

# Synthese, Struktur und elektronische Eigenschaften von $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$

Wolfgang Tremel\*<sup>1</sup>, Ulrich Wortmann, Thomas Vomhof und Wolfgang Jeitschko

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster, F.R.G.

Eingegangen am 21. April 1993

**Key Words:** Copper niobium telluride / Layer compounds / Low-dimensional compounds / Electrical properties / Band structures

## Synthesis, Structure and Electronic Properties of $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$

$\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$  is obtained from the elements in a sealed quartz ampoule at 850°C. The structure of  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$  is related to the  $\text{CdI}_2$  type. The Cu atoms are disordered and situated in tetrahedral sites between the  $\text{NbTe}_2$  layers. The Nb atoms form zig-zag chains extending in one direction within the layers. This deformation of the Nb sublattice from trigonal symmetry is typical for  $\text{CdI}_2$  derivatives with formal electron

counts close to  $d^2$  on the early transition metal. The magnetic susceptibility is temperature-independent between 4 K and 300 K (Pauli paramagnetism). Resistivity measurements confirm the metallic behavior of the compound. The crystal structure and the physical properties are in agreement with the results of tight-binding band-structure calculations.

In Lehrbüchern der Anorganischen Chemie wird bisweilen auf Parallelen im chemischen Verhalten von Tellur und seinen leichteren Homologen Selen und Schwefel in Chalkogeniden hingewiesen (s. z. B. Lit.<sup>[1]</sup>). Ergebnisse der letzten Jahre lassen jedoch Zweifel an diesen Parallelen aufkommen. Häufig findet man bei einem Vergleich von Seleniden und Sulfiden mit Telluriden sehr prägnante Unterschiede. Seien es „Tellur-reiche“ Spezies wie  $\text{CsTe}_4$ <sup>[2]</sup>,  $[\text{NbTe}_{10}]^{3-}$ <sup>[3]</sup> und  $(\text{Te}_2)_2\text{I}_2$ <sup>[4]</sup>, „Tellur-arme“ Vertreter wie  $\text{Ta}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Ta}_6\text{Te}_5$ <sup>[5]</sup>, oder seien es – wie  $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$ <sup>[6]</sup>,  $[\text{Au}_2\text{Te}_4]^{2-}$ <sup>[7]</sup> und  $\{\text{Te}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]\}_2$ <sup>[8]</sup> – Beispiele aus Festkörper-, Komplex- oder Organometallchemie: meist gibt es keine Entsprechungen bei den Sulfiden und Seleniden, während andererseits zu vielen Schwefel- oder Selenverbindungen keine Tellur-Analoga bekannt sind.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Existenz ternärer Telluride der elektronenarmen Übergangsmetalle konnten wir durch Reduktion von  $\text{NbTe}_2$  bzw.  $\text{TaTe}_2$ <sup>[9]</sup> mit Elementen der Eisen-Gruppe neue schichtartig aufgebaute ternäre Telluride der Zusammensetzungen  $\text{MM}'\text{Te}_2$  ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $M' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )<sup>[10–16]</sup>,  $\text{Ta}_2\text{Ni}_3\text{Te}_5$ <sup>[10,11]</sup>,  $\text{TaM}'_2\text{Te}_2$  ( $M' = \text{Co}, \text{Ni}$ )<sup>[12,18]</sup>,  $\text{M}'_2\text{FeTe}_4$  ( $M' = \text{Nb}, \text{Ta}$ )<sup>[10,17]</sup> und  $\text{TaFe}_{1.14}\text{Te}_3$ <sup>[17,19]</sup> darstellen. Entsprechende Versuche mit Elementen der Münzmetalle führten zur Synthese von  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$ , über dessen Struktur und Eigenschaften wir im folgenden berichten.

## Synthese von $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$

Kristallines  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$  wird durch chemischen Transport mit Iod aus den Elementen im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis oder  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$ -Pulver (Temperaturgradient 950 → 850°C) erhalten. Die Darstellung phasenreinen kristallinen Materials ist jedoch auch ohne Zusatz eines Transportmittels möglich, da sich im Temperaturbereich oberhalb von 650°C  $\text{Cu}_n\text{Te}_m$ -Schmelzen bilden<sup>[20]</sup>, aus denen die Synthese durch langsames Abkühlen erfolgen kann. Produkt-Kristalle müssen jedoch in diesem Fall manuell aussortiert werden. Die Zusammensetzung der Proben unter den angegebenen Bedingungen entspricht dabei ebenfalls  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$ ; es gibt keine Hinweise auf die Bildung einer zu  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ <sup>[21]</sup> Spinell-analogen Verbindung  $\text{CuNb}_2\text{Te}_4$ . Die Ta-analoga Verbindung  $\text{Cu}_x\text{TaTe}_2$  konnte bislang nicht erhalten werden. Auch der Ersatz von Cu durch Ag bzw. Au gelang bisher nicht<sup>[17]</sup>.

metrischen Verhältnis oder  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$ -Pulver (Temperaturgradient 950 → 850°C) erhalten. Die Darstellung phasenreinen kristallinen Materials ist jedoch auch ohne Zusatz eines Transportmittels möglich, da sich im Temperaturbereich oberhalb von 650°C  $\text{Cu}_n\text{Te}_m$ -Schmelzen bilden<sup>[20]</sup>, aus denen die Synthese durch langsames Abkühlen erfolgen kann. Produkt-Kristalle müssen jedoch in diesem Fall manuell aussortiert werden. Die Zusammensetzung der Proben unter den angegebenen Bedingungen entspricht dabei ebenfalls  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$ ; es gibt keine Hinweise auf die Bildung einer zu  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ <sup>[21]</sup> Spinell-analogen Verbindung  $\text{CuNb}_2\text{Te}_4$ . Die Ta-analoga Verbindung  $\text{Cu}_x\text{TaTe}_2$  konnte bislang nicht erhalten werden. Auch der Ersatz von Cu durch Ag bzw. Au gelang bisher nicht<sup>[17]</sup>.

