Zeitschrift für Anorganische und
Allgemeine Chemie

**$\text{Cu}_9\text{Bi}_9\text{S}_{16}\text{Cl}_8$ und $\text{Cu}_{7.4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ — Polyedernetzwerke mit
Dichalkogenidbrücken und mobilen Kupfer(I)-Kationen**

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.200900361
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	29-Jul-2009
Complete List of Authors:	Heerwig, Andreas; Technische Universität Dresden, Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie Ruck, Michael; Technische Universität Dresden, Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie
Keywords:	Bismuth, Cation mobility, Copper, Covalent polyhedra networks, Mixed-valent compounds

**Cu₉Bi₉S₁₆Cl₈ und Cu_{7.4}Bi₆Se₁₂Cl₇ — Polyedernetzwerke mit
Dichalkogenidbrücken und mobilen Kupfer(I)-Kationen**

Cu₉Bi₉S₁₆Cl₈ and Cu_{7.4}Bi₆Se₁₂Cl₇ — Frameworks of Polyhedra with
Dichalcogenide Bridges and Mobile Copper(I) Cations

Andreas Heerwig^[a] und Michael Ruck^{*[a]}

Professor Heinrich Oppermann zum 75. Geburtstag gewidmet

Keywords: Bismuth; Cation mobility; Copper; Covalent polyhedra networks; Mixed-valent
compounds

Running title: Dichalkogenidbrücken und mobile Cu-Kationen

[a] Prof. Dr. M. Ruck, Dipl.-Chem. A. Heerwig

Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie,

Technische Universität Dresden,

D-01062 Dresden, Germany

Fax: +49-351-463-37287

E-mail: michael.ruck@chemie.tu-dresden.de

Abstract. Melting reactions of Cu, CuCl, Q ($Q = \text{S}, \text{Se}$), and Bi_2Q_3 yield black, shiny needles of the chalcogenide chlorides $\text{Cu}_9\text{Bi}_9\text{S}_{16}\text{Cl}_8$ or $\text{Cu}_{7.4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$. The compounds decompose peritectically above 612(5) K and 623(5) K. Raman spectra reveal the presence of dichalcogenide groups, while for Cu the oxidation state +I is supported by Cu-K-XANES. $\text{Cu}_9\text{Bi}_9\text{S}_{16}\text{Cl}_8$ crystallizes in the monoclinic space group $C2/m$ with $a = 2061.6(3)$ pm, $b = 394.89(3)$ pm, $c = 1194.1(2)$ pm, $\beta = 102.98(1)^\circ$ ($T = 293(2)$ K). Three S and four Cl anions coordinate each of the two independent Bi cations in the shape of mono-capped trigonal prisms. The $[\text{BiS}_3\text{Cl}_4]$ polyhedra form quadruple rods by sharing edges and faces. Covalent bonds between S anions connect the rods into layers parallel to (001). Disordered Cu as well as Bi cations fill the voids between the layers. The Joint Probability Density Function (JPDF) reveals a continuous pathway along [010], which might be used for ion conduction. $\text{Cu}_{7.4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ crystallizes in the hexagonal space group $P6/m$ with $a = 1505.8(1)$ pm, $c = 401.41(3)$ pm ($T = 293(2)$ K). Mono-capped trigonal prisms $[\text{BiSe}_3\text{Cl}_4]$ share faces along [001]. Via edge-sharing these rods form hexagonal tubes, which are filled with disordered Cu cations as well as Cl anions. Diselenide bridges link neighboring tubes. The inter-tubular channels contain stationary Cu cations.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Einleitung

Folgt man den gängigen Schatzkarten zur Auffindung neuer Thermoelektrika, so sollten diese im Rahmen des Elektronenkristall–Phononenglas-Modells von *Slack* [1] dotierbare Halbleiter mit sehr kleinen Bandlücken sein, deren Kristallstrukturen leicht bewegliche Komponenten enthalten, die den thermischen, nicht aber den elektronischen Transport stören. Einige vielversprechende Ansätze wurden von *Kanatzidis* et al. entwickelt, darunter Verbindungen wie $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ [2] und $\beta\text{-K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ [3], die bei hohen Temperaturen beachtliche Gütwerte der thermoelektrischen Eigenschaften aufweisen. In den chemisch verwandten Systemen Ag/Bi/Q/X ($Q= \text{S, Se}$; $X= \text{Cl, Br}$) trafen wir ebenfalls auf eine große Zahl modifizierbarer Halbleiter mit kleinen Bandlücken und komplexen Kristall- wie Bandstrukturen [4]. Allerdings finden sich außer Kationenfehlordnungen keine weiteren Störungen in den Kristallstrukturen. Hingegen stößt man in den analogen quaternären Systemen mit Cu auf massive Fehlordnung, lokale Beweglichkeit und sogar Kationenleitung [5]. Im Folgenden wird über zwei derartige Kupfer-Bismut-Chalkogenidchloride berichtet.

Experimenteller Teil

Synthesen

Die Einwaage der Ausgangsverbindungen in Quarzglasampullen (150 mm Länge, 15 mm Innendurchmesser) erfolgte in einem mit Argon befüllten Handschuhkasten (M. Braun; $O_2 \leq 1$ ppm; $H_2O \leq 1$ ppm). Die unter dynamischem Vakuum ($p \approx 0.1$ Pa) abgeschmolzenen Ampullen wurden jeweils in der Mitte eines Rohrofens platziert und den unten aufgeführten Temperaturprogrammen unterworfen.

Die Synthese des Sulfidchlorids $Cu_9Bi_9S_{16}Cl_8$ gelang aus einem der Zusammensetzung der Zielverbindung entsprechenden Gemenge der Edukte Cu (Chemapol; z. Analyse), S (Laborchemie Apolda; gereinigt und destilliert), Bi_2S_3 (Alfa Aesar; 99.9 %) sowie CuCl, das zuvor aus $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Grüssing; p. a.) und NaCl (VWR; p. a.) hergestellt worden war [6]. Die Ausgangssubstanzen wurden innerhalb von 24 h auf 770 K aufgeheizt und nachfolgend im Laufe von 48 h kontinuierlich auf 520 K abgekühlt. Die Temperatur wurde für weitere zwei Wochen beibehalten, bevor die Probe dem Ofen entnommen wurde. Die schwarzen, im Auflicht glänzenden Kristallnadeln (Ausbeute > 90 %) zersetzen sich an der Luft im Laufe von Wochen.

