

Die Überstruktur des Kupfertelluridiodids CuTeI

VON JÜRGEN FENNER* UND HEINZ SCHULZ

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, D-7000 Stuttgart 80, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 3. Mai 1978; angenommen am 24. Oktober 1978)

Abstract

CuTeI crystallizes in space group $Fddd$ if superstructure reflexions are taken into account. The lattice constants are $a = 24.258$ (8), $b = 24.292$ (11), $c = 14.611$ (5) Å. The structure of the subcell, which has previously been considered to be tetragonal, must also be described as having $Fddd$ symmetry. The plane diagonals of the subcell form the a and b axes of the superstructure cell; the superstructure triples the c axis. The superstructure is generated by the ordering of those Cu atoms in the subcell which are in only half-occupied atomic positions. The other Cu sites are still occupied statistically.

Einleitung

Über die Strukturen der isotypen Gruppe ternärer Kupfertelluridhalogenide mit der Formel CuTeX ($X = \text{Cl, Br, I}$) wurde wiederholt berichtet (Fenner & Rabenau, 1976; Carkner & Haendler, 1976). Die Verbindungen kristallisieren hiernach in der Raumgruppe $I4_1/amd$ (Nr. 141). Die Struktur zeichnet sich einmal durch die Anordnung der Telluratome in Sinne einer vierzähligen Schraube und zum anderen durch eine statistische Verteilung der Cu-Atome auf vier kristallographisch unabhängigen Atomlagen aus. Mit letzterem hängt die hohe Cu^+ -Iontenleitfähigkeit zusammen (von Alpen, Fenner, Marcoll & Rabenau, 1977). Bei der Strukturaufklärung der Iodverbindung CuTeI ergab sich eine nahezu 50%ige Besetzungswahrscheinlichkeit für eine Cu-Atomlage (Fenner & Rabenau, 1976). Es bestand aber der Verdacht, dass auch eine mit einer Zellvergrößerung verbundene Ordnung vorliegen könnte. Auf Röntgenaufnahmen an grösseren Einkristallen und bei längeren Belichtungszeiten zeigten sich tatsächlich Überstrukturreflexe. Die Befunde forderten eine Verdreifachung der c -Achse. Analoge Verhältnisse beobachteten Carkner & Haendler (1976) an CuTeBr. Eigene Untersuchungen bestätigten dies, während wir bei der Chlorverbindung keinerlei Hinweise auf eine Überstruktur finden konn-

ten. Ferner stellten wir fest, dass CuTeBr bei 345 K einer Phasenumwandlung unter Verlust der Überstruktur unterliegt (von Alpen, Fenner, Rabenau, Predel & Schluckebier, 1978). Der Phasenübergang von der Tieftemperatur- zur Hochtemperaturform ist in Fig. 1 in Präzessionsaufnahmen gezeigt. Da diese

