)	0.036(1)	0.031(1)	0.039(1)	-0.005(1)	0.008(1)	0.005(1)
	0.048(1)	0.044(1)	0.043(1)	-0.006(1)	0.005(1)	0.006(1)
	0.087(3)	0.059(3)	0.071(3)	-0.008(2)	0.016(2)	0.005(2)
S(4)	0.028(1)	0.034(1)	0.034(1)	0.000(1)	0.000(1)	-0.003(1)
	0.039(1)	0.045(1)	0.037(1)	-0.003(1)	-0.002(1)	-0.003(1)
	0.072(3)	0.061(3)	0.061(2)	-0.008(2)	0.002(2)	-0.001(2)

**Tabelle A7.10.:** Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) für (un-)belichtetes  $(\text{CuBr})(\text{As}_4\text{S}_4)$ .

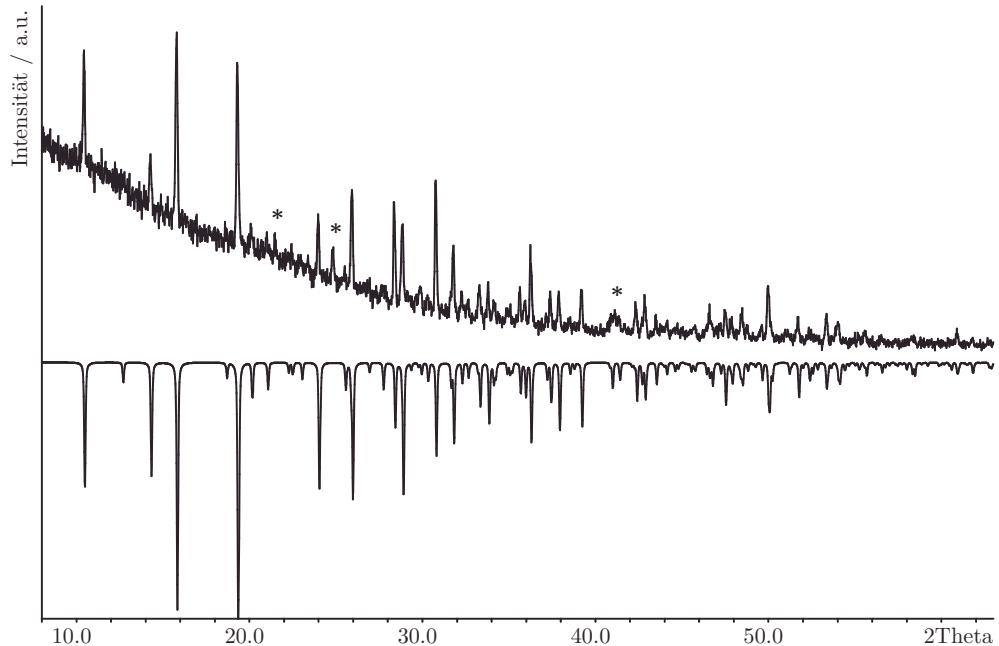
Bindung	0h	4h	48h	Winkel	0h	4h	48h
$\text{Cu}(1)\text{-S}(1)^{\#1}$	2.312(2)	2.315(4)	2.328(7)	$\text{S}(1)^{\#1}\text{-Cu}(1)\text{-S}(4)$	106.00(9)	105.3(1)	104.1(2)
$\text{Cu}(1)\text{-S}(4)$	2.314(2)	2.320(3)	2.323(6)	$\text{S}(1)^{\#1}\text{-Cu}(1)\text{-Br}(1)^{\#1}$	114.32(8)	115.5(1)	115.7(2)
$\text{Cu}(1)\text{-Br}(1)^{\#1}$	2.547(2)	2.544(3)	2.529(5)	$\text{S}(4)\text{-Cu}(1)\text{-Br}(1)^{\#1}$	118.92(8)	118.3(1)	118.1(2)
$\text{Cu}(1)\text{-Br}(1)^{\#2}$	2.571(2)	2.564(3)	2.530(4)	$\text{S}(1)^{\#1}\text{-Cu}(1)\text{-Br}(1)^{\#2}$	109.13(8)	109.4(1)	111.5(2)
$\text{Br}(1)\text{-Cu}(1)^{\#3}$	2.547(2)	2.544(3)	2.529(5)	$\text{S}(4)\text{-Cu}(1)\text{-Br}(1)^{\#2}$	122.59(9)	122.4(1)	120.4(2)
$\text{Br}(1)\text{-Cu}(1)^{\#2}$	2.571(2)	2.564(3)	2.530(4)	$\text{Br}(1)^{\#1}\text{-Cu}(1)\text{-Br}(1)^{\#2}$	85.00(5)	85.54(8)	87.1(1)
$\text{As}(1)\text{-S}(2)$	2.242(2)	2.229(3)	2.226(6)	$\text{Cu}(1)^{\#3}\text{-Br}(1)\text{-Cu}(1)^{\#2}$	95.00(5)	94.46(8)	92.9(1)
$\text{As}(1)\text{-S}(1)$	2.280(2)	2.281(3)	2.275(5)	$\text{S}(2)\text{-As}(1)\text{-S}(1)$	93.83(8)	93.9(1)	93.9(2)
$\text{As}(1)\text{-As}(2)$	2.553(1)	2.551(2)	2.580(4)	$\text{S}(2)\text{-As}(1)\text{-As}(2)$	100.08(6)	100.0(1)	99.9(2)
$\text{As}(2)\text{-S}(3)$	2.225(2)	2.223(3)	2.211(6)	$\text{S}(1)\text{-As}(1)\text{-As}(2)$	97.85(6)	97.98(9)	98.4(2)
$\text{As}(2)\text{-S}(4)$	2.289(2)	2.288(3)	2.292(6)	$\text{S}(3)\text{-As}(2)\text{-S}(4)$	93.85(8)	94.00(1)	94.5(2)
$\text{As}(3)\text{-S}(3)$	2.242(2)	2.239(3)	2.234(7)	$\text{S}(3)\text{-As}(2)\text{-As}(1)$	100.04(7)	99.90(1)	99.2(2)
$\text{As}(3)\text{-S}(1)$	2.248(2)	2.253(3)	2.247(6)	$\text{S}(4)\text{-As}(2)\text{-As}(1)$	98.69(6)	98.83(9)	98.7(2)
$\text{As}(3)\text{-As}(4)$	2.579(1)	2.579(2)	2.571(3)	$\text{S}(3)\text{-As}(3)\text{-S}(1)$	92.86(8)	92.7(1)	93.6(2)
$\text{As}(4)\text{-S}(2)$	2.240(2)	2.246(3)	2.242(6)	$\text{S}(3)\text{-As}(3)\text{-As}(4)$	101.29(7)	101.67(9)	102.2(2)
$\text{As}(4)\text{-S}(4)$	2.252(2)	2.253(3)	2.238(6)	$\text{S}(1)\text{-As}(3)\text{-As}(4)$	98.23(6)	98.07(9)	97.2(2)
$\text{S}(1)\text{-Cu}(1)^{\#3}$	2.312(2)	2.315(4)	2.328(7)	$\text{S}(2)\text{-As}(4)\text{-S}(4)$	94.24(8)	94.0(1)	95.4(2)
				$\text{S}(2)\text{-As}(4)\text{-As}(3)$	100.30(6)	100.25(9)	101.2(2)
				$\text{S}(4)\text{-As}(4)\text{-As}(3)$	97.07(6)	96.71(9)	96.6(2)
				$\text{As}(3)\text{-S}(1)\text{-As}(1)$	101.97(9)	101.8(1)	101.6(2)
				$\text{As}(3)\text{-S}(1)\text{-Cu}(1)^{\#3}$	97.54(8)	97.0(1)	97.2(2)
				$\text{As}(1)\text{-S}(1)\text{-Cu}(1)^{\#3}$	107.48(9)	107.8(1)	108.7(2)
				$\text{As}(4)\text{-S}(2)\text{-As}(1)$	102.34(7)	102.6(1)	101.6(2)
				$\text{As}(2)\text{-S}(3)\text{-As}(3)$	101.86(8)	101.9(1)	101.7(2)
				$\text{As}(4)\text{-S}(4)\text{-As}(2)$	101.99(8)	102.1(1)	101.6(2)
				$\text{As}(4)\text{-S}(4)\text{-Cu}(1)$	95.33(8)	95.6(1)	96.9(2)
				$\text{As}(2)\text{-S}(4)\text{-Cu}(1)$	107.62(9)	107.9(1)	108.7(2)