## Kristallstruktur von $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$

Der Aufbau von  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$  (Abb. 1) leitet sich von der  $\text{CdI}_2$ -Struktur ab. Die Te-Atome bilden eine verzerrte hexagonale Dichtestpackung, deren Oktaederlücken zur Hälfte mit Nb-Atomen gefüllt werden, so daß Zwischenschichten in Ebenen senkrecht zur *c*-Achse des  $\text{CdI}_2$ -Stammgitters alternierend voll besetzt und unbesetzt sind. Ein Drittel der vier Tetraederlücken ist statistisch mit Cu-Atomen zwischen den  $\text{NbTe}_2$ -Schichten besetzt. Die Verzerrung der *hcp*-Grundstruktur zeigt sich anhand der Nb–Te-Bindungsabstände, die im Bereich von 2.770(1) und 2.942(1) Å liegen, sowie der Te–Nb–Te-Winkel, die zwischen 75.7(1) und 112.4(1)° bzw. zwischen 157.0(1) und 160.8(1)° betragen.

Die Struktur des Nb-Teilgitters weicht in charakteristischer Weise von der 3<sup>6</sup>-Metallanordnung der unverzerrten  $\text{CdI}_2$ -Struktur ab. Das in der  $\text{CdI}_2$ -Struktur auftretende reguläre Teilgitter aus Metall-Atomen bricht auf, und gewinkelte Ketten aus Metall-Atomen werden gebildet. Der Nb–Nb-Abstand innerhalb der Ketten beträgt 3.084(2) Å

[\*] Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie, Universität Mainz, Becherweg 24, D-55128 Mainz.

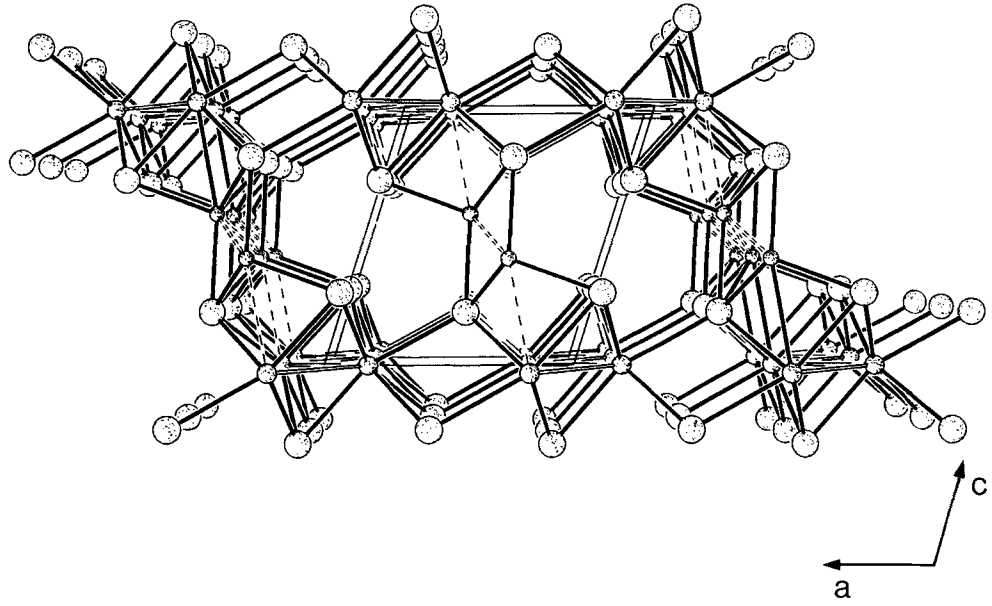


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Struktur von  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$  längs [010] (große Kreise: Te; mittlere Kreise: Nb; kleine Kreise: Cu); Bindungsabstände:  $d_{\text{Nb-Nb}} = 3.085(1)$  Å (Doppellinien);  $d_{\text{Cu-Cu}} = 2.406(2)$  Å (unterbrochene Doppellinien);  $d_{\text{Nb-Cu}} = 3.006(2)$  Å (gestrichelte Linien)

und liegt damit in einem Bereich, der direkte Metall–Metall-Wechselwirkungen zuläßt, während die Nb–Nb-Abstände zwischen den Ketten mehr als 4 Å betragen. Die Transformation erinnert an den NiAs → MnP-Strukturwechsel<sup>[22,23]</sup> und wird auch in ähnlicher Weise durch die elektronische Struktur der Verbindung gesteuert (vgl. folgenden Abschnitt).

Die Strukturverwandtschaft von  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$ - und  $\text{CdI}_2$ -Struktur läßt sich mit Hilfe von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen<sup>[24]</sup> darstellen. Die Besetzung einer der beiden Oktaederlücken in der Elementarzelle einer *hcp*-Struktur der Te-Atome ist ohne Zellvergrößerung möglich. Der resultierende  $\text{CdI}_2$ -Typ gehört einer translationengleichen Untergruppe von  $P6_3/m2/m2/c$  an. Die  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$ -Struktur basiert – wie der  $\text{CdI}_2$ -Typ – auf einer *hcp*-Anordnung der Te-Atome, die Symmetrieverwandtschaft beider Strukturen ist somit über die Symmetrie der Dichtestpackung gegeben. Es ist zunächst eine Zellverdopplung notwendig, die zu einer C-zentrierten, orthohexagonalen Zelle (Raumgruppe:  $C2/m2/c2_1/m$ ) führt. Der anschließende Symmetrieabbau, der mit der relevanten Strukturverzerrung des Nb-Teilgitters einhergeht, sowie die Besetzung der Tetraederlücken zwischen den NbTe<sub>2</sub>-Schichten mit Cu-Atomen führen im Folgeschritt zur Struktur von  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$ . Die Symmetriebeziehungen der Strukturen sind schematisch in Abb. 2 dargestellt.