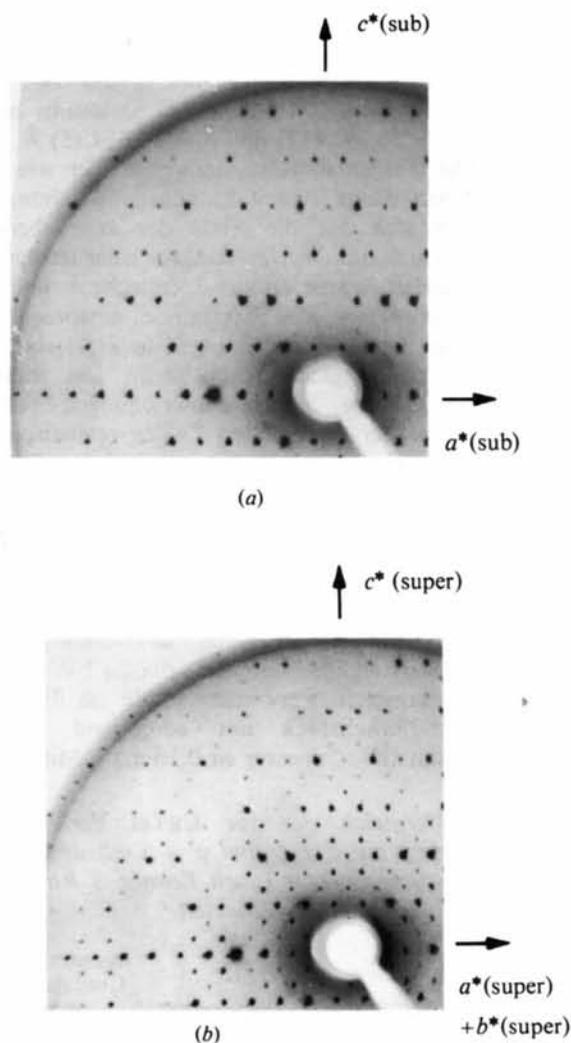


Fig. 1. Präzessions-Aufnahmen von CuTeBr mit $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung (Zr-Filter). (a) Hochtemperaturmodifikation bei 373 K. (b) Tieftemperaturmodifikation bei Raumtemperatur.

* Neue Anschrift: Th. Goldschmidt AG, D-4300 Essen 1, Deutschland.

Verbindungen aufgrund ihres elektrochemischen Verhaltens von Interesse sind, haben wir eine Bestimmung der Überstruktur von CuTeI durchgeführt, um dadurch weitere Auskünfte über den Mechanismus der Cu⁺-Ionenleitung zu erhalten.

Experimentelles und Symmetriebeziehungen

Für die Untersuchungen wurden Einkristalle verwendet, die durch Tempern aus CuI und Te erhalten worden waren (Fenner & Rabenau, 1976). Präzessions- und Weissenberg-Aufnahmen ergaben für die Überstrukturzelle orthorhombische Symmetrie (*F*-zentriert, Laue-Gruppe *mmm*) mit den Diagonalen $[1\bar{1}0]$ und $[110]$ der tetragonalen Zelle als rhombische *a*- bzw. *b*-Achse. Hierdurch wird der Zellinhalt zusätzlich verdoppelt, d.h. der Inhalt der Überstrukturzelle ist sechsmal grösser als derjenige der tetragonalen Subzelle.

Es wurden die Auslöschungsgesetze der Raumgruppe *Fddd* (Nr. 70) gefunden. Die Gitterkonstanten wurden aus den Diffraktometermesswerten von 25 Reflexen durch Ausgleichsrechnungen bestimmt: *a* = 24,258 (8), *b* = 24,292 (11) und *c* = 14,611 (5) Å mit *Z* = 96. Die Zahlen in Klammern sind hier wie an anderen Stellen dieser Arbeit Standardabweichungen und beziehen sich auf die letzte der angegebenen Stellen. Da es sich um die Überstruktur einer tetragonalen Zelle handelt, wären an sich identische *a*- und *b*-Achsen zu erwarten. Die Ergebnisse entsprechend durchgeführter Ausgleichsrechnungen (*a* = *b*) sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Auch wenn aus diesen Rechnungen kleinere Standardabweichungen resultieren, sind die zuerst genannten Zahlen realistischer: bei Ausgleichsrechnungen, in denen *a* und *b* getrennt verfeinert wurden, war es gleichgültig, ob beim Start *a* = *b*, *a* > *b* oder *a* < *b* eingegeben wurde; es resultierten stets die angegebenen Werte mit *a* < *b*.

Ein vollständiger Satz von dreidimensionalen Intensitätsdaten von CuTeI wurde mit monochromatischer Mo *K*_α-Strahlung an einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Philips PW 1100) im ω-Scan gesammelt. Verwendet wurde ein flächenreiches Kristallbruchstück mit annähernd kugelförmiger Gestalt (Durchmesser ca 0,16 mm). Mit 1901

Tabelle 1. Vergleich der für CuTeI verfeinerten Gitterkonstanten mit *a* ≠ *b* und *a* = *b* mit denen aus der Überlagerungsstruktur (nach Fenner & Rabenau, 1976) berechneten

	Verfeinerung mit <i>a</i> ≠ <i>b</i>	Verfeinerung mit <i>a</i> = <i>b</i>	Aus tetragonalen Überlagerungs- struktur berechnet
<i>a</i> (Å)	24,258 (8)	24,281 (6)	24,282
<i>b</i> (Å)	24,292 (11)	24,281 (6)	24,282
<i>c</i> (Å)	14,611 (5)	14,604 (7)	14,628

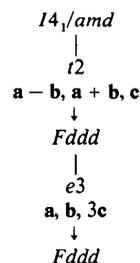
unabhängigen Reflexen wurde der Bereich bis $\sin \theta/\lambda \approx 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ ($\theta = 25^\circ$) erfasst. Für die Berechnungen wurden nur die Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ verwendet (1145 Reflexe). Bei einem linearen Absorptionskoeffizienten von $\mu = 22,94 \text{ mm}^{-1}$ wurden aufgrund der Kristallform für die Intensitätsdaten nur eine Kugelabsorptionskorrektur durchgeführt (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1967). Zur Kontrolle durchgeführte ψ-Scans zeigten Absorptionseffekte, die unter 10% lagen.