Symmetriecodes: #1  $x+1, y, z$  #2  $-x+1, -y+1, -z$  #3  $x-1, y, z$

## A8 Anhang zu Kapitel 8



**Abbildung A8.1.:** Indizierung des Pulverdiffraktogramms von  $(\text{HgI})_2(\text{P}_2\text{S}_6)$ . Grau markierte Reflexe stammen von rotem  $\text{HgI}_2$  und wurden in der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Anhand von 56 Reflexen, von denen 28 einzeln und 0 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in  $P2_1/c$  (Nr. 14) zu  $a = 8.431(4)$  Å,  $b = 12.341(9)$  Å,  $c = 6.277(4)$  Å,  $\beta = 92.40(4)^\circ$  und  $V = 652.5(9)$  Å<sup>3</sup> bestimmt (FOM = 29.7).



**Abbildung A8.2.:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $(\text{HgI})_2(\text{P}_2\text{S}_6)$  (positive Intensität) im Vergleich zu einem aus den Einkristalldaten theoretisch berechneten Diffraktogramm (negative Intensität). Mit „\*“ markierte Reflexe entsprechen den stärksten Reflexen im Diffraktogramm von rotem  $\text{HgI}_2$ .

**Tabelle A8.1.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für (HgI)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>.

Atom	Wyck.	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Hg(1)	4e	0.3161(1)	0.4328(1)	0.1144(1)	0.052(1)
I(1)	4e	0.6202(1)	0.3515(1)	0.0045(1)	0.038(1)
S(1)	4e	0.0773(2)	0.1301(1)	0.3957(3)	0.033(1)
S(2)	4e	0.0791(2)	0.6041(1)	0.5917(3)	0.032(1)
S(3)	4e	0.3295(2)	0.1086(2)	0.0053(3)	0.036(1)
P(1)	4e	0.1184(2)	0.0664(1)	0.1100(3)	0.027(1)

**Tabelle A8.2.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für (HgI)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Hg(1)	0.040(1)	0.077(1)	0.038(1)	0.011(1)	0.000(1)	-0.012(1)
I(1)	0.032(1)	0.035(1)	0.045(1)	-0.001(1)	-0.001(1)	0.004(1)
S(1)	0.031(1)	0.038(1)	0.030(1)	-0.006(1)	0.001(1)	0.004(1)
S(2)	0.031(1)	0.028(1)	0.037(1)	0.001(1)	-0.007(1)	-0.002(1)
S(3)	0.028(1)	0.050(1)	0.029(1)	-0.002(1)	0.001(1)	-0.009(1)
P(1)	0.025(1)	0.027(1)	0.028(1)	-0.002(1)	-0.002(1)	-0.001(1)

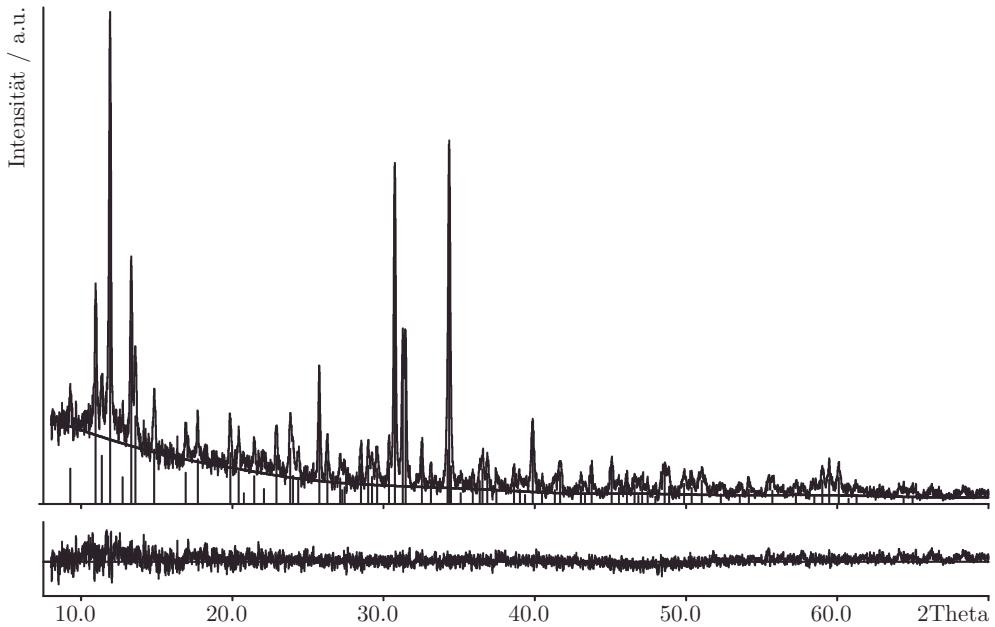
**Tabelle A8.3.:** Interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für (HgI)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>.

Hg(1)-S(3) <sup>#1</sup>	2.504(2)	S(3) <sup>#1</sup> -Hg(1)-S(1) <sup>#2</sup>	118.35(6)
Hg(1)-S(1) <sup>#2</sup>	2.512(2)	S(3) <sup>#1</sup> -Hg(1)-I(1) <sup>#3</sup>	116.74(5)
Hg(1)-I(1) <sup>#3</sup>	2.823(2)	S(1) <sup>#2</sup> -Hg(1)-I(1) <sup>#3</sup>	107.67(4)
Hg(1)-I(1)	2.863(1)	S(3) <sup>#1</sup> -Hg(1)-I(1)	99.25(5)
P(1)-S(1)	2.001(3)	S(1) <sup>#2</sup> -Hg(1)-I(1)	117.75(5)
P(1) <sup>#4</sup> -S(2)	2.101(2)	I(1) <sup>#3</sup> -Hg(1)-I(1)	94.84(3)
P(1) <sup>#1</sup> -S(2)	2.133(3)	Hg(1) <sup>#3</sup> -I(1)-Hg(1)	85.16(3)
P(1)-S(3)	1.992(2)	P(1)-S(1)-Hg(1) <sup>#1</sup>	101.74(9)
		P(1) <sup>#4</sup> -S(2)-P(1) <sup>#1</sup>	86.07(8)
		P(1)-S(3)-Hg(1) <sup>#2</sup>	105.43(9)
		S(3)-P(1)-S(1)	112.58(11)
		S(3)-P(1)-S(2) <sup>#5</sup>	116.08(11)
		S(1)-P(1)-S(2) <sup>#5</sup>	106.88(10)
		S(3)-P(1)-S(2) <sup>#2</sup>	112.25(10)
		S(1)-P(1)-S(2) <sup>#2</sup>	113.79(11)
		S(2) <sup>#5</sup> -P(1)-S(2) <sup>#2</sup>	93.93(8)