Eine ähnliche Situation findet man im Fall der  $\beta$ -MoTe<sub>2</sub>- bzw. der WTe<sub>2</sub>-Struktur<sup>[25]</sup>. Auch hier bilden die Chalcogen-Atome eine hexagonale Dichtestpackung, deren Oktaederlücken zur Hälfte schichtweise mit Mo- oder W-Atomen besetzt sind. Wie zuvor führt die (elektronisch bedingte) Gitterverzerrung zu dem vertrauten Strukturmotiv<sup>[22,26–28]</sup>, gewinkelte Mo–Mo- bzw. W–W-Ketten, wobei hier jedoch die MTe<sub>2</sub>-Schichten in einer AB-Abfolge gestapelt sind.

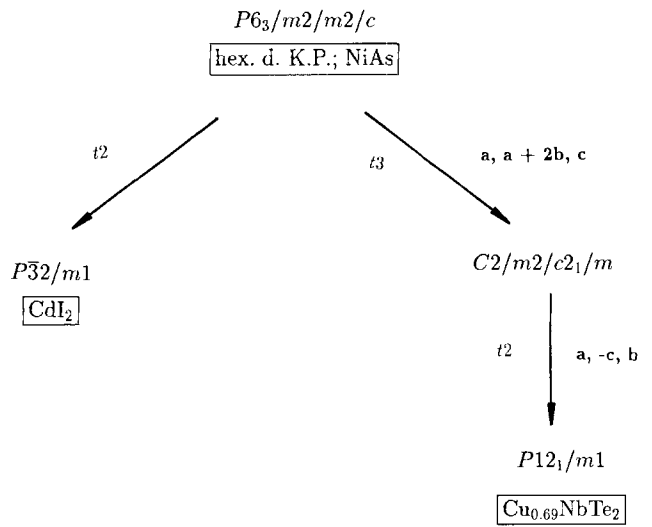


Abb. 2. Schema der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen den Kristallstrukturen von NiAs,  $\text{CdI}_2$  und  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$

Auch für NbTe<sub>2</sub><sup>[9,28,29]</sup> findet man eine  $\text{CdI}_2$ -Strukturvariante, bei der das Teilgitter der Metall-Atome in einer für die d<sup>1</sup>-Besetzung des 4d-Bands typischen Weise verzerrt ist. Man beobachtet nun das Auftreten von Nb–Nb-gebundenen Bändern (vgl. Abb. 3). Die Stabilität dieses Nb–Nb-Bindungsmusters beruht – ebenso wie die der gewinkelten Ketten im  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$  – auf der elektronischen Struktur der Verbindung.

Neben einigen ternären Verbindungen  $\text{Cu}_{1+x}\text{Nb}(\text{Ta})_{1+y}\text{S}_2$ <sup>[30,31]</sup> wurden von Le Nagard et al. zwei verwandte Thio-Verbindungen von Vanadium,  $\text{Cu}_{0.65}\text{VS}_2$ <sup>[32]</sup> und  $\text{Cu}_{0.75}\text{VS}_2$ <sup>[33]</sup> beschrieben. Der Aufbau der Cu-ärmeren Phase,  $\text{Cu}_{0.65}\text{VS}_2$ , entspricht bezüglich der VS<sub>2</sub>-Teilstruktur dem von  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$ . Auch hier liegt eine hexagonal dichteste Packung von Chalcogen-Atomen vor, deren Oktaeder-

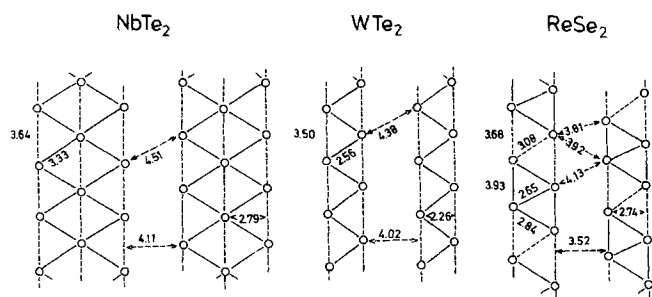


Abb. 3. Schematische Darstellung des Teilgitters der Metall-Atome in  $\text{NbTe}_2$ ,  $\text{WTe}_2$  und  $\text{ReSe}_2$

lücken schichtenweise mit V-Atomen besetzt und deren Tetraederlücken zwischen den  $\text{VS}_2$ -Schichten zu insgesamt 32.5% mit Cu-Atomen besetzt sind. Die Elementarzelle von  $\text{Cu}_{0.65}\text{VS}_2$  ist jedoch in Richtung der  $c$ -Achse verdoppelt; die Verdopplung ist durch eine Ordnung des Cu-Teilgitters bedingt. Entsprechende Überstruktur-Reflexe konnten im Fall von  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$  nicht beobachtet werden. Eine Nahordnung ist hierdurch jedoch nicht auszuschließen.

Den analytischen und strukturanalytischen Untersuchungen zufolge ist der Cu-Gehalt von  $\text{Cu}_x\text{NbTe}_2$  im Rahmen der Fehlergenauigkeit konstant. Der verfeinerte Besetzungsfaktor für die Cu-Lagen beträgt 0.688(6). Man muß daher davon ausgehen, daß benachbarte Tetraederlücken zum Teil gleichzeitig besetzt sind. Der Cu–Cu-Abstand beträgt 2.407(2) Å, so daß die Besetzung benachbarter Tetraederplätze nicht – wie in einigen Kupfer-Übergangsmetall-Sulfiden und -Seleniden – aus geometrischen Gründen auszuschließen ist<sup>[30,31]</sup>.