Der Symmetrieabbau von der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/amd$, die für die bisherigen Untersuchungen der Überlagerungsstruktur der ternären Kupfertelluridhalogenide benutzt wurde, zur Raumgruppe *Fddd* der Überstruktur ist in Tabelle 2 mit Hilfe von maximalen Untergruppen (Neubüser & Wondratschek, 1969) dargestellt. Wir haben für die tetragonale Raumgruppe die Aufstellung der *International Tables for X-ray Crystallography* benutzt, bei der als Ursprung das Symmetriezentrum gewählt wird. Im ersten Schritt erfolgt der Abbau der Kristallklassensymmetrie unter Beibehaltung der Subzelle in die Raumgruppe *Fddd*. Dann wird nur noch die Translationssymmetrie verringert, und die Raumgruppe *Fddd* geht hierbei in sich selbst über.

Die bei Fenner & Rabenau (1976) aufgeführten Strukturparameter der Überlagerungsstruktur wurden in die orthorhombische Raumgruppe *Fddd* transformiert. Diese Parameter wurden mit den Hauptreflexen ($l = 3n$) verfeinert. Die Kupferlage mit der Besetzungswahrscheinlichkeit von 0,5 [bei Fenner & Rabenau (1976) als Cu(3) bezeichnet] geht durch die Transformation in zwei unabhängige Atomlagen über, die im folgenden als Cu(31) und Cu(32) bezeichnet werden (siehe Tabelle 3). Wir fanden eine Besetzungswahrscheinlichkeit von 0,33 für Cu(31) und von 0,67 für Cu(32). Dadurch wird natürlich die tetragonale Sym-

Tabelle 2. Symmetriereduktionen von der näherungsweise erfüllten Raumgruppensymmetrie der Überlagerungsstruktur zur Raumgruppe der Überstruktur über maximale Untergruppen

e und *t* weisen auf äquivalente bzw. translations-invariante Reduktionen hin. Die Zahl hinter diesen Symbolen gibt den Index der Symmetriereduktion an. Im Zuordnungspfeil sind zusätzlich die erforderlichen Transformationen für die Elementarzellen aufgeführt.



metrie zerstört, und es folgt, dass bereits die Substruktur exakt nur orthorhombische Symmetrie aufweist. Es sei jedoch daran erinnert, dass die Verfeinerung in der tetragonalen Raumgruppe zu einem *R*-Wert von 0,03 führte, d.h. die Abweichungen der Substruktur von der tetragonalen Symmetrie sind sehr gering.

Ablauf der Überstrukturbestimmung

Als Ausgangspunkt der Überstrukturanalyse diente die Annahme, dass die Atomlage Cu(3) in der Überstruktur in geordnet besetzte Atomlagen zerfällt. Bei Betrachtung der Überstrukturzelle mit der dreifachen *c*-Achse gehen die beiden Atomlagen Cu(31) und Cu(32) jeweils in zwei Lagen mit 16- und 32-Zähligkeit über [Cu(311) und Cu(312) bzw. Cu(321) und Cu(322), siehe Tabelle 3]. Eine Patterson-Synthese, für deren Berechnung nur die Überstrukturreflexe verwendet wurden, liess sich in der Weise interpretieren, dass die Lagen Cu(312) (16-zählig) und Cu(321) (32-zählig) voll besetzt sind, während die Lagen Cu(311) und Cu(322) unbesetzt bleiben. Die Patterson-Synthese enthielt ausserdem Hinweise auf eine leichte Verschiebung der Te- und I-Positionen. Die Verfeinerung des Strukturmodells mit den Überstrukturreflexen ergab jedoch nur einen *R*-Wert von 0,50.