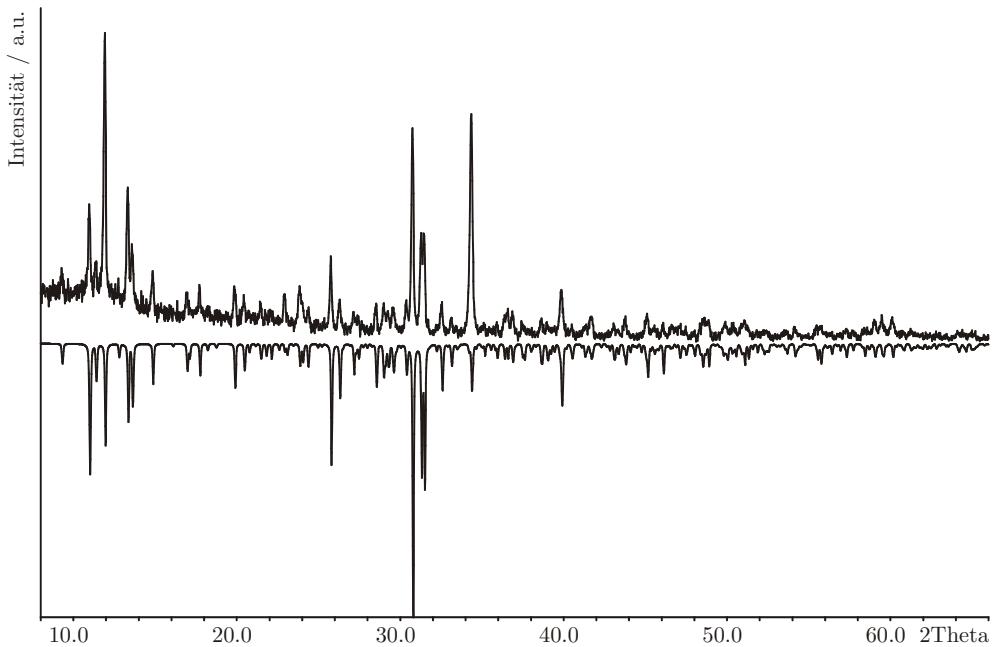
Symmetriecodes:

#1 x, -y+1/2, z+1/2    #2 x, -y+1/2, z-1/2    #3 -x+1, -y+1, -z  
#4 -x, y+1/2, -z+1/2    #5 -x, y-1/2, -z+1/2

## A9 Anhang zu Kapitel 9



**Abbildung A9.1.:** Indizierung des Pulverdiffraktogramms von  $(\text{AuI})_3(\text{catena-P}_4\text{Se}_5)$ . Anhand von 89 Reflexen, von denen 46 einzeln und 0 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in  $P2_1/n$  (Nr. 14) zu  $a = 9.476(2)$  Å,  $b = 13.530(2)$  Å,  $c = 13.290(2)$  Å,  $\beta = 94.97(2)^\circ$  und  $V = 1697.5(4)$  Å<sup>3</sup> bestimmt (FOM = 45.2).



**Abbildung A9.2.:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $(\text{AuI})_3(\text{catena-P}_4\text{Se}_5)$  (positive Intensität) im Vergleich zu einem aus den Einkristalldaten theoretisch berechneten Diffraktogramm (negative Intensität).

**Tabelle A9.1.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für (AuI)<sub>3</sub>(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>).

Atom	Wyck.	sof	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Au(1)	4e	1	0.8712(1)	0.2979(1)	0.3708(1)	0.040(1)
Au(2)	4e	1	0.8064(1)	0.1145(1)	0.2527(1)	0.046(1)
Au(3)	4e	0.947(2)	0.6202(1)	0.4297(1)	0.3581(1)	0.040(1)
Au(4)	4e	0.053(2)	0.0313(9)	0.1458(8)	0.0761(7)	0.043(3)
I(1)	4e	1	0.9133(1)	0.3780(1)	0.1988(1)	0.042(1)
I(2)	4e	1	0.0713(1)	0.0819(1)	0.3197(1)	0.043(1)
I(3)	4e	1	0.7964(1)	0.0691(1)	0.0174(1)	0.050(1)
P(1)	4e	1	0.3469(4)	0.2807(2)	0.0187(2)	0.035(1)
P(2)	4e	1	0.2395(4)	0.1983(3)	0.1346(2)	0.037(1)
P(3)	4e	1	0.5217(3)	0.3147(2)	0.2489(2)	0.032(1)
P(4)	4e	1	0.5770(3)	0.1567(2)	0.2684(2)	0.033(1)
Se(1)	4e	1	0.5613(1)	0.3328(1)	0.0831(1)	0.037(1)
Se(2)	4e	1	0.4113(2)	0.0804(1)	0.1627(1)	0.041(1)
Se(3)	4e	1	0.2894(1)	0.3090(1)	0.2608(1)	0.039(1)
Se(4)	4e	1	0.5112(1)	0.1459(1)	0.4289(1)	0.041(1)
Se(5)	4e	1	0.2187(2)	0.4230(1)	0.0053(1)	0.040(1)

**Tabelle A9.2.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für (AuI)<sub>3</sub>(*catena*-P<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>).