Die Darstellung des Selenidchlorids $Cu_{7.4}Bi_6Se_{12}Cl_7$ erfolgte aus einem stöchiometrischen Gemenge der Edukte Cu, CuCl, Se (Fluka; 99.99 %) sowie Bi_2Se_3 , welches zuvor aus Bi (Riedel de Haën; chemisch rein; bei 520 K mit H_2 behandelt) und Se synthetisiert worden war. Der Aufheizung auf 1020 K folgte eine langsame Abkühlung zunächst auf 670 K mit $\Delta T = -10$ K/h und dann auf 570 K mit $\Delta T = -1$ K/h. Nach zwei Wochen bei dieser Temperatur wurde die Ampulle dem Ofen entnommen. Die schwarzen, im Auflicht glänzenden Kristallnadeln sind luftstabil, inert gegenüber Ethanol, aber durch nichtoxidierende Mineralsäuren zersetzbar.

Thermische Analyse

Etwa 30 mg jeder Substanz wurden in Mikroampullen unter dynamischem Vakuum ($p \approx 0.1$ Pa) eingeschmolzen. Die Zersetzungspunkte wurden mittels eines DTA-DSC-Messgeräts Labsys DSC

12 (Setaram) bestimmt. Die Aufheizung auf 773 K erfolgte mit einer Rate von 5 K/min. Nach Abkühlung mit derselben Rate auf Raumtemperatur wurden weitere pulverdiffraktometrische Untersuchungen angeschlossen, um die Rückstände zu analysieren.

Spektroskopische Untersuchungen

Schwingungsspektren von Einkristallen beider Verbindungen wurden mit einem Raman-Spektrometer (LabRam-Spektrometer; Jobin Yvon Horiba; He-Ne-Laser) mit Anregungswellenlängen von 632.8 nm, 514.5 nm und 488.0 nm aufgenommen. Der untersuchte Spektralbereich reichte von 70 cm^{-1} bis 1785 cm^{-1} ; die Auflösung betrug rund 1.6 cm^{-1} . Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (XANES) an der Cu-K-Kante wurde für Pulverproben beider Verbindungen am Doris-Ring im HASYLAB des DESY durchgeführt. Die Untersuchungen fanden an der beam-line E4 im Bereich zwischen 8729 eV und 9977 eV mit einer Schrittweite der Messpunkte von rund 2.4 eV statt.

Röntgenographische Strukturbestimmungen

Einkristalle von $\text{Cu}_9\text{Bi}_9\text{S}_{16}\text{Cl}_8$ und $\text{Cu}_{7.4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ wurden mittels Buerger-Präzessionsaufnahmen (Zr-gefilterte Mo-Strahlung, Bildplattentechnik) untersucht. Die Messungen der Reflexintensitäten erfolgten mit monochromatisierter Mo- $K\alpha$ -Strahlung auf einem Einkristalldiffraktometer mit Bildplattendetektor (IPDS-II, Stoe) sowohl bei Raumtemperatur als auch unter Stickstoffkühlung (Tabelle 1). Die optisch ermittelten Kristallgestaltbeschreibungen wurden anhand von Sätzen symmetrieäquivalenter Reflexe optimiert [7] und im Anschluss für die numerischen Absorptionskorrekturen genutzt [8]. Die Strukturlösungen gelangen mit Direkten Methoden und anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen [9]. Für nicht fehlgeordnete Atome wurden anisotrope Auslenkungsparameter bestimmt. Zur graphischen Darstellung der Strukturen wurde das Programm DIAMOND [10] verwendet. Die Berechnung der Joint Probability Density Function (JPDF) [11]

erfolgte mit Hilfe des Programms JANA [12]; zur Visualisierung diente das Programm VESTA [13].

Für $\text{Cu}_9\text{Bi}_9\text{S}_{16}\text{Cl}_8$ entspricht die Intensitätsverteilung der Reflexe der Laue-Klasse $2/m$. Die monokline, C -zentrierte Elementarzelle hat bei 293(2) K die Abmessungen $a = 2061.6(3)$ pm, $b = 394.89(3)$ pm, $c = 1194.1(2)$ pm und $\beta = 102.98(1)^\circ$. Die Strukturbestimmung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) führte zunächst auf zwei Bi-, ein Cu-, vier S- und zwei Cl-Atome in der asymmetrischen Einheit. Zusätzlich wurden mehrere teilbesetzte Atomlagen gefunden. Die kristallchemische Analyse unter Berücksichtigung der Besetzungsfaktoren, der chemischen Umgebung, der Bindungsordnungssummen [14] und der Elektroneutralitätsbedingung führte auf die Zuordnung zu einem weiteren Bi- und mehreren Cu-Atomen. Im weiteren Verlauf der Verfeinerung zeigte sich, dass das Atom Bi2 als Splitposition zu behandeln ist, wobei die Minoritätslage nur zu 3% besetzt ist. Für die umgebenden Anionen konnten die zugehörigen Splitpositionen nicht identifiziert werden, sondern verbergen sich in den Auslenkungsparametern. Die Summe der Besetzungsfaktoren der räumlich dicht benachbarten Lagen Bi3a, Bi3b, Cu3a und Cu3b wurde als 100 % festgelegt. Die Besetzungssumme der Cu2-Lagen wurde unter der Annahme der Oxidationsstufe +I entsprechend der Elektroneutralitätsbedingung festgelegt, und ein einheitlicher isotroper Auslenkungsparameter wurde angepasst. Zur Berechnung der JPDF wurde nur das Cu2a-Atom vorgegeben, für welches anharmonische Auslenkungsparameter bis zur 6. Ordnung angepasst wurden. Hierbei traten keine großen negativen Elektronendichtedifferenzen auf, so dass die Beschreibung als adäquat betrachtet werden darf [11].

Die Strukturverfeinerung konvergierte ohne signifikante Restelektronendichtemaxima bei Gütewerten von $R_1 = 0.045$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ und $wR_2 = 0.074$ für alle Daten der Messung bei 293 K. Die Atomparameter sind in Tabelle 2 aufgeführt; ausgewählte interatomare Abstände finden sich in Tabelle 3. Weitere Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen von $\text{Cu}_9\text{Bi}_9\text{S}_{16}\text{Cl}_8$ können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD- 420913 (293 K) und CSD- 420914 (130 K) angefordert werden.

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{Cu}_9\text{Bi}_9\text{S}_{16}\text{Cl}_8$ und $\text{Cu}_{7.4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$.