Cu ist, wie photoelektronenspektroskopische Untersuchungen<sup>[38]</sup> zeigen, in Sulfiden und Seleniden stets einwertig und als nichtmagnetisches  $d^{10}$ -Ion elektronisch abgesättigt. Cu–Cu-Abstände von ca. 2.4 Å sind aus verschiedenen Molekülverbindungen bekannt. So beträgt der Cu–Cu-Abstand in oligomeren Cu-Alkylen wie  $\{\text{Cu}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\}_4$  2.42 Å<sup>[34]</sup>, und sehr kurze Cu–Cu-Abstände von 2.35 Å wurden in einem Cu-Komplex mit Pentaazenido-Liganden beobachtet<sup>[35]</sup>. Die Möglichkeit bindender Cu–Cu-Wechselwirkungen wurde im Zusammenhang mit diesen Verbindungen diskutiert<sup>[36,37]</sup>. Trotz der insgesamt großen Zahl von Beispielen ist jedoch umstritten, ob die kurzen Abstände Metall–Metall-Bindungen zugeordnet werden können.

Im Gegensatz zu entsprechenden Abständen in  $\text{Cu}_{0.23}\text{Nb}_{1.20}\text{S}_2$  ( $d_{\text{Cu–Nb}} = 2.815$  Å)<sup>[30]</sup>,  $\text{Cu}_{0.5}\text{NbS}_2$  ( $d_{\text{Cu–Nb}} = 2.810$  Å)<sup>[31]</sup>,  $\text{Cu}_{0.8}\text{Ta}_2\text{S}_6$  ( $d_{\text{Cu–Ta}} = 2.804$  Å)<sup>[39]</sup>,  $\text{CuTaTe}_3$  ( $d_{\text{Cu–Nb}} = 2.781$  Å)<sup>[40]</sup>,  $\text{Cu}_{0.65}\text{VS}_2$  ( $d_{\text{Cu–V}} = 2.72\text{–}2.78$  Å)<sup>[32]</sup> oder  $\text{Cu}_{0.75}\text{VS}_2$  ( $d_{\text{Cu–V}} = 2.78$  Å)<sup>[33]</sup> ist der Cu–Nb-Abstand in  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$  mit 3.006(2) Å relativ groß, so daß keinerlei Hinweise auf bindende Cu–Nb-Wechselwirkungen vorzuliegen scheinen. Demgegenüber steht jedoch die Tatsache, daß lediglich zwei der insgesamt acht vorhandenen Tetraederplätze der Zelle besetzt sind. Diese Tetraederlücken teilen (i) gemeinsame Kanten mit besetzten Oktaederlücken aufeinanderfolgender  $\text{NbTe}_2$ -Schichten und sind (ii) benachbart, d.h. sie teilen eine ge-

meinsame Te–Te-Kante. Im Gegensatz dazu besetzen die Cu-Atome in  $\text{Cu}_{0.65}\text{VS}_2$  in statistischer Weise Tetraederplätze zwischen den  $\text{VS}_2$ -Schichten. Ein plausibler Grund für die bevorzugte Besetzung bestimmter Gitterpositionen in der  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$ -Struktur wären attraktive Cu–Nb- bzw. Cu–Cu-Wechselwirkungen bei Besetzung der aktuellen Positionen (bzw. repulsive Wechselwirkungen bei Besetzung der unbesetzten Lagen). Als Hinweis auf bindende Cu–Ta-Wechselwirkungen wurden die im Fall von  $\text{Cu}_{0.8}\text{Ta}_2\text{S}_6$ <sup>[39]</sup> beobachteten Verschiebungen der Cu-Atome aus den Zentren der S-Tetraeder interpretiert. Da jedoch entsprechende Verschiebungen in der  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$ -Struktur nicht auftreten, sollte die bevorzugte Besetzung der aktuellen Cu-Lagen auf attraktive Cu–Cu-Wechselwirkungen zurückzuführen sein.

### Elektronische Struktur von $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$

Auf der Basis der Strukturbeschreibung ergeben sich für die Struktur von  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$  zwei Fragen: (1) Ist die Bildung der gewinkelten Nb–Nb-Ketten elektronisch bedingt und (2) liegen attraktive Cu–Cu- und Cu–Nb-Wechselwirkungen vor?

Ein geeigneter Ausgangspunkt für die Beschreibung der elektronischen Struktur sind die in der  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$ -Struktur auftretenden Doppelketten kantenverknüpfter  $\text{NbTe}_6$ -Oktaeder. Bei oktaedrischer Koordination der Metall-Atome spaltet der 4d-Orbitalsatz von Niob in die  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Komponenten auf. Die  $t_{2g}$ -Bänder einer  $\text{Nb}_2\text{Te}_{10}$ -Doppelkette mit idealisierter Oktaederkoordination der Nb-Atome ist in Abb. 4a dargestellt, Abb. 4b zeigt die Bandstruktur für das entsprechende Fragment der  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$ -Struktur. In Systemen mit  $d^0\text{–}d^6$ -Besetzung ist nur das  $t_{2g}$ -Band besetzt. Die sechs tiefliegenden d-Bänder der Doppelkette leiten sich von den  $t_{2g}$ -Bändern der Nb-Atome ab. Die entsprechenden Bänder sind in Abb. 4 mit der Bezeichnung a, b und c versehen. Die zugehörigen Kristallorbitale sind für  $k = 0$  in Abb. 5a dargestellt. Eine Translationseinheit der Modellkette enthält zwei Nb-Atome, so daß eine (+)- bzw. (–)-Kombination von  $t_{2g}$ -Orbitalen möglich ist, die in Abb. 5 durch ein entsprechendes Subscript angedeutet ist. Die Kristallorbitale der  $t_{2g}$ -Bänder am Zonenrand, d.h. für  $k = \pi/b$ , sind in Abb. 5b dargestellt. In der idealisierten Struktur sind die Nb–Nb-Abstände lang (ca. 3.4 Å), und das  $t_{2g}$ -Band ist schmal. Die Deformation zur Realstruktur führt jedoch zu einer signifikanten Bandverbreiterung. Ein Paar von Bändern, in Abb. 4b mit  $a_+$  und  $a_-$  bezeichnet, wird durch direkte Nb–Nb-Bindungen stabilisiert, während sein Gegenpart,  $c_+$  und  $c_-$ , durch antibindende Nb–Nb-Wechselwirkungen destabilisiert wird. Das dritte Band, b, ist in erster Näherung Nb–Nb-nichtbindend und bleibt in seiner Lage unverändert. Für ein  $d^2$ -System (z.B.  $\text{MoTe}_2$ ) wird lediglich Band a besetzt, und die verzerrte Struktur ist energetisch bevorzugt. Für  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$  ergibt sich in einer formalen Betrachtungsweise eine  $d^{1.69}$ -Besetzung des  $t_{2g}$ -Bands, so daß auch hier die beobachtete Strukturdeformation verständlich ist. Der Energiegewinn ist jedoch nicht ausreichend, um diese Struktur auch in  $d^1$ -Systemen zu stabilisieren. Man findet – wie im vorigen Ab-