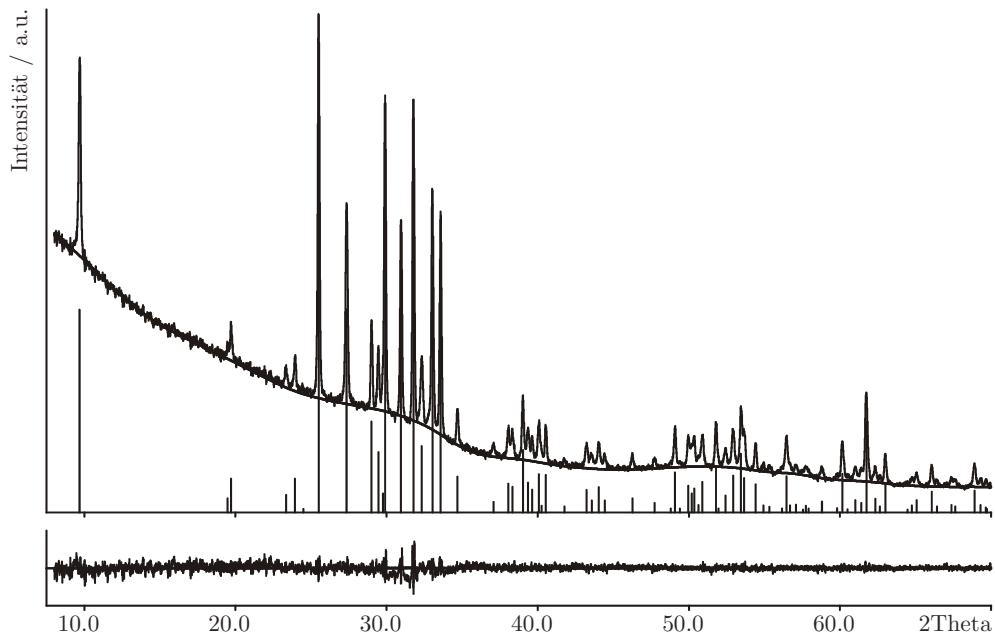
Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Au(1)	0.044(1)	0.044(1)	0.032(1)	0.005(1)	-0.002(1)	-0.001(1)
Au(2)	0.038(1)	0.045(1)	0.053(1)	-0.007(1)	0.000(1)	0.004(1)
Au(3)	0.047(1)	0.038(1)	0.034(1)	-0.004(1)	-0.006(1)	-0.002(1)
Au(4)	0.034(5)	0.057(7)	0.037(6)	-0.011(4)	-0.006(4)	-0.012(4)
I(1)	0.044(1)	0.045(1)	0.037(1)	0.007(1)	0.002(1)	-0.003(1)
I(2)	0.038(1)	0.045(1)	0.045(1)	0.005(1)	-0.001(1)	0.002(1)
I(3)	0.064(1)	0.048(1)	0.037(1)	0.008(1)	-0.005(1)	0.006(1)
P(1)	0.039(2)	0.038(2)	0.028(2)	-0.001(1)	-0.003(1)	-0.001(1)
P(2)	0.035(2)	0.042(2)	0.032(2)	-0.001(1)	-0.005(1)	-0.001(2)
P(3)	0.032(2)	0.034(2)	0.030(2)	-0.004(1)	-0.005(1)	-0.001(1)
P(4)	0.034(2)	0.033(2)	0.030(2)	-0.002(1)	-0.005(1)	0.002(1)
Se(1)	0.036(1)	0.045(1)	0.029(1)	0.000(1)	-0.001(1)	-0.002(1)
Se(2)	0.044(1)	0.036(1)	0.040(1)	-0.003(1)	-0.012(1)	-0.001(1)
Se(3)	0.038(1)	0.045(1)	0.033(1)	-0.003(1)	0.000(1)	0.001(1)
Se(4)	0.040(1)	0.049(1)	0.033(1)	0.002(1)	-0.001(1)	0.002(1)
Se(5)	0.044(1)	0.040(1)	0.035(1)	-0.003(1)	-0.009(1)	0.004(1)

**Tabelle A.9.3.:** Interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für  $(\text{AuI})_3(\text{catena-P}_4\text{Se}_5)$ .