Überraschenderweise ergab das entgegengesetzte Modell, also Cu(311) und Cu(322) voll besetzt, einen *R*-Wert von 0,44, der sich bei der Verfeinerung bis auf 0,08 verbessern liess. Der erhaltene Strukturvorschlag

war jedoch kristallchemisch nicht sinnvoll, und es ergaben sich teilweise Besetzungswahrscheinlichkeiten von weit über eins.

Zur Lösung des Problems wurden daraufhin folgende Überlegungen angestellt: Durch den Übergang von der tetragonalen (*I4₁/amd*) zur orthorhombischen Symmetrie (*Fddd*) ist eine vierzählige Anordnung der Te-Atome nicht mehr gefordert, d.h. eine Verschiebung der Te-Atomlagen ist zu erwarten. Die Kupferatomlage Cu(3) verknüpft die 'Tellerschrauben' mit den CuI₄-Tetraederketten (vgl. Fenner & Rabenau, 1976). Eine Ordnung dieser Kupferatome, bei der lediglich jede zweite Position, nämlich Cu(312) und Cu(321), besetzt ist, verringert die Koordinationszahl des Te von vier auf drei. Eine Verringerung der Koordinationszahl bei den I-Atomlagen wäre ebenfalls die Folge. Eine Verschiebung sämtlicher Te- und I-Positionen würde hieraus folgen, und zwar sollten die Te- und I-Atome in Richtung der Cu-Atome Cu(312) und Cu(321) rücken. Ein hierauf basierender Strukturvorschlag mit den drei Te-Atomlagen sowie Cu(312) und Cu(321) ergab einen *R*-Wert von 0,36. Die eingegebenen Verschiebungsbeträge für die Te-Atomlagen betragen je Koordinatenrichtung 0,01. Aus einer anschliessend berechneten Fourier-Synthese liessen sich die I-Atomlagen mit den erwarteten Verschiebungsrichtungen entnehmen. Die nachfolgende Verfeinerung ergab einen *R*-Wert von 0,17. Die Bestimmung der restlichen Cu-Atomlagen mit ihren Besetzungswahrscheinlichkeiten erfolgte stufenweise durch Fourier-Synthesen und Verfeinerungsrechnungen und bereitete keine weiteren Schwierig-

Tabelle 3. Atomlagen, Zähligkeit mit Wyckoff-Notierung und Besetzungswahrscheinlichkeiten in der Überlagerungsstruktur bei tetragonaler und orthorhombischer Aufstellung sowie die daraus resultierenden möglichen und die berechneten Atomlagen der Überstrukturzelle

Die Cu(22)-Lage wurde als Splitatom verfeinert mit $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} \pm \Delta z)$ [Position 16(g)].

Tetragonale Überlagerungsstruktur (Fenner & Rabenau, 1976)			Orthorhombische Überlagerungsstruktur			Überstruktur		Atomkoordinaten, Besetzungswahrscheinlichkeiten der berechneten Atomlagen und isotroper Temperaturfaktor				
Atomlage	Wyckoff-Notierung	Besetzungswahrscheinlichkeit	Atomlage	Wyckoff-Notierung	Besetzungswahrscheinlichkeit	Atomlage	Wyckoff-Notierung	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Besetzungswahrscheinlichkeit	<i>U</i> (Å ² × 10 ³)
Te	16(<i>f</i>)	1,0	Te	32(<i>h</i>)	1,0	Te(1)	32(<i>h</i>)	0,42623 (4)	0,17608 (4)	0,08362 (6)	1,0	2,22 (3)
						Te(2)	32(<i>h</i>)	0,43076 (4)	0,17498 (4)	0,42160 (6)	1,0	2,18 (3)
						Te(3)	32(<i>h</i>)	0,42319 (3)	0,17631 (4)	0,75065 (6)	1,0	2,14 (3)
I	16(<i>h</i>)	1,0	I	32(<i>h</i>)	1,0	I(1)	32(<i>h</i>)	-0,05545 (3)	-0,05652 (4)	0,38019 (7)	1,0	2,51 (2)
						I(2)	32(<i>h</i>)	0,05484 (4)	0,05500 (4)	0,29657 (7)	1,0	2,55 (2)
						I(3)	32(<i>h</i>)	-0,05767 (4)	-0,05586 (4)	0,03794 (7)	1,0	2,56 (3)
Cu(1)	4(<i>b</i>)	0,69 (2)	Cu(1)	8(<i>b</i>)	0,71 (1)	Cu(11)	16(<i>g</i>)	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	0,0483 (3)	0,65 (1)	4,3 (2)
Cu(2)	4(<i>a</i>)	0,57 (2)	Cu(2)	8(<i>a</i>)	0,54 (1)	Cu(12)	8(<i>b</i>)	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	0,94 (1)	4,2 (2)	
Cu(3)	16(<i>g</i>)	0,52 (1)	Cu(31)	16(<i>f</i>)	0,33 (1)	Cu(21)	16(<i>g</i>)	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	0,2218 (4)	0,55 (1)	4,4 (2)
			Cu(32)	16(<i>e</i>)	0,67 (1)	Cu(22)	8(<i>a</i>)	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	0,396 (1)	0,19 (1)	6 (2)
						Cu(311)	32(<i>h</i>)	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	1,0	3,0 (1)	
						Cu(312)	16(<i>f</i>)	$\frac{1}{8}$	-0,0153 (1)	$\frac{1}{8}$	1,0	3,1 (1)
						Cu(321)	32(<i>h</i>)	-0,01293 (7)	0,1233 (1)	0,0457 (1)	1,0	4,7 (3)
						Cu(322)	16(<i>e</i>)	0,0884 (4)	0,0899 (4)	0,4624 (6)	0,26 (1)	3,7 (3)
Cu(4)	16(<i>h</i>)	0,20 (1)	Cu(4)	32(<i>h</i>)	0,17 (1)	Cu(41)	32(<i>h</i>)	0,0891 (3)	0,0875 (4)	0,1331 (6)	0,23 (1)	
						Cu(42)	32(<i>h</i>)					
						Cu(43)	32(<i>h</i>)					