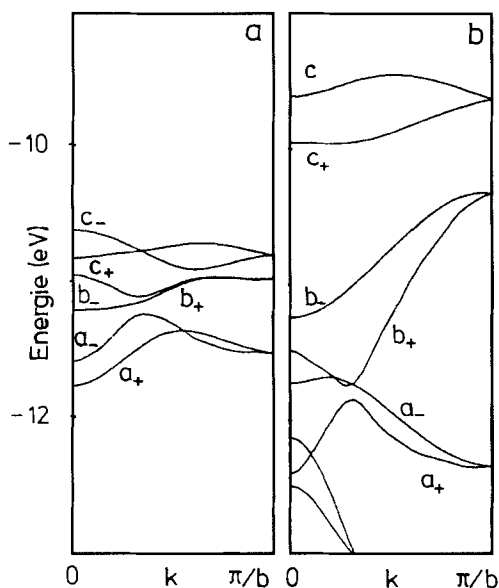


Abb. 4.  $t_{2g}$ -Bänder einer eindimensional unendlichen  $Nb_2Te_6$ -Kette kantenvknüpfter  $NbTe_6$ -Oktaeder: (a) 1D-Kette unverzerrter Oktaeder (mit idealisierter Struktur); (b) 1D-Kette verzerrter Oktaeder (entsprechend der  $NbTe_2$ -Realstruktur von  $Cu_{0.69}NbTe_2$ )

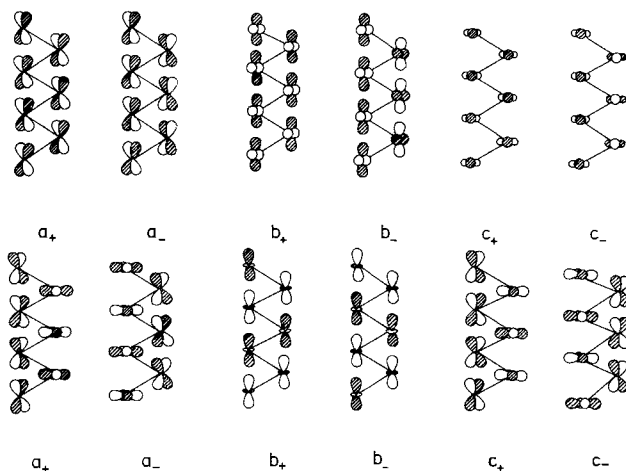


Abb. 5. Kristallorbitale der eindimensional-unendlichen  $Nb_2Te_6$ -Kette bei  $k = 0$  (oben) und  $k = \pi/b$  (unten)

schnitt (vgl. Abb. 3) erwähnt – für  $NbTe_2$  eine weitere  $CdI_2$ -Strukturvariante, deren maximale Stabilisierung bei einer  $d^{1.33}$ -Besetzung des  $t_{2g}$ -Bands erreicht wird<sup>[43]</sup>.

Auch bei Besetzung der b-Bänder in Abb. 5 ist die verzerrte Struktur bevorzugt. Eine Betrachtung der zugehörigen Kristallorbitale bei  $k = 0$  und  $k = \pi/b$  zeigt jedoch, daß hier zusätzlich auch 1,3-Wechselwirkungen (wie in der  $NbTe_2$ -Teilstruktur von  $Cu_{0.69}NbTe_2$ ) auftreten sollten. Tatsächlich beobachtet man in  $d^3$ -Systemen wie  $ReSe_2$ <sup>[26,41,42]</sup>,  $Mo_2S_3$ <sup>[27]</sup> oder  $Tc_2As_3$ <sup>[43]</sup> aufgrund dieser 1,3-Wechselwirkungen eine weitere Strukturdeformation, die als Peierls-Verzerrung interpretiert werden kann.

Es sei hinzugefügt, daß sich die Strukturen von  $\beta$ - $MoTe_2$ <sup>[25]</sup>,  $WTe_2$ <sup>[25]</sup> und  $ReSe_2$ <sup>[41]</sup> auch auf der Basis von Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen verstehen lassen.

Das Metall-Atom gibt in diesem formalen Bild vier Elektronen an die Chalcogen-Atome ab, so daß für Mo und W zwei, für Re drei Elektronen am Metall-Atom verbleiben. Die zwei bzw. drei „freien“ Valenzelektronen werden zur Ausbildung von Metall–Metall- $\sigma$ -Bindungen benutzt. Diese Betrachtungsweise wird jedoch den Bindungsverhältnissen in  $Cu_{0.69}NbTe_2$  nicht voll gerecht und stößt bei der Interpretation elektronisch induzierter Phasenübergänge in  $d^2$ - oder  $d^3$ -Systemen, sowie der  $NbTe_2$ -Struktur oder verwandter Verbindungen wie  $AV_5S_8$  ( $A = Na, K, Tl$ )<sup>[28,44]</sup> an ihre Grenzen.