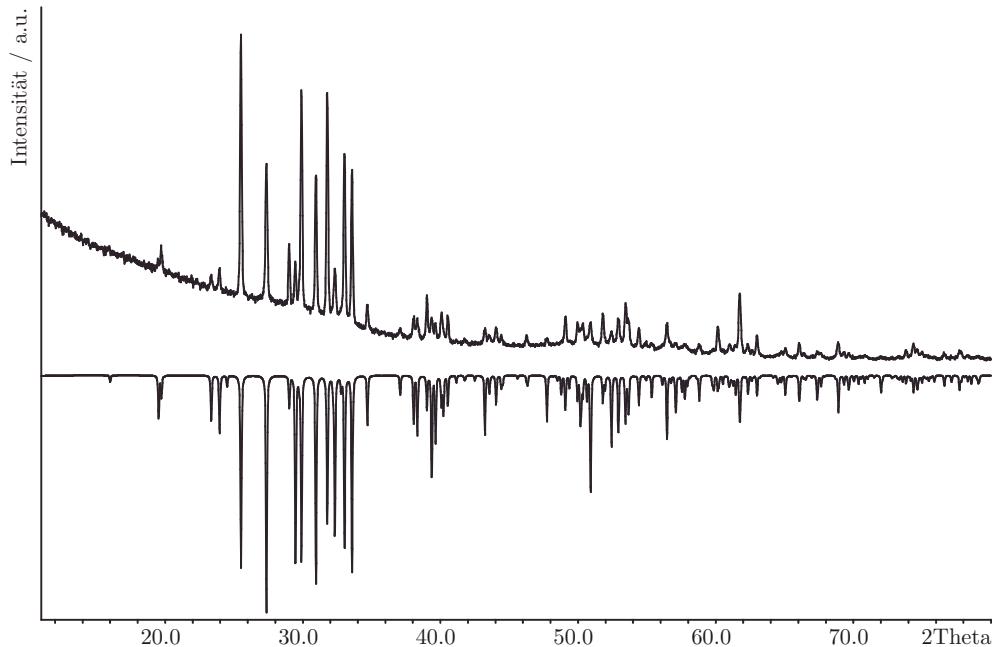
Au(1)-P(1) <sup>#1</sup>	2.263(3)	P(1) <sup>#1</sup> -Au(1)-I(1)	175.64(9)	I(3) <sup>#5</sup> -Au(4)-Au(2) <sup>#5</sup>	64.1(2)
Au(1)-I(1)	2.593(1)	P(1) <sup>#1</sup> -Au(1)-Au(3)	101.00(9)	Au(3) <sup>#6</sup> -Au(4)-Au(2) <sup>#5</sup>	145.0(3)
Au(1)-Au(3)	2.966(1)	I(1)-Au(1)-Au(3)	83.24(3)	Au(4) <sup>#2</sup> -I(3)-Au(3) <sup>#3</sup>	83.7(3)
Au(1)-Au(2)	2.973(1)	P(1) <sup>#1</sup> -Au(1)-Au(2)	91.96(9)	Au(4) <sup>#2</sup> -I(3)-Au(2)	70.5(2)
Au(2)-P(4)	2.275(3)	I(1)-Au(1)-Au(2)	85.62(3)	Au(3) <sup>#3</sup> -I(3)-Au(2)	61.99(3)
Au(2)-I(2) <sup>#2</sup>	2.627(1)	Au(3)-Au(1)-Au(2)	110.12(3)	P(1)-Se(1)-P(3)	96.6(1)
Au(2)-Au(3) <sup>#3</sup>	3.013(1)	P(4)-Au(2)-I(2) <sup>#2</sup>	154.68(9)	P(4)-Se(2)-P(2)	103.2(1)
Au(2)-I(3)	3.180(1)	P(4)-Au(2)-Au(1)	84.10(8)	P(3)-Se(3)-P(2)	96.6(1)
Au(2)-Au(4) <sup>#2</sup>	3.33(1)	I(2) <sup>#2</sup> -Au(2)-Au(1)	79.26(3)	P(4)-Se(4)-Se(5) <sup>#1</sup>	98.3(1)
Au(3)-P(3)	2.272(3)	P(4)-Au(2)-Au(3) <sup>#3</sup>	121.06(8)	P(1)-Se(5)-Se(4) <sup>#6</sup>	96.9(1)
Au(3)-I(3) <sup>#4</sup>	2.587(1)	I(2) <sup>#2</sup> -Au(2)-Au(3) <sup>#3</sup>	76.82(3)	P(2)-P(1)-Se(1)	110.3(2)
Au(3)-Au(4) <sup>#1</sup>	3.25(1)	Au(1)-Au(2)-Au(3) <sup>#3</sup>	154.83(3)	P(2)-P(1)-Au(1) <sup>#6</sup>	117.0(2)
Au(4)-P(2)	2.18(1)	P(4)-Au(2)-I(3)	101.02(8)	Se(1)-P(1)-Au(1) <sup>#6</sup>	108.8(1)
Au(4)-I(3) <sup>#5</sup>	2.52(1)	I(2) <sup>#2</sup> -Au(2)-I(3)	104.30(4)	P(2)-P(1)-Se(5)	101.8(2)
P(1)-Se(1)	2.249(4)	Au(1)-Au(2)-I(3)	131.89(3)	Se(1)-P(1)-Se(5)	102.9(1)