Tabelle 4. *Bidungslängen (Å) und -winkel (°) in den Te-Baueinheiten und in den CuX₄-Tetraedern (X = I, Te) sowie die kürzesten Cu—Cu-Abstände*Die Cu(22)-Splitatome wurden in diese Rechnungen mit ihrer Schwerpunktposition ($\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{3}{8}$) eingegeben.

Te(1)—Te(1)	2,767 (1)	Te(2)—Te(2)	2,784 (2)	Cu(11)—I(1)	2,656 (2) (2×)	Cu(11)—I(3)	2,661 (3) (2×)
Te(1)—Te(3)	2,776 (1)	Te(2)—Te(3)	2,769 (1)				
Te(1)—Te(1)—Te(3)	99,81 (4)			I(3)—Cu(11)—I(1)	102,09 (3) (2×)		
Te(2)—Te(2)—Te(3)	102,20 (4)			I(3)—Cu(11)—I(1)	102,60 (3) (2×)		
Te(1)—Te(3)—Te(2)	101,32 (4)			I(3)—Cu(11)—I(3)	123,4 (2)		
				I(1)—Cu(11)—I(1)	126,4 (2)		
Cu(12)—I(3)	2,667 (1) (4×)	Cu(21)—I(1)	2,723 (3) (2×)	Cu(21)—I(2)	2,644 (3) (2×)		
I(3)—Cu(12)—I(3)	101,98 (3) (2×)			I(1)—Cu(21)—I(2)	101,34 (3) (2×)		
I(3)—Cu(12)—I(3)	104,39 (3) (2×)			I(1)—Cu(21)—I(2)	102,16 (3) (2×)		
I(3)—Cu(12)—I(3)	122,95 (3) (2×)			I(1)—Cu(21)—I(1)	121,0 (2)		
				I(2)—Cu(21)—I(2)	131,1 (2)		
Cu(22)—I(2)	2,666 (1) (4×)	Cu(312)—I(2)	2,671 (2) (2×)	Cu(312)—Te(3)	2,599 (2) (2×)		
I(2)—Cu(22)—I(2)	100,57 (3) (2×)			I(2)—Cu(312)—I(2)	100,5 (1)		
I(2)—Cu(22)—I(2)	100,78 (3) (2×)			I(2)—Cu(312)—Te(3)	109,39 (3) (2×)		
I(2)—Cu(22)—I(2)	129,02 (3) (2×)			I(2)—Cu(312)—Te(3)	111,42 (3) (2×)		
				Te(3)—Cu(312)—Te(3)	113,9 (1)		
Cu(321)—I(1)	2,682 (2)	Cu(321)—Te(1)	2,595 (2)	Cu(41)—I(1)	2,569 (9)	Cu(41)—I(2)	2,729 (9)
Cu(321)—I(3)	2,667 (2)	Cu(321)—Te(2)	2,596 (2)	Cu(41)—I(2)	2,696 (9)	Cu(41)—I(2)	2,683 (9)

Tabelle 4 (Fort.)