Abb. 6 zeigt die berechnete Bandstruktur für  $Cu_{0.69}NbTe_2$  entlang der Symmetrielinie  $X-\Gamma-Z$  und  $\Gamma-Y$ . Die a- und b-Bänder längs  $\Gamma-Y$  sind wie in Abb. 4 bezeichnet. Das Fermi-Niveau<sup>[45]</sup> schneidet Band  $a_+$  längs  $\Gamma-Y$  und Band  $b_+$  längs  $X-\Gamma$ ; man erwartet demnach metallische Leitfähigkeit, mit Vorzugsrichtung längs  $b$ . Abb. 7a zeigt die berechnete Zustandsdichte für  $Cu_{0.69}NbTe_2$ . Das Fermi-Niveau liegt in einem Bereich endlicher Dichte, in Übereinstimmung mit den erwarteten metallischen Eigenschaften. Die Cu-Zustände liegen unterhalb des Fermi-Niveaus in einem sehr schmalen Bereich von ca. 3 eV, die Cu-3d-Zustände sind nahezu vollständig besetzt. Im Gegensatz dazu besitzen die Nb-zentrierten Bänder – wie bereits anhand der Bandstruktur ersichtlich – eine beträchtliche Dispersion. Die korrespondierenden Zustände erstrecken sich über einen Bereich von mehr als 10 eV. Der Großteil der Te-Zustände ist am Fermi-Niveau besetzt.

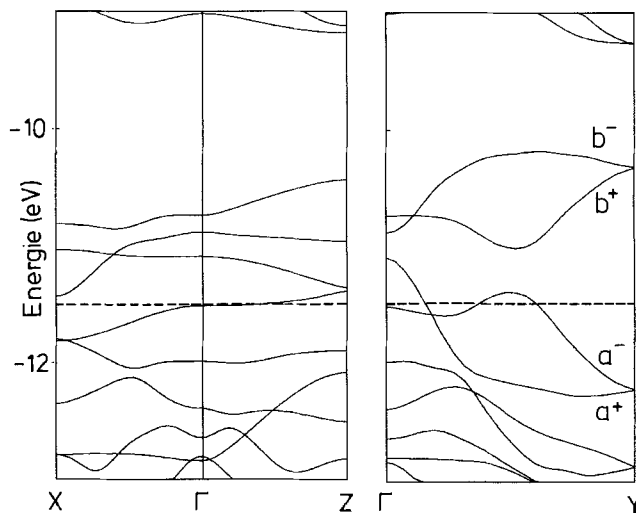


Abb. 6. Bandstruktur von  $CuNbTe_2$  ( $Cu_{0.69}NbTe_2$ -Struktur) entlang dreier Symmetrielinien; das Fermi-Niveau (entsprechend  $Cu_{0.69}NbTe_2$ ) ist durch eine horizontale Linie markiert

Eine Teilantwort auf die Frage nach Metall–Metall-Wechselwirkungen läßt sich mit Hilfe der COOP-Kurven (Crystal Orbital Overlap Population) in Abb. 7c geben<sup>[46]</sup>. Die Zustände am Fermi-Niveau sind Nb–Nb-bindend (Nb–Nb-Überlappungspopulation: 0.266), eine signifikante Veränderung der Elektronenkonzentration würde zu einem Verlust Nb–Nb-bindender Wechselwirkungen durch

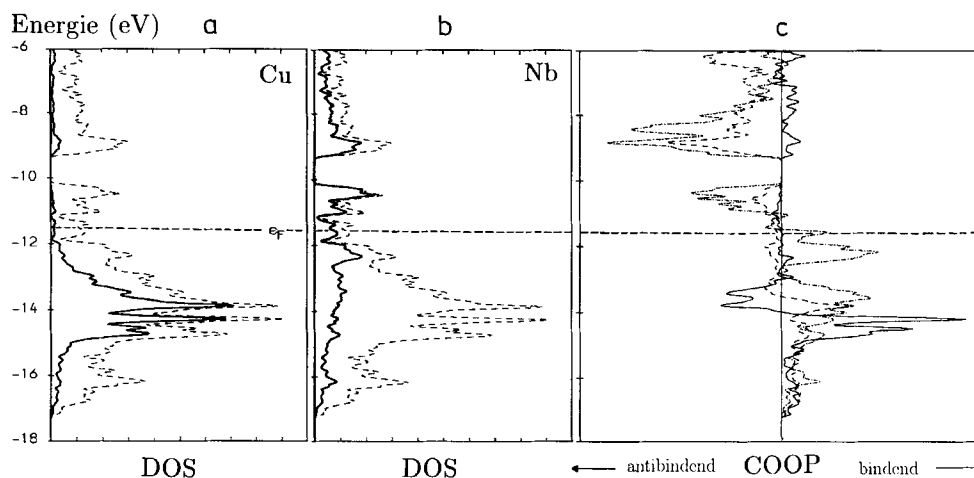


Abb. 7. Zustandsdichte- und COOP-Diagramme für  $\text{CuNbTe}_2$  ( $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$ -Struktur); Gesamtdichte (unterbrochene Linie), das Fermi-Niveau ist durch eine horizontale Linie markiert: (a) Cu-Teildichte (durchgezogene Kurve); (b) Nb-Teildichte (durchgezogene Kurve); (c) COOP-Diagramm: Cu–Cu (durchgezogene Linie); Nb–Nb (strichpunktierte Linie); Cu–Nb (gestrichelte Linie)

Entleerung Nb–Nb-bindender oder durch Besetzung Nb–Nb-antibindender Zustände führen.