P(1)-Se(5)	2.275(4)	Au(3) <sup>#3</sup> -Au(2)-I(3)	49.29(2)	Au(1) <sup>#6</sup> -P(1)-Se(5)	115.1(1)
P(2)-Se(2)	2.287(4)	P(4)-Au(2)-Au(4) <sup>#2</sup>	135.0(2)	Au(4)-P(2)-P(1)	111.8(3)
P(2)-Se(3)	2.267(4)	I(2) <sup>#2</sup> -Au(2)-Au(4) <sup>#2</sup>	67.0(2)	Au(4)-P(2)-Se(3)	127.2(3)
P(3)-Se(1)	2.279(3)	Au(1)-Au(2)-Au(4) <sup>#2</sup>	98.7(2)	P(1)-P(2)-Se(3)	95.9(2)
P(3)-Se(3)	2.222(3)	Au(3) <sup>#3</sup> -Au(2)-Au(4) <sup>#2</sup>	64.7(2)	Au(4)-P(2)-Se(2)	116.2(3)
P(4)-Se(2)	2.263(3)	I(3)-Au(2)-Au(4) <sup>#2</sup>	45.4(2)	P(1)-P(2)-Se(2)	95.8(2)
P(4)-Se(4)	2.278(3)	P(3)-Au(3)-I(3) <sup>#4</sup>	173.46(9)	Se(3)-P(2)-Se(2)	103.9(1)
P(1)-P(2)	2.219(5)	P(3)-Au(3)-Au(1)	84.71(8)	P(4)-P(3)-Se(3)	100.6(2)
P(3)-P(4)	2.211(5)	I(3) <sup>#4</sup> -Au(3)-Au(1)	101.69(3)	P(4)-P(3)-Au(3)	120.5(2)
Se(4)-Se(5) <sup>#1</sup>	2.328(2)	P(3)-Au(3)-Au(2) <sup>#4</sup>	110.82(8)	Se(3)-P(3)-Au(3)	109.4(1)
		I(3) <sup>#4</sup> -Au(3)-Au(2) <sup>#4</sup>	68.71(3)	P(4)-P(3)-Se(1)	99.2(2)
		Au(1)-Au(3)-Au(2) <sup>#4</sup>	107.99(3)	Se(3)-P(3)-Se(1)	108.7(1)
		P(3)-Au(3)-Au(4) <sup>#1</sup>	103.3(2)	Au(3)-P(3)-Se(1)	116.8(1)
		I(3) <sup>#4</sup> -Au(3)-Au(4) <sup>#1</sup>	75.4(2)	P(3)-P(4)-Se(2)	102.9(2)
		Au(1)-Au(3)-Au(4) <sup>#1</sup>	91.6(2)	P(3)-P(4)-Au(2)	116.8(2)
		Au(2) <sup>#4</sup> -Au(3)-Au(4) <sup>#1</sup>	141.7(2)	Se(2)-P(4)-Au(2)	116.5(1)
		P(2)-Au(4)-I(3) <sup>#5</sup>	174.3(6)	P(3)-P(4)-Se(4)	95.2(1)
		P(2)-Au(4)-Au(3) <sup>#6</sup>	97.2(3)	Se(2)-P(4)-Se(4)	108.7(1)
		I(3) <sup>#5</sup> -Au(4)-Au(3) <sup>#6</sup>	83.4(3)	Au(2)-P(4)-Se(4)	114.3(1)
		P(2)-Au(4)-Au(2) <sup>#5</sup>	113.9(4)		