Verbindung	Cu ₉ Bi ₉ S ₁₆ Cl ₈		Cu _{7.4} Bi ₆ Se ₁₂ Cl ₇	
Messtemperatur	293(2) K	130(2) K	293(2) K	120(2) K
Zusammensetzung	Cu _{8.87(6)} Bi _{9.08(2)} S ₁₆ Cl ₈	Cu _{8.95(6)} Bi _{9.06(2)} S ₁₆ Cl ₈	Cu _{7.35(5)} Bi ₆ Se ₁₂ Cl ₇	Cu _{7.4(1)} Bi ₆ Se ₁₂ Cl ₇
Kristallsystem	monoklin		hexagonal	
Raumgruppe	C2/m (Nr. 12)		P6/m (Nr. 175)	
Gitterparameter	<i>a</i> = 2061.6(3) pm <i>b</i> = 394.89(3) pm <i>c</i> = 1194.1(2) pm <i>β</i> = 102.98(1)° <i>V</i> = 947.3(2) × 10 ⁶ pm ³	<i>a</i> = 2054.9(3) pm <i>b</i> = 395.20(3) pm <i>c</i> = 1191.1(2) pm <i>β</i> = 103.00(1)° <i>V</i> = 940.1(2) × 10 ⁶ pm ³	<i>a</i> = 1505.8(1) pm <i>c</i> = 401.41(3) pm <i>V</i> = 788.23(9) × 10 ⁶ pm ³	<i>a</i> = 1497.2(3) pm <i>c</i> = 399.54(6) pm <i>V</i> = 775.6(2) × 10 ⁶ pm ³
Z	1		1	
ρ _{ber.} × cm ³ / g	5.70	5.74	6.15	6.25
Kristallabmessungen / mm ³	0.06 × 0.05 × 0.03		0.35 × 0.005 × 0.005	
Messeinrichtung	Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Stoe) mit Graphit-Flachmonochromator			
Strahlung	Mo-Kα, λ = 71.073 pm			
Messbereich	2θ ≤ 58.8° −24 ≤ <i>h</i> ≤ 28 −4 ≤ <i>k</i> ≤ 5 −16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	2θ ≤ 58.6° −24 ≤ <i>h</i> ≤ 28 −4 ≤ <i>k</i> ≤ 5 −16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	2θ ≤ 51.5° −18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 −18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 −4 ≤ <i>l</i> ≤ 4	2θ ≤ 63.8° −22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 −22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 −5 ≤ <i>l</i> ≤ 5
Absorptionskorrektur	numerisch; Kristallbeschreibung anhand von Sätzen symmetrieäquivalenter Reflexe optimiert			
μ(Mo-Kα) × mm	48.0	48.4	52.7	53.5
Transmissionsfaktoren	0.110 bis 0.384		0.080 bis 0.817	
Gemessene Reflexe	4025	3914	8180	12310
Unabhängige Reflexe	1458	1440	575	997
<i>R</i> _{int}	0.068	0.094	0.077	0.062
<i>R</i> _σ	0.064	0.088	0.026	0.021
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; basierend auf <i>F</i> _o ²			
Extinktionsparameter	2.3(1) × 10 ^{−4}	3.1(3) × 10 ^{−4}	6.2(5) × 10 ^{−4}	22(3) × 10 ^{−4}
Parameter; Restriktionen	84; 2		50; 1	
Restelektronendichte Δρ × 10 ⁶ pm ³ /e	+2.3 bis −2.3	+2.3 bis −2.9	+1.0 bis −1.0	+1.7 bis −1.4
<i>R</i> ₁ (alle <i>F</i> _o)	0.067	0.081	0.034	0.033
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o))	0.045	0.054	0.023	0.031
<i>wR</i> ₂ (alle <i>F</i> _o ²)	0.074	0.089	0.029	0.076

Tabelle 2. Wyckoff-Lagen, Koordinaten, Besetzungsfaktoren (k) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der Atome in $\text{Cu}_9\text{Bi}_9\text{S}_{16}\text{Cl}_8$ bei 293 K (obere Zeilen) und 130 K (untere Zeilen). Die U_{eq} -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	Lage	x	y	z	k	$U_{\text{eq}}, U_{\text{iso}}$
Bi1	4i	0.15526(3)	$\frac{1}{2}$	0.60218(4)	1	159(2)
		0.15571(4)	$\frac{1}{2}$	0.60256(5)	1	85(2)
Bi2a	4i	0.13785(3)	$\frac{1}{2}$	0.19856(5)	0.973(2)	198(2)
		0.13831(4)	$\frac{1}{2}$	0.19962(6)	0.967(2)	119(2)
Bi2b	4i	0.132(2)	$\frac{1}{2}$	0.261(2)	0.027(2)	$U_{\text{eq}}(\text{Bi2a})$
		0.130(2)	$\frac{1}{2}$	0.257(2)	0.033(2)	$U_{\text{eq}}(\text{Bi2a})$
Bi3a	4i	0.1786(2)	0	−0.0725(3)	0.188(3)	170(8)
		0.1786(2)	0	−0.0732(4)	0.178(4)	88(10)
Bi3b	4i	0.1947(4)	0	−0.0500(7)	0.0819(6)	$U_{\text{iso}}(\text{Bi3a})$
		0.1921(5)	0	−0.0517(8)	0.0876(6)	$U_{\text{iso}}(\text{Bi3a})$
Cu1	4i	0.0108(1)	0	0.3439(2)	1	199(4)
		0.0107(1)	0	0.3445(2)	1	87(5)
Cu2a	2a	0	0	0	0.14(2)	190(20)
		0	0	0	0.13(2)	60(20)
Cu2b	8j	0.017(2)	0.128(6)	−0.013(2)	0.088(9)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu2a})$
		0.021(2)	0.151(8)	−0.011(2)	0.065(6)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu2a})$
Cu2c	4g	0	0.19(2)	0	0.13(2)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu2a})$
		0	0.174(8)	0	0.17(2)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu2a})$
Cu2d	4g	0	0.31(2)	0	0.10(2)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu2a})$
		0	0.31(1)	0	0.11(2)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu2a})$
Cu2e	2b	0	$\frac{1}{2}$	0	0.032(9)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu2a})$
		0	$\frac{1}{2}$	0	0.04(1)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu2a})$
Cu3a	4i	0.1255(3)	0	−0.0991(4)	0.458(6)	182(8)
		0.1217(3)	0	−0.1000(4)	0.565(6)	99(8)
Cu3b	4i	0.1061(5)	0	−0.1040(7)	0.272(6)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu3a})$
		0.104(1)	0	−0.105(2)	0.170(7)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu3a})$
Cl1	4i	0.1801(2)	0	0.4299(3)	1	220(8)
		0.1804(2)	0	0.4300(3)	1	113(9)
Cl2	4i	0.2431(2)	0	0.1730(3)	1	275(9)
		0.2431(3)	0	0.1722(4)	1	181(10)
S1	4i	0.1061(3)	$\frac{1}{2}$	−0.0239(3)	1	259(9)
		0.1057(3)	$\frac{1}{2}$	−0.0232(4)	1	180(11)
S2	4i	0.0345(2)	$\frac{1}{2}$	0.4476(3)	1	120(6)
		0.0340(2)	$\frac{1}{2}$	0.4467(3)	1	92(9)
S3	4i	0.0483(2)	0	0.1785(3)	1	148(7)
		0.0489(2)	0	0.1792(3)	1	78(8)
S4	4i	0.1051(2)	0	0.7060(3)	1	126(30)
		0.1049(2)	0	0.7056(3)	1	72(8)

Tabelle 3. Ausgewählte interatomare Abstände (/ pm) für Cu₉Bi₉S₁₆Cl₈. Symmetriecoperatoren: (i): x, y, z ; (ii): $x, y+1, z$; (iii): $1/2-x, 1/2-y, 1-z$; (iv): $1/2-x, -y-1/2, -z$; (v): $1/2-x, 1/2-y, -z$; (vi): $x, y-1, z$; (vii): $x, y, z-1$; (viii): $-x, -y, 1-z$; (ix): $-x, 1-y, 1-z$; (x): $-x, -y, -z$; (xi): $-x, 1-y, -z$.