I(1)—Cu(321)—I(3)	101,74 (6)	I(1)—Cu(41)—I(2)	127,8 (4)
I(1)—Cu(321)—Te(1)	109,40 (7)	I(1)—Cu(41)—I(2)	104,0 (3)
I(1)—Cu(321)—Te(2)	109,92 (9)	I(1)—Cu(41)—I(2)	104,4 (3)
I(3)—Cu(321)—Te(1)	113,24 (9)	I(2)—Cu(41)—I(2)	125,6 (3)
I(3)—Cu(321)—Te(2)	108,35 (7)	I(2)—Cu(41)—I(2)	98,4 (3)
Te(1)—Cu(321)—Te(2)	113,53 (7)	I(2)—Cu(41)—I(2)	99,4 (3)
Cu(42)—I(1)	2,670 (8)	Cu(42)—I(2)	2,651 (9)
Cu(42)—I(1)	2,700 (9)	Cu(42)—I(3)	2,727 (9)
I(1)—Cu(42)—I(1)	123,9 (3)		
I(1)—Cu(42)—I(2)	103,7 (3)		
I(1)—Cu(42)—I(2)	101,7 (3)	Cu(11)—Cu(42)	1,77 (1) (2×)
I(1)—Cu(42)—I(3)	100,0 (3)	Cu(21)—Cu(41)	1,56 (1) (2×)
I(1)—Cu(42)—I(3)	99,8 (3)	Cu(21)—Cu(42)	1,81 (1) (2×)
I(2)—Cu(42)—I(3)	131,0 (3)	Cu(22)—Cu(41)	1,775 (9) (4×)

keiten. Es zeigten sich dabei einige Änderungen in den Besetzungswahrscheinlichkeiten; insbesondere blieb die Atomlage Cu(43) unbesetzt. Die Lage Cu(22) in ($\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{3}{8}$) zeigte einen grossen Temperaturfaktor in Richtung der *c*-Achse. Deshalb wurde diese Lage aufgeteilt in die Positionen 16(g) mit ($\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{3}{8} \pm \Delta z$). Für die Annahme, dass auch die Lage Cu(12) voll besetzt ist, fand sich keine Bestätigung.

Die Überstruktur liess sich schliesslich bei Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren und bei isotroper Extinktionskorrektur (Larson, 1967) bis zu einem *R*-Wert von $R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|} = 0,059$ verfeinern. Bei den Verfeinerungen wurde die Funktion $\sum w(|F_o| - |F_c|/K)^2$ mit $w = 1/\sigma_F^2$ minimisiert. Als Atomformfaktoren wurden die von Cromer & Mann (1968) angegebenen Werte verwendet. Eine Dispersionskorrektur nach Templeton (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1968) wurde für alle Atome durchgeführt. Bei der abschliessenden Verfeinerung

wurden sämtliche Parameter verfeinert. Für die Gesamtstruktur ergab sich dabei ein *R*-Wert von 0,036 und für die Überlagerungsstruktur von *R* = 0,030. Die Parameter sämtlicher Atomlagen sind in Tabelle 3 wiedergegeben.* Interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 4 aufgeführt. Sämtliche Berechnungen wurden mit dem XRAY-72-System (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) durchgeführt.

Diskussion

Das wesentlichste Ergebnis der Überstrukturbestimmung ist die geordnete Verteilung der Cu(3)-Atome auf zwei Lagen, wodurch die Koordinationszahl der Te-Atome von vier auf drei verkleinert wird. Die Verknüpfung der Te-Schraube mit den Cu₄-Tetraederketten erfolgt also in geordneter Weise. Dagegen weisen die Cu-Lagen im Inneren der Cu₄-Tetraederkette nach wie vor eine statistische Verteilung auf. Allerdings ergibt auch hier die Überstrukturanalyse einen höheren Grad an Ordnung. Es werden nicht alle Cu-Lagen besetzt, die beim Übergang in die Überstrukturzelle erzeugt werden, während die Lage Cu(12) fast vollständige Besetzung zeigt (vgl. Tabelle 3). Die Ionenleitung wird bei CuTeI und in der Tieftemperaturmodifikation von CuTeBr nur von den Cu-Lagen in den Tetraederketten getragen, und es ist