Symmetriecodes: #1  $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$  #2  $x+1, y, z$  #3  $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$ #4  $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$  #5  $x-1, y, z$  #6  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$

## A10 Anhang zu Kapitel 10



**Abbildung A10.1.:** Indizierung des Pulverdiffraktogramms von AuPSe<sub>2</sub>. Anhand von 104 Reflexen, von denen 74 einzeln und 0 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in  $P2_1/c$  (Nr. 14) zu  $a = 9.506(1)$  Å,  $b = 6.9774(6)$  Å,  $c = 6.1522(5)$  Å,  $\beta = 107.11(1)^\circ$  und  $V = 390.01(5)$  Å<sup>3</sup> bestimmt (FOM = 64.8).



**Abbildung A10.2.:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von AuPSe<sub>2</sub> (positive Intensität) im Vergleich zu einem aus den Einkristalldaten theoretisch berechneten Diffraktogramm (negative Intensität).

**Tabelle A10.1.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für AuPSe<sub>2</sub>.

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{eq}$
Au(1)	4e	0.0047(1)	0.2672(1)	0.3322(1)	0.029(1)
P(1)	4e	0.2280(2)	0.6575(2)	0.3275(3)	0.024(1)
Se(1)	4e	0.2540(1)	0.1172(1)	0.0089(1)	0.029(1)
Se(2)	4e	0.3699(1)	0.6406(1)	0.0899(1)	0.030(1)

**Tabelle A10.2.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für AuPSe<sub>2</sub>.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Au(1)	0.025(1)	0.035(1)	0.025(1)	-0.01(1)	0.007(1)	-0.004(1)
P(1)	0.023(1)	0.028(1)	0.019(1)	0.000(1)	0.006(1)	0.002(1)
Se(1)	0.026(1)	0.030(1)	0.028(1)	-0.005(1)	0.003(1)	0.002(1)
Se(2)	0.033(1)	0.038(1)	0.023(1)	0.005(1)	0.013(1)	0.012(1)