		293 K	130 K			293 K	130 K
Bi1–	S4 ^{i, ii}	266.1(3)	265.7(3)	Cu1–	S3	227.5(4)	227.7(5)
	S2	274.6(4)	275.9(5)		S2 ^{i, vi}	232.4(2)	231.0(3)
	Cl1 ^{i, ii}	297.8(3)	297.3(3)		S4 ^{viii}	233.0(9)	231.6(6)
	Cl2 ⁱⁱⁱ	301.2(4)	300.2(5)		Cl1	341.0(5)	340.5(6)
	Cl1 ⁱⁱⁱ	349.9(5)	347.5(5)		S2 ^{ix, viii}	346.6(3)	345.7(4)
Bi2a–	S1	258.9(4)	258.7(5)	Cu2a–	S3 ^{i, x}	214.1(4)	214.5(5)
	S3 ^{i, ii}	267.8(3)	266.8(3)		S1 ^{i, vi, x, xi}	300.7(4)	299.1(5)
	Cl2 ^{i, ii}	299.9(4)	299.0(4)	Cu2b–	S1	238(4)	224(4)
	Cl1 ^{i, ii}	334.8(3)	333.0(4)		S3 ^x	219(2)	227(3)
Bi2b–	S3 ^{i, ii}	266(2)	261(2)		S3	228(2)	229(3)
	Cl1 ^{i, ii}	284(2)	287(2)	Cu2c–	S1 ^{xi}	305(4)	305(4)
	S1	332(3)	326(3)		S1 ^{vi}	310(3)	312(4)
	S2	332(3)	331(3)		S3 ^{i, x}	227(3)	225(2)
	Cl2 ^{i, ii}	337(3)	337(3)	Cu2d–	S1 ^{i, xi}	257(4)	259(2)
Bi3a–	S1 ^{i, vi}	261.9(5)	261.6(5)		S1 ^{i, xi}	239(2)	237(2)
	S4 ^{vii}	273.7(5)	272.4(6)		S3 ^{i, x}	246(4)	247(2)
	Cl2	293.4(5)	292.8(7)	Cu2e–	S1 ^{i, xi}	226.8(5)	225.0(6)
	Cl2 ^{iv, v}	297.0(4)	296.2(5)		S3 ^{i, ii, x, xi}	291.2(3)	291.3(3)
Bi3b–	Cl2	262.6(9)	264(2)	Cu3a–	S1 ^{i, vi}	224.2(3)	222.9(3)
	S1 ^{i, ii}	275.6(7)	272.5(8)		S4 ^{vii}	227.1(6)	226.3(6)
	Cl2 ^{iv, v}	292.3(7)	292.9(8)		S3 ^x	349.3(7)	341.9(8)
	S4 ^{vii}	307.9(9)	304(2)	Cu3b–	S1 ^{i, vi}	219.4(4)	219.7(8)
S2–	S2 ^{ix}	209.4(7)	209.0(9)		S4 ^{vii}	226.4(4)	226(2)
					S3 ^x	311(2)	306(2)

Für $\text{Cu}_{7.4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ entspricht die Intensitätsverteilung der Reflexe der Laue-Klasse $6/m$. Die hexagonale Elementarzelle hat bei 293(2) K die Abmessungen $a = 1505.8(1)$ pm und $c = 401.41(3)$ pm. Die Strukturbestimmung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P6/m$ (Nr. 175) führte zunächst auf ein Bi-, ein Cu-, zwei Se- und zwei Cl-Atome in der asymmetrischen Einheit. Zusätzlich wurden mehrere teilbesetzte Atomlagen gefunden. Für die Atome Bi1 und Se2 wurden die Besetzungsverhältnisse der Splitlagen aneinander gekoppelt und atomsortenweise dieselben Auslenkungsparameter verwendet. Für die partiell besetzten Cu2-Lagen wurde ein gemeinschaftlicher isotroper Auslenkungsparameter verfeinert. Die Besetzungssumme der Cu2-Atome (Annahme Oxidationsstufe +I) wurde an die Besetzung der Lagen Se2a (Diselenid-Ion) und Se2b (Selenid-Ion) gekoppelt, um die Elektroneutralität zu wahren. Die Strukturverfeinerung konvergierte ohne signifikante Restelektronendichtemaxima bei Gütewerten von $R_1 = 0.023$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ und $wR_2 = 0.029$ für alle Daten der Messung bei 293 K. Die Atomparameter sind in Tabelle 4 aufgeführt; ausgewählte interatomare Abstände finden sich in Tabelle 5. Weitere Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen von $\text{Cu}_{7.4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-420916 (293 K) und CSD-420915 (120 K) angefordert werden.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Tabelle 4. Wyckoff-Lagen, Koordinaten, Besetzungsfaktoren (k) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der Atome in $\text{Cu}_{7.4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ bei 293 K (obere Zeilen) und 120 K (untere Zeilen). Die U_{eq} -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	Lage	x	y	z	k	$U_{\text{eq}}, U_{\text{iso}}$
Bi1a	6 <i>k</i>	0.35282(3)	0.10221(6)	½	0.942(2)	157(2)
		0.35198(2)	0.10174(3)	½	0.939(1)	127(1)
Bi1b	6 <i>k</i>	0.3655(6)	0.1505(9)	½	1− k (Bi1a)	U_{eq} (Bi1a)
		0.3652(4)	0.1507(5)	½	1− k (Bi1a)	U_{eq} (Bi1a)
Cu1	6 <i>j</i>	0.52197(9)	0.37060(9)	0	1	198(3)
		0.52213(7)	0.37087(7)	0	1	136(2)
Cu2a	6 <i>j</i>	0.070(3)	0.015(5)	0	0.0521(7)	170(20)
		0.076(2)	0.033(2)	0	0.0511(6)	170(20)
Cu2b	12 <i>l</i>	0.107(1)	0.032(2)	0.089(3)	0.059(2)	U_{iso} (Cu2a)
		0.107(1)	0.037(1)	0.063(3)	0.068(4)	U_{iso} (Cu2a)
Cu2c	6 <i>j</i>	0.064(4)	−0.032(5)	0	0.054(4)	U_{iso} (Cu2a)
		0.088(3)	0.007(5)	0	0.040(8)	U_{iso} (Cu2a)
Cl1	1 <i>b</i>	0	0	½	1	590(20)
		0	0	½	1	340(20)
Cl2	6 <i>j</i>	0.2551(2)	0.2047(2)	0	1	167(5)
		0.2550(1)	0.2043(1)	0	1	143(3)
Se1	6 <i>j</i>	0.49969(7)	0.20208(6)	0	1	122(2)
		0.49934(6)	0.20172(6)	0	1	111(2)
Se2a	6 <i>k</i>	0.45822(7)	0.40884(9)	½	k (Bi1a)	110(3)
		0.45826(6)	0.40853(8)	½	k (Bi1a)	102(2)
Se2b	6 <i>k</i>	0.439(1)	0.365(1)	½	1− k (Se2a)	U_{eq} (Se2a)
		0.437(1)	0.365(1)	½	1− k (Se2a)	U_{eq} (Se2a)