Nb–Cu- und Cu–Cu-Wechselwirkungen sind dagegen von Änderungen der Elektronenkonzentration kaum betroffen. Die berechnete Cu–Cu-Überlappungspopulation ist mit 0.106 beträchtlich, und deutet den stabilisierenden Beitrag von Cu–Cu-bindenden Wechselwirkungen an. Die Nb-Atome besitzen darüber hinaus freie Akzeptororbitale, die zur Wechselwirkung mit geeigneten Donororbitalen der Cu-Atome befähigt sind. Für die Cu–Nb-Überlappungspopulation ergibt sich mit 0.085 ein positiver und signifikanter Wert, so daß man auch von der Existenz bindender Cu–Nb-Wechselwirkungen ausgehen kann, die eine Stabilisierung der  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$ -Struktur zur Folge haben.

Auch in der Struktur von  $\text{Cu}_{0.65}\text{VS}_2$  ist die Ausbildung von Cu–Cu-Bindungen bei Besetzung benachbarter Tetraederlücken durchaus möglich. Die Verteilung von Cu-Kationen auf eine Vielzahl von Positionen sollte demnach auf fehlende Cu–V-Wechselwirkungen zurückzuführen sein. Da die d-Orbitale von Metallen der 3d-Reihe im Vergleich zu den d-Orbitalen der 4d- und 5d-Metall-Atome stark kontrahiert sind, ist dieser Schluß gerechtfertigt.

### Physikalische Eigenschaften

Die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$  wurde an einem Einkristall im Temperaturbereich 150–300 K nach einer Vierpunkt-Methode gemessen. In Übereinstimmung mit der berechneten Bandstruktur ist  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$  ein (schlechter) metallischer Leiter. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt bei 150 K  $350 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  und bei Raumtemperatur  $260 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Man findet vergleichbare Werte für  $\text{Cu}_{0.65}\text{VS}_2$ <sup>[32]</sup> oder  $\text{NbNiTe}_5$ <sup>[47]</sup>, während Kupfer-Metall eine ca. 2000mal höhere und der Halbleiter Tellur eine ca. 100mal schlechtere Leitfähigkeit besitzt (mit umgekehrter Temperaturabhängigkeit im Fall von Tellur)<sup>[48]</sup>.

Die magnetische Suszeptibilität wurde im Temperaturbereich von 4–300 K bestimmt. Die Verbindung zeigt über den gesamten Temperaturbereich einen sehr schwachen,

temperaturunabhängigen Paramagnetismus von  $\chi_{\text{mol}} = 0.29 (\pm 0.03) \cdot 10^{-9} \text{m}^3/\text{mol}$ . Nach Abzug der diamagnetischen Korrekturwerte<sup>[49]</sup> ergibt sich ein wesentlich höherer Wert von  $\chi_{\text{mol}} = 2.06 \cdot 10^{-3} (\pm 0.03) \text{m}^3/\text{mol}$ , der in Anbetracht der metallischen Leitfähigkeit als Pauli-Paramagnetismus der Leitungselektronen interpretiert werden kann.

Dieses Vorhaben wurde mit Mitteln des *Bundesministers für Forschung und Technologie* unter dem Förderkennzeichen 05439 GXB/3 gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. B. Krebs und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten sowie Herrn K. Wagner für Rasterelektronenmikroskop-Untersuchungen.

### Experimenteller Teil

**Synthese:** Als Ausgangsmaterialien wurden die Elemente in Pulverform mit folgenden Reinheitsgraden verwendet: Kupfer (99.99%; Fa. Merck, Darmstadt), Niob (99.999%; Fa. Starck, Goslar) und Tellur (99.9%; Fa. Merck, Darmstadt). Zweifach sublimiertes Iod (99.5%; Fa. Merck, Darmstadt) diente als Transportmittel.

**$\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$ :** Phasenreine Präparate in Form dünner, metallisch glänzender Nadeln (maximale Länge ca. 3 mm) lassen sich durch Reaktion der Elemente im Verhältnis 0.7:1:2 und unter Zugabe von Iod als Transportmittel (Quarzglasampullen, Transport 950 → 850°C, Transportmittel 1–3 mg  $\text{I}_2/\text{ml}$ ,  $V = 10\text{--}12 \text{ml}$ ) herstellen. Zur Synthese von  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$  wird eine Quarzglasampulle (Durchmesser ca. 12 mm) zunächst im Vakuum ausgeheizt, anschließend mit Kupfer-Pulver (0.089 g, 1.4 mmol), Niob-Pulver (0.186 g, 2 mmol) und Tellur-Pulver (0.510 g, 4 mmol) gefüllt, eine entsprechende Menge Iod zugesetzt (ca. 2 mg/ml Ampullenvolumen) und anschließend unter Kühlung evakuiert und zugeschmolzen. Die Ampulle wird in einem Zweizonenofen zunächst langsam auf 500°C aufgeheizt und 1 d bei dieser Temperatur belassen. Danach wird die Temperatur der beiden Heizzonen auf 950 bzw. 850°C erhöht. Nach 2 d wird der Temperaturgradient umgepolt. Nach weiteren 10 d bilden sich auf der kälteren Seite der Ampulle lange, nadelförmige metallisch glänzende Kristalle; Ausb. 0.42 g (54%). – Analyse (EDAX): Cu:Nb:Te = 1.62:2.05:4.03.