**Tabelle A10.3.:** Interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für AuPSe<sub>2</sub>.

Au(1)-P(1) <sup>#1</sup>	2.273(2)	P(1) <sup>#1</sup> -Au(1)-Se(1) <sup>#2</sup>	179.14(5)
Au(1)-Se(1) <sup>#2</sup>	2.436(1)	P(1) <sup>#1</sup> -Au(1)-Au(1) <sup>#3</sup>	80.11(5)
Au(1)-Au(1) <sup>#2</sup>	3.085(1)	Se(1) <sup>#2</sup> -Au(1)-Au(1) <sup>#3</sup>	100.67(2)
P(1)-Se(1) <sup>#2</sup>	2.195(2)	P(1) <sup>#1</sup> -Au(1)-Au(1) <sup>#2</sup>	96.86(5)
P(1)-Se(2)	2.265(2)	Se(1) <sup>#2</sup> -Au(1)-Au(1) <sup>#2</sup>	82.32(2)
		Au(1) <sup>#3</sup> -Au(1)-Au(1) <sup>#2</sup>	171.09(2)
		Se(1) <sup>#2</sup> -P(1)-Se(2) <sup>#4</sup>	103.09(9)
		Se(1) <sup>#2</sup> -P(1)-Se(2)	106.45(8)
		Se(2) <sup>#4</sup> -P(1)-Se(2)	98.60(8)
		Se(1) <sup>#2</sup> -P(1)-Au(1) <sup>#5</sup>	117.63(8)
		Se(2) <sup>#4</sup> -P(1)-Au(1) <sup>#5</sup>	113.48(7)
		Se(2)-P(1)-Au(1) <sup>#5</sup>	115.29(9)
		P(1) <sup>#3</sup> -Se(1)-Au(1) <sup>#3</sup>	96.49(6)
		P(1) <sup>#6</sup> -Se(2)-P(1)	94.86(7)

Symmetriecodes:

#1  $-x, y-1/2, -z+1/2$    #2  $x, -y+1/2, z+1/2$    #3  $x, -y+1/2, z-1/2$   
#4  $x, -y+3/2, z+1/2$    #5  $-x, y+1/2, -z+1/2$    #6  $x, -y+3/2, z-1/2$

**Tabelle A10.4.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für CuAsSe<sub>2</sub>.

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{eq}$
Se(1)	4a	0.0371(1)	0.2785(2)	0.1302(1)	0.018(1)
Se(2)	4a	0.3068(1)	0.3568(2)	0.1809(1)	0.018(1)
As(1)	4a	0.1810(1)	0.0381(2)	0.000(1)	0.017(1)
Cu(1)	4a	0.4546(1)	0.2004(2)	0.038(2)	0.028(1)

**Tabelle A10.5.:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für CuAsSe<sub>2</sub>.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Se(1)	0.018(1)	0.023(1)	0.014(1)	0.001(1)	0.001(1)	0.002(1)
Se(2)	0.017(1)	0.024(1)	0.013(1)	0.000(1)	-0.001(1)	-0.001(1)
As(1)	0.020(1)	0.019(1)	0.014(1)	-0.001(1)	0.000(1)	0.002(1)
Cu(1)	0.028(1)	0.037(1)	0.020(1)	0.002(1)	0.002(1)	0.007(1)

**Tabelle A10.6.:** Interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für CuAsSe<sub>2</sub>.

Cu(1)-Se(1) <sup>#4</sup>	2.416(1)	As(1)-Se(1)-Cu(1) <sup>#1</sup>	104.51(4)
Cu(1)-Se(1) <sup>#5</sup>	2.436(1)	As(1)-Se(1)-Cu(1) <sup>#2</sup>	86.01(4)
Cu(1)-Se(1) <sup>#6</sup>	2.582(1)	Cu(1) <sup>#1</sup> -Se(1)-Cu(1) <sup>#2</sup>	103.93(4)
Cu(1)-Se(2)	2.426(1)	As(1)-Se(1)-Cu(1) <sup>#3</sup>	127.86(4)
Se(1)-As(1)	2.378(1)	Cu(1) <sup>#1</sup> -Se(1)-Cu(1) <sup>#3</sup>	116.38(4)
Se(2)-As(1)	2.475(1)	Cu(1) <sup>#2</sup> -Se(1)-Cu(1) <sup>#3</sup>	112.17(5)
Se(2)-As(1) <sup>#1</sup>	2.442(1)	Cu(1)-Se(2)-As(1) <sup>#1</sup>	100.77(4)
		Cu(1)-Se(2)-As(1)	103.26(4)
		As(1) <sup>#1</sup> -Se(2)-As(1)	98.53(4)
		Se(1)-As(1)-Se(2) <sup>#4</sup>	97.01(4)
		Se(1)-As(1)-Se(2)	101.43(4)
		Se(2) <sup>#4</sup> -As(1)-Se(2)	92.94(3)
		Se(1) <sup>#4</sup> -Cu(1)-Se(2)	117.79(5)
		Se(1) <sup>#4</sup> -Cu(1)-Se(1) <sup>#5</sup>	114.64(4)
		Se(2)-Cu(1)-Se(1) <sup>#5</sup>	117.32(5)
		Se(1) <sup>#4</sup> -Cu(1)-Se(1) <sup>#6</sup>	100.15(4)
		Se(2)-Cu(1)-Se(1) <sup>#6</sup>	90.00(4)
		Se(1) <sup>#5</sup> -Cu(1)-Se(1) <sup>#6</sup>	112.17(5)

Symmetriecodes:

#1 -x+1/2, y, z+1/2    #2 x-1/2, -y, z    #3 x-1/2, -y+1, z  
#4 -x+1/2, y, z-1/2    #5 x+1/2, -y, z    #6 x+1/2, -y+1, z