Tabelle 5. Ausgewählte interatomare Abstände (/ pm) für $\text{Cu}_{7.4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$. Symmetriepoperatoren:

(i): x, y, z ; (ii): $y, y-x, 1-z$; (iii): $x, y, z+1$; (iv): $y, y-x, -z$; (v): $1-x, 1-y, 1-z$; (vi): $x, y, z-1$; (vii): $1-x+y, 1-x, z$; (viii): $y-x, -x, z$.

		293 K	120 K			293 K	120 K
Bi1a–	Se2b ⁱⁱ	275(2)	271.2(1)	Cu1–	Se2b ^{i, vi}	235(1)	234.4(6)
	Se2a ⁱⁱ	280.1(1)	278.9(1)		Se1	238.8(1)	238.0(1)
	Se1 ^{i, iii}	280.27(7)	279.22(7)		Se2a ^{i, vi}	241.54(8)	240.05(8)
	Cl2 ^{ii, iv}	302.6(2)	300.7(1)		Se1 ^{vii}	242.7(2)	241.2(1)
	Cl2 ^{i, iii}	329.4(2)	326.9(2)	Cu2a–	Cl1 ^{i, vi}	223(1)	223(1)
	Se2b	350(2)	348(2)		Cl2 ^{iv}	266(4)	277(3)
Bi1b–	Se1 ^{i, iii}	267.3(5)	266.0(3)		Cl2	282(6)	263(3)
	Se2b	285(3)	282(2)	Cu2b–	Cl1	219(1)	225(1)
	Cl2 ^{i, iii}	297.0(7)	294.6(4)		Cl2 ^{iv}	237(2)	241(2)
	Se2b ⁱⁱ	337(2)	334.1(1)		Cl2	247(2)	239(2)
	Se2a ⁱⁱ	338(1)	337.3(6)		Cl1 ^{vi}	276(2)	266(2)
	Se2a	341(1)	338.6(7)	Cu2c–	Cl2 ^{iv}	227(3)	230(4)
	Cl2 ^{ii, iv}	342.3(9)	340.9(5)		Cl1 ^{i, vi}	238(1)	236(2)
Se2a–	Se2a ^v	238.0(2)	237.5(2)		Cl2 ^{viii}	291(7)	276(6)
Se2b...	Se2b ^v	352(4)	352(3)				

Ergebnisse und Diskussion

Cu₉Bi₉S₁₆Cl₈

Schwarze, im Auflicht glänzende Nadeln von Cu₉Bi₉S₁₆Cl₈ wurden aus der thermischen Umsetzung von Cu, CuCl, S und Bi₂S₃ erhalten. Die Summenformel Cu₉Bi₉S₁₆Cl₈ lässt sich in bekannte binäre und ternäre Phasen des quaternären Systems gemäß $8\text{BiSCl} \cdot \frac{1}{2}\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \frac{5}{2}\text{Cu}_2\text{S} \cdot 4\text{CuS}$ untergliedern. Der Schwefel liegt gemischtvalent in Form von Sulfid-Anionen S²⁻ (S1, S3, S4) und Disulfid-Anionen S₂²⁻ (S2) vor, wie dies auch in CuS [15] oder Cu₄Bi₄S₉ [16] der Fall ist. Im Raman-Spektrum eines Einkristalls von Cu₉Bi₉S₁₆Cl₈ (Abb. 1) tritt bei etwa 450 cm⁻¹ eine Bande hervor, die der S–S-Valenzschwingung zugeordnet werden kann [17]. Die Übereinstimmung der Lagen der Cu-K-Absorptionskanten in den XANES-Spektren (Abb. 2) von Cu₉Bi₉S₁₆Cl₈ als auch von Cu_{7.4}Bi₆Se₁₂Cl₇ mit der Referenz CuCl sowie die deutliche Abweichung zum Absorptionsspektrum von CuS legen die Oxidationsstufe +I für die Cu-Atome in beiden hier vorgestellten quaternären Verbindungen nahe. Dies bestätigt einmal mehr, dass Cu^{II} in sulfidischer Umgebung nicht stabil ist [15]. Beim Aufheizen unter dem eigenen Dampfdruck in evakuierten Mikroampullen zersetzt sich Cu₉Bi₉S₁₆Cl₈ bei 612(5) K peritektisch. Nach dem Abkühlen werden das Sulfidchlorid Cu₃Bi₂S₄Cl [18] sowie Bi₂S₃ und CuCl₂ gefunden.

Abb. 1. Raman-Spektrum von Cu₉Bi₉S₁₆Cl₈ bei roter Anregung ($\lambda = 632.8$ nm).

Abb. 2. XANES-Spektren an der Cu-K-Kante von $\text{Cu}_9\text{Bi}_9\text{S}_{16}\text{Cl}_8$ und $\text{Cu}_{7.4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ sowie von Referenzsubstanzen.