* Die Liste der Strukturformfaktoren und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34039: 18 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

deshalb eine anisotrope Cu-Leitfähigkeit zu erwarten. Beim CuTeBr wird beim Übergang zur Hochtemperaturmodifikation, bei der die Überstrukturreflexe reversibel verschwinden und die Cu(3)-Lagen statistisch besetzt sind, wahrscheinlich der Übergang zu einer näherungsweise isotropen Ionenleitung erfolgen, wie sie auch beim CuTeCl auftreten dürfte. Diese Fragen können jedoch endgültig erst nach Messungen der Leitfähigkeit an Einkristallen beantwortet werden, die inzwischen für CuTeBr hergestellt werden konnten (von Alpen, Fenner, Rabenau, Predel & Schluckebier, 1978).

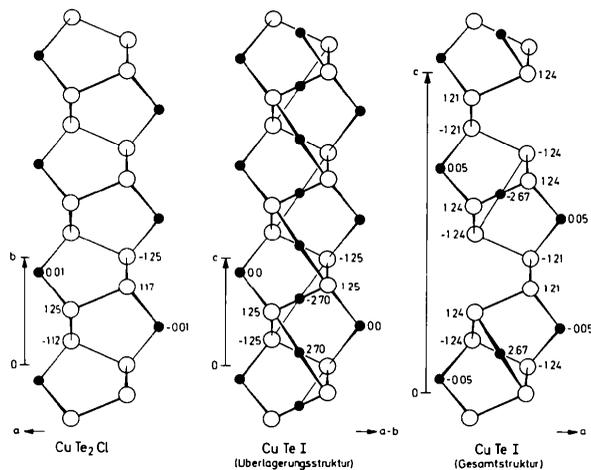


Fig. 2. Vergleich der Te-Schrauben in CuTe₂Cl, CuTeI (Überlagerungsstruktur) und CuTeI (Überstruktur). Am linken Rand der Schrauben sind die Identitätsperioden und Ursprünge in den jeweiligen Strukturen angegeben. Die Blickrichtungen auf die Schrauben wurden einheitlich gewählt. Die Beziehung zu den Achsen in den jeweiligen Strukturen ist am unteren Rand der Zeichnung angegeben. Die Zahlen geben die Abweichung der Atome von der Zeichenebene in Å an. Die grossen offenen Kreise symbolisieren die Te-Atome, die kleinen ausgefüllten die Cu-Atome.

Die metrischen Daten der Schrauben von Telluratomen werden durch die unterschiedliche strukturelle Umgebung nur wenig beeinflusst. Dies zeigt ein Vergleich der 'Te-Schrauben' in CuTe₂Cl (Fenner, 1976), in der Überlagerungsstruktur von CuTeI (Fenner & Rabenau, 1976) und in der Überstruktur von CuTeI. Diese 'Te-Schrauben' sind in Fig. 2 einander gegenübergestellt. In CuTe₂Cl sind die Schrauben über die Cu- und Cl-Atome zu Schichten verknüpft, in den CuTeI-Phasen sind die Te-Baueinheiten mit der Symmetrie (bzw. Pseudosymmetrie) 4₁ dagegen räumlich in den *a*- und *b*-Richtungen über Cu-Atome [Cu(3), bzw. Cu(312) und Cu(321)] mit den CuI₄-Tetraederketten verknüpft.

Literatur

- ALPEN, U. VON, FENNER, J., MARCOLL, J. D. & RABENAU, A. (1977). *Electrochim. Acta*, **22**, 801–803.
- ALPEN, U. VON, FENNER, J., RABENAU, A., PREDEL, B. & SCHLUCKEBIER, G. (1978). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **438**, 5–14.
- CARKNER, P. M. & HAENDLER, H. M. (1976). *J. Solid State Chem.* **18**, 183–189.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- FENNER, J. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3084–3086.
- FENNER, J. & RABENAU, A. (1976). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **426**, 7–14.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1967). Bd. II, S. 302–305. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Bd. III, S. 215–216. Birmingham: Kynoch Press.
- LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–665.
- NEUBÜSER, J. & WONDRAUSCHEK, H. (1969). *Maximal Subgroups of the Space Groups*. Univ. Karlsruhe.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). XRAY-72-System. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.