Die monokline Kristallstruktur von $\text{Cu}_9\text{Bi}_9\text{S}_{16}\text{Cl}_8$ (Raumgruppe $C2/m$) kann in mehrere eindimensionale Strukturmodule, die parallel $[010]$ verlaufen, untergliedert werden (Abb. 3). Dominant sind die Viererstränge ${}^1_{\infty}[\text{BiS}_2\text{Cl}]^{6-}_4$ aus einfach überkappten trigonalen Prismen $[\text{BiS}^{-1}_{1/1}\text{S}^{-II}_{2/2}\text{Cl}_{1/3}\text{Cl}_{3/5}]^{0.93-}$ um Bi1 und $[\text{BiS}^{-II}_{1/1}\text{S}^{-II}_{2/2}\text{Cl}_{2/3}\text{Cl}_{2/5}]^{2.07-}$ um Bi2a. Während Erstgenannte ausschließlich über Kanten verknüpft sind, weisen die Letztgenannten eine Flächenverknüpfung in Strangrichtung auf. Dieses Strukturmotiv ist aus der Silberverbindung $\text{AgBi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ bekannt, wo die Viererstränge durch weitere Kantenverknüpfung ein Raumnetzwerk aufbauen [19]. In $\text{Cu}_9\text{Bi}_9\text{S}_{16}\text{Cl}_8$ verknüpfen die kovalenten Bindungen der Disulfid-Hanteln ($d(\text{S}-\text{S}) = 209 \text{ pm}$) die Viererstränge zu Schichten parallel (001).

Mit einer Wahrscheinlichkeit von rund 3 % ist die um 78 pm abgerückte Lage Bi2b besetzt (Abb. 4). In Analogie zu der im nachfolgenden Abschnitt besprochenen Verbindung $\text{Cu}_{7.4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ ist diese Minoritätslage achtfach in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas $[\text{BiS}^{-II}_{1/1}\text{S}^{-II}_{3/2}\text{Cl}_{2/3}\text{Cl}_{2/5}]^{3.07-}$ koordiniert. In konsequenter Fortsetzung des Analogieschlusses ist davon auszugehen, dass in diesem Fall die Disulfid-Hantel reduktiv geöffnet wurde, also Sulfid-Ionen vorliegen. Leider kann die vermutete Splitlage des Atoms S2 aufgrund der ihr zufallenden geringen Elektronendichte ($3 \% \times 16 \text{ e} = 0.48 \text{ e}$) nicht röntgenographisch nachgewiesen werden.

Abb. 3. Monokline Kristallstruktur von $\text{Cu}_9\text{Bi}_9\text{S}_{16}\text{Cl}_8$ bei 293 K. Die Ellipsoide umhüllen den Bereich mit 95 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Abb. 4. Viererstrang aus Koordinationspolyedern um die Atome Bi1 und Bi2 entlang [010] in der Kristallstruktur von $\text{Cu}_9\text{Bi}_9\text{S}_{16}\text{Cl}_8$. Das trigonale Prisma um Bi2a ist einfach überkappt (S2 in Oxidationsstufe –I, Majoritätsfall), jenes um Bi2b zweifach überkappt (S2 in Oxidationsstufe –II). Die Ellipsoide umhüllen den Bereich mit 95 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Kompensation der negativen Ladung der Prismenstränge übernehmen Bi^{III} und Cu^{I} -Kationen. Cu1 ist tetraedrisch durch zwei Sulfid-Ionen und zwei Atome, die zu Disulfid-Ionen gehören, koordiniert. Die Cu2 -Atome sind in einem Strang um 0,y,0 stark fehlgeordnet (Abb. 5). Die Elektronendichte der 0.97 Cu2 -Atome je Translationsperiode eines Stranges kann entweder konventionell mit fünf Splitlagen (Cu2a-e) oder quasi-kontinuierlich durch die Joint Probability Density Function (JPDF) beschrieben werden. Dabei offenbart sich ein durchgängiger Pfad entlang [010] für eine potentielle Kupferionenleitung. Die chemische Umgebung der Cu2 -Positionen besteht ausschließlich aus Sulfid-Ionen, die eine Kette trans-kantenverknüpfter Oktaeder bilden. Unter dem Blickwinkel der Besetzungswahrscheinlichkeit (relative Besetzung $\times$ Multiplizität der Lage) sind die Lagen mit tetragonaler (Cu2d , Cu2c) oder trigonaler Koordination (Cu2b) gegenüber jenen mit [2+4]-Koordination (Cu2e , Cu2a) bevorzugt.

Abb. 5. Sequenz der Cu2 -Atome in der Kristallstruktur von $\text{Cu}_9\text{Bi}_9\text{S}_{16}\text{Cl}_8$ entlang [010], dargestellt als Splitlagen mit Anionenumgebung (Bindungen für $d < 260$ pm) und als JPDF-Isofläche für eine Elektronendichte von $\eta = 0.08 \text{ e}/(10^6 \text{ pm}^3)$.

Abb. 6. Doppelstrang aus Koordinationspolyedern um die Atome Bi3 und Cu3 entlang [010] in der Kristallstruktur von $\text{Cu}_9\text{Bi}_9\text{S}_{16}\text{Cl}_8$. Im unteren Bereich sind die Splitlagen in Überlagerung wiedergegeben, nach oben hin folgt ein mit den Besetzungswahrscheinlichkeiten kompatibles Ordnungsmodell. Die Ellipsoide umhüllen den Bereich mit 95 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die lokal realisierte Besetzung der Cu2-Positionen beeinflusst die angrenzenden Cu3- und Bi3-Atome, die dadurch ebenfalls durch Splitlagen zu beschreiben sind (Abb. 6). So ist zum Beispiel eine unmittelbar benachbarte Besetzung von Cu2b- und Cu3b-Positionen auszuschließen ($d(\text{Cu2b}-\text{Cu3b}) = 239 \text{ pm}$; $d(\text{Cu2b}-\text{Cu3a}) = 271 \text{ pm}$). Die Cu3- und Bi3-Atome besetzen gemeinschaftlich Lagen in einem durch Anionen gebildeten (Doppel-)Strang aus kantenverknüpften Oktaedern im Verhältnis von $\frac{3}{4}$ Cu3 zu $\frac{1}{4}$ Bi3. Eine ganz ähnliche Mischbesetzung „oktaedrischer Lücken“ durch Bi^{III} im Zentrum bzw. durch Cu^{I} in ausgerichteter Position — tetraedrische oder, wie hier, trigonale

Koordination — wurde bereits in den pavonit-homologen Verbindungen $\text{Cu}_{3.26}\text{Bi}_2\text{S}_{3.38}\text{I}_{2.62}$, $\text{Cu}_{3.2}\text{Bi}_{9.4}\text{Se}_{15.3}\text{I}_{0.7}$ und $\text{Cu}_{4.5}\text{Bi}_{10}\text{Se}_{16.5}\text{I}_{1.5}$ gefunden [20]. Es fällt auf, dass die Cu3-Atome nur jene Oktaederflächen zentrieren, die ausschließlich durch S-Atome definiert sind.

Während in $\text{Cu}_9\text{Bi}_9\text{S}_{16}\text{Cl}_8$ die Bi^{III} -Atome gemischt und die Cu^{I} -Atome ausschließlich durch S-Atome koordiniert sind, stellt sich dies in der quaternären Antimonverbindung $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ [21] genau umgekehrt dar: Die Neigung zu kovalenten Bindungen und die Thiophilie des Antimons dominieren; neben $(\text{SbS}_3)^{3-}$ -Gruppen liegen gemischt koordinierte Cu^{I} -Atome vor.

$\text{Cu}_{7.4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$

Schwarze, im Auflicht glänzende Nadeln von $\text{Cu}_{7.4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ wurden aus der thermischen Umsetzung von Cu, CuCl, Se und Bi_2Se_3 erhalten. Beim Aufheizen unter Eigendruck in einer evakuierten Mikroampulle zersetzt sich die Verbindung bei 623(5) K peritektisch. Ähnlich wie in $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{Se}_9$ [22] liegt in $\text{Cu}_{7.4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ das Selen gemischtvalent in Form von Selenid-Anionen Se^{2-} (Se1) und Diselenid-Anionen Se_2^{2-} (Se2) vor. In den Raman-Spektren eines Einkristalls von $\text{Cu}_{7.4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$, die bei drei unterschiedlichen Anregungsfrequenzen aufgenommen wurden, tritt bei etwa 250 cm^{-1} eine Bande hervor, die der Valenzschwingung der Diselenid-Hantel zugeordnet werden kann (Abb. 7).

Abb. 7. Raman-Spektren eines Einkristalls von $\text{Cu}_{7.4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$, gemessen bei unterschiedlichen Anregungsfrequenzen.

Abb. 8. Hexagonale Kristallstruktur von $\text{Cu}_{7.4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ bei 293 K. Rechts oben sind die Splitlagen in Überlagerung wiedergegeben, links oben in Polyederdarstellung nur die Minoritätslagen (b) und unten nur die Majoritätslagen (a). Die Ellipsoide umhüllen den Bereich mit 99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In Analogie zu bekannten binären und ternären Verbindungen bietet sich eine näherungsweise Gliederung als $6\text{BiSeCl} \cdot 6\text{CuSe} \cdot \text{CuCl}$ an. Der hierin nicht berücksichtigte Anteil von $0.4 \text{ Cu}^{\text{I}}$ -Kationen pro Formeleinheit wird durch partielle Reduktion der Diselenid- zu weiteren Selenid-Anionen kompensiert, gemäß der allgemeinen Summenformel $\text{Cu}_{7+2x}\text{Bi}_6\text{Se}_{6+2x}(\text{Se}_2)_{3-x}\text{Cl}_7$. In der Kristallstruktur (Abb. 8) ist die Öffnung der Se2a-Hantel (Bindungslänge 238 pm) unter Ausbildung der Minoritätslage Se2b gut nachvollziehbar (nicht-bindender Abstand 352 pm). Die Diselenid-Hanteln fungieren als kovalente Brücken zwischen hexagonalen Röhren ${}^{\text{I}}_6[\text{BiSe}_2\text{Cl}]_6$, die zu einer hexagonalen Stabpackung angeordnet sind (Raumgruppe $P6/m$). Die Röhren bestehen aus einfach überkappten, trigonalen Prismen $[\text{BiSe}_{1/1}^{\text{I}}\text{Se}_{2/2}^{\text{II}}\text{Cl}_{4/4}]^-$ um die Atome Bi1a, welche über

Kanten in der Ebene (001) und über Flächen in Richtung [001] verknüpft sind. Im Minoritätsfall einer geöffneten Selen-Hantel ist die um 65 pm abgerückte Lage Bi1b besetzt. Diese weist die symmetrischere Koordination in Gestalt eines zweifach überkappten trigonalen Prismas $[\text{BiSe}_{4/2}^{-\text{II}}\text{Cl}_{4/4}]^{2-}$ auf, wodurch gleichzeitig das Selenid-Anion Se2b eine weitere Anbindung an die Bi-Kationen erfährt (μ_2 -verbrückend statt endständig).

Abb. 9. Hexagonaler Kanal mit fehlgeordneten Cu2-Atomen in der Kristallstruktur von $\text{Cu}_{7.4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ bei 293 K. Unten sind die Splitlagen in Überlagerung dargestellt, darüber eine mögliche Verteilung von vier Cu2-Atomen in drei Elementarzellen, welche mit den Besetzungsfaktoren in Einklang steht. Die Ellipsoide umhüllen den Bereich mit 99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Den Ladungsausgleich für das anionische Polyedergerüst bewerkstelligen Cu^{I} -Kationen (Cu1), die sich zwischen den hexagonalen Röhren befinden. Sie sind tetraedrisch durch je zwei Se1 und zwei Se2-Atome koordiniert. Im Inneren der Röhren ist der „CuCl“-Anteil eingelagert (Abb. 9). Die

auf zahlreichen Positionen fehlgeordneten Cu₂-Atome formen im gemittelten Bild Tori um die hexagonale Achse. Sie sind ausschließlich durch Cl-Atome vierfach koordiniert, wobei zu den Cl₂-Atomen der inneren Röhrenwand noch Cl₁-Atome auf der zentralen Achse beitragen. In Summe sind die drei kristallographischen Lagen Cu_{2a}, Cu_{2b} und Cu_{2c} mit 1.37 Atomen pro Zelle besetzt, d. h. vier Cu₂-Atome verteilen sich auf drei Elementarzellen. Ein Modell mit lokal geordneter Verteilung der Cu₂-Atome muss demnach in einem Fall die Besetzung von zwei Positionen im selben Torus vorsehen. Tatsächlich ist die Cu_{2b}-Lage (0.82 Atome/Zelle) mehr als doppelt so häufig besetzt wie die Cu_{2a}-Lage (0.31 Atome/Zelle) oder die Cu_{2c}-Lage (0.24 Atome/Zelle). Zugleich wird bei Besetzung zweier inversionssymmetrischer Cu_{2b}-Positionen der maximale interatomare Abstand zwischen zwei Kationen innerhalb eines Torus' realisiert (296 pm). Der übergroße Auslenkungsparameter des Cl₁-Atoms lässt sich als Lageadaption an die lokale Besetzungssituation der Cu₂-Atome deuten. Bei linearer Extrapolation des mittleren Auslenkungsquadrates auf 0 K verbleibt ein Rest von ca. $170 \text{ pm}^2 \approx (13 \text{ pm})^2$, der als grobes Maß für den statischen Auslenkungsanteil des Cl₁-Atoms betrachtet werden kann.

Zwischen den Strukturbestimmungen bei 293 K und bei 120 K treten kleinere Änderungen in den Orts- und Besetzungsparametern auf, die vor allem die Cu₂-Atome betreffen. Die Länge der kovalenten Se–Se-Bindung ändert sich erwartungsgemäß nur geringfügig von 238.0(2) pm auf 237.5(2) pm.

Schlussbemerkung

Beiden hier vorgestellten bimetallischen Chalcogenidhalogeniden liegt ein gemeinsames Muster zu Grunde: Die Bi^{III}-Kationen sind durch Anionen sechs- bis achtfach koordiniert. Durch direkte Verknüpfung der Koordinationspolyeder sowie durch kovalente Dichalkogenidbrücken entstehen weitgehend rigide, aber polarisierbare Netzwerke, in deren Zwischenräume Cu^I-Kationen eingelagert sind. Hierbei übersteigt die Zahl der genutzten Gitterplätze erheblich die Zahl der Kationen. Im Falle durchgängiger Migrationspfade, was für Cu₉Bi₉S₁₆Cl₈ zweifelsohne, für

Cu_{7.4}Bi₆Se₁₂Cl₇ mit Einschränkungen gegeben ist, kann eine Wanderung von Cu^I-Kationen im elektrischen Feld bereits bei moderaten Temperaturen einsetzen. So wurden für die chemisch verwandten Argyrodite Ag₇GeSe₅I [23], Cu₆PS₅X (X = Cl, Br, I) [24] und Li₆PS₅I [25] beachtliche Ionenleitfähigkeiten gemessen. Neben der Mobilität der Ladungsträger ist aber insbesondere eine möglichst dreidimensionale Verzweigung ihrer Migrationspfade von entscheidender Bedeutung für eine potentielle Anwendung. Dies ist bei den hier vorgestellten Verbindungen leider nicht der Fall, weshalb wir auf eine aufwendige elektrochemische Charakterisierung verzichtet haben. Die Bestimmung der thermoelektrischen Parameter für die luftstabile Verbindung Cu_{7.4}Bi₆Se₁₂Cl₇ steht noch aus.

Danksagung

Unser Dank gilt Frau *Gudrun Kadner* und Frau *Jutta Krug* für die Unterstützung bei den präparativen Arbeiten. Herrn Privatdozenten *Dr. Ulrich Schwarz* (Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden) danken wir für die Aufnahme der Raman-Spektren.

Literatur

- [1] a) G. A. Slack, in: *CRC Handbook of Thermoelectrics*, D. M. Rowe (ed.), CRC Press, Boca Raton, USA **1995**, p. 407; b) G. S. Nolas, D. T. Morelli, T. M. Tritt, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, 29, 89.
- [2] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, *Science* **2004**, 303, 818.
- [3] D.-Y. Chung, K.-S. Choi, L. Iordanidis, J. L. Schindler, P. W. Brazis, C. R. Kannewurf, B. Chen, S. Hu, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 3060.
- [4] a) M. Ruck, P. F. P. Poudeu, T. Söhnle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 63; b) P. F. P. Poudeu, T. Söhnle, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1276; c) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 475; d) P. F. P. Poudeu, M. Ruck, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 3636; e) M. Ruck, P. F. P. Poudeu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 482.
- [5] A. Heerwig, *Synthese, Kristallstrukturen und physikalisch-chemische Eigenschaften quaternärer Sulfidchloride im System Cu/Bi/S/Cl*, Diplomarbeit, TU Dresden **2006**.
- [6] V. Kramb, W. Proske, V. Wiskamp, *Naturwissenschaft im Unterricht – Chemie* **1996**, 7, 9.
- [7] *X-SHAPE, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction Program*, Version 1.06, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt **1999**.
- [8] *X-RED32, Data Reduction Program*, Version 1.01, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt **2001**.
- [9] a) G. M. Sheldrick, *SHELX97, Programs for crystal structure determination*, Univ. Göttingen **1997**; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112.
- [10] K. Brandenburg, *Diamond 3.2b, Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany **2008**.
- [11] R. Bachmann, H. Schulz, *Acta Crystallogr.* **1984**, A40, 668.
- [12] a) V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Jana2006, the crystallographic computing system*. Institute of Physics, Praha, Czech Republic **2006**; b) V. Petříček, A. van der Lee, M. Evain,

- Acta Crystallogr.* **1995**, A51, 529; c) L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 786.
- [13] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 653.
- [14] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, B47, 192.
- [15] S. W. Goh, A. N. Buckley, R. N. Lamb, *Min. Eng.* **2006**, 19, 204.
- [16] a) Y. Takéuchi, T. Ozawa, *Z. Kristallogr.* **1975**, 141, 217; b) K. Bente, V. Kupčík, *Acta Crystallogr.* **1984**, C40, 1985.
- [17] G. Parker, G. A. Hope, R. Woods, *Raman spectroscopic identification of surface species in the leaching of chalcopyrite*, <http://www.electrochem.org/dl/ma/203/pdfs/2356.pdf> (27.06.2006).
- [18] J. Lewis, V. Kupčík, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 848.
- [19] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1537.
- [20] a) T. Balic-Zunic, K. Mariolacos, K. Friese, E. Makovicky, *Acta Crystallogr.* **2005**, B61, 239; b) C. L. J. Thybaut, *Synthesen und Kristallstrukturen zweier quaternärer, pavonithomologer Verbindungen aus dem System Cu/Bi/Se/I*, Diplomarbeit, TU Dresden **2001**.
- [21] A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 2032.
- [22] E. Makovicky, I. Søjtofte, S. Karup-Møller, *Z. Kristallogr.* **2002**, 217, 597.
- [23] a) R. Belin, L. Aldon, A. Zerouale, C. Belin, M. Ribes, *Solid State Sci.* **2001**, 3, 251; b) S. Albert, S. Pillet, C. Lecomte, A. Pradel, M. Ribes, *Acta Crystallogr.* **2008**, B64, 1.
- [24] a) W. F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann, *Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 64; b) T. Nilges, A. Pfitzner, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 281; c) A. Gagor, A. Pietraszko, M. Drozd, M. Połomska, Cz. Pawlaczyk D. Kaynts, *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, 18, 4489; d) A. Gagor, A. Pietraszko, D. Kaynts, *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 777.
- [25] H.-J. Deiseroth, S. Kong, H. Eckert, J. Vannahme, C. Reiner, T. Zaiß, M. Schlosser, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 755.

Ergänzendes Material

Abb. A1. Gemessenes (schwarz) und berechnetes (grau) Pulverdiffraktogramm von $\text{Cu}_9\text{Bi}_9\text{S}_{16}\text{Cl}_8$.

Abb. A2. Gemessenes (schwarz) und berechnetes (grau) Pulverdiffraktogramm von $\text{Cu}_{7.4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$.