**Strukturbestimmung:** Tab. 1 enthält kristallographische Daten sowie Details zur Datensammlung und Strukturverfeinerung. Die

Reflexintensitäten wurden auf einem automatischen Siemens R3-Vierkreisdiffraktometer, ausgerüstet mit einer Mo-K $\alpha$ -Quelle, einem Graphit-Monochromator und einem Szintillationszähler, nach der  $\Theta$ - $2\Theta$ -Methode gemessen. Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programmpaket SHELXTL-Plus<sup>[50]</sup>. Die Nettointensitäten wurden empirisch absorptionskorrigiert. – Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. In den Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen mit voller Matrix wurde der Ausdruck  $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$  minimiert. Die Atom-Formfaktoren für neutrale Atome wurden den International Tables<sup>[51]</sup> entnommen. Bei den abschließenden Verfeinerungen wurden die Reflexe 200, 503 und 507 aufgrund von Extinktionseffekten nicht verwendet. Verfeinerungszyklen, in denen die Besetzungsfaktoren der Nb-Atome freigegeben wurden, ergaben keine Hinweise auf eine Unterbesetzung der Nb-Atomlagen. Die endgültigen Positions- und Temperaturparameter der Atome sind in Tab. 2 zusammengestellt. Tab. 3 enthält ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57623, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Daten zur Strukturbestimmung von Cu<sub>0,69</sub>NbTe<sub>2</sub>

Summenformel: Cu<sub>0,69</sub>NbTe<sub>2</sub>; Molmasse: 391.95; Kristallabmessungen: 0.15 × 0.4 × 0.04 mm; Raumgruppe: *P2<sub>1</sub>/m*; *Z* = 4; Datensammlung bei 298 K; *a* = 6.692(2), *b* = 3.703(1), *c* = 7.331(2) Å;  $\beta$  = 107.31(1)°; *V* = 173.42 Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber.}}$  = 7.331 g/cm<sup>3</sup>;  $\mu$  = 23.64 mm<sup>-1</sup>; verwendete Strahlung: Mo-K $\alpha$ ;  $\lambda$  = 0.71073 Å;  $2\Theta_{\text{max.}}$  = 65°; Absorptionskorrektur: empirisch; Transmissionfaktoren (min./max.): 0.35/0.86; Anzahl der unabhängigen Reflexe: 741; Anzahl der beobachteten Reflexe [*I* ≥ 2σ(*I*): 524; *R* = 0.036; *R<sub>w</sub>* = 0.041 [*w* = 1/σ<sup>2</sup>(*F<sub>o</sub>*)]]; verfeinerte Parameter: 27; Restelektronendichte: -5.1 (min.), +5.3 (max.) e<sup>-</sup>/Å<sup>3</sup>.

Tab. 2. Koordinaten der Atome und *U<sub>eq</sub>*-Werte<sup>[a]</sup> [Å<sup>2</sup>] für Cu<sub>0,69</sub>NbTe<sub>2</sub>

Atom	Lage	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
Cu <sup>[b]</sup>	2e	0.3982(3)	1/4	0.4163(3)	0.0188(7)
Nb	2e	0.18205(12)	1/4	-0.00661(12)	0.0092(3)
Te(1)	2e	0.00018(9)	1/4	0.28797(8)	0.0110(2)
Te(2)	2e	0.50136(8)	1/4	0.79091(8)	0.0101(2)

<sup>[a]</sup> *U<sub>eq</sub>* ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten *U<sub>i</sub>*-Tensors. – <sup>[b]</sup> Besetzungsfaktor 0.688(6).

Tab. 3. Abstände [Å] und Winkel [°] für Cu<sub>0,69</sub>NbTe<sub>2</sub> (mit Standardabweichungen)

Abstände		Winkel	
Cu–Te(1)	2.547(2)	Te(1)–Cu–Te(2)	102.0(1) (2×)
Cu–Te(2)	2.607(2) (2×)	Te(1)–Cu–Te(2)	107.9(1)
Cu–Te(2)	2.625(2)	Te(2)–Cu–Te(2)	90.5(1)
Cu–Cu	2.407(2) (2×)	Te(2)–Cu–Te(2)	125.2(1) (2×)
Cu–Nb	3.006(2)	Te(1)–Nb–Te(1)	83.9(1)
Nb–Te(1)	2.770(1) (2×)	Te(1)–Nb–Te(2)	112.4(1) (2×)
Nb–Te(1)	2.777(1)	Te(1)–Nb–Te(2)	81.3(1) (2×)
Nb–Te(2)	2.942(1)	Te(1)–Nb–Te(2)	89.7(1) (2×)
Nb–Te(2)	2.902(1) (2×)	Te(1)–Nb–Te(2)	93.9(1) (2×)
Nb–Nb	3.085(2)	Te(1)–Nb–Te(2)	157.0(1) (2×)
Nb–Nb	3.084(2)	Te(1)–Nb–Te(2)	160.8(1)
		Te(2)–Nb–Te(2)	75.7(1) (2×)
		Te(2)–Nb–Te(2)	79.3(1)

**Leitfähigkeitsmessung:** Ein Einkristall wurde auf einen Probenhalter geklebt und an vier Ecken über Leit-Silber mit Kupfer-Draht kontaktiert. Der Kristall besaß Dimensionen von ca. 0.05 × 0.15 × 0.2 mm und lag auf der (010)-Fläche. Der Geometriefaktor wurde grob geschätzt; für die Absolutwerte der gemessenen Widerstände sind Abweichungen um einen Faktor 3 möglich. Die magnetische Suszeptibilität von Cu<sub>0,69</sub>NbTe<sub>2</sub> wurde mit einem SQUID-Magnetometer im Temperaturbereich von 4–300 K bei einer magnetischen Flußdichte von 3 T gemessen.

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, 1988, S. 501.
- [2] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 523, 145.
- [3] W. A. Flomer, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3682; W. Tremel, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1030.
- [4] R. Kniep, H.-J. Beister, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 393; W. Tremel, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 118.
- [5] M. Conrad, B. Harbrecht, *J. Alloys and Comp.* **1992**, 187, 181.
- [6] R. Nesper, J. Curda, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1987**, 42, 557.
- [7] R. C. Haushalter, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 102, L37.
- [8] W. A. Herrmann, C. Hecht, M. L. Ziegler, B. Balbach, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 686.
- [9] B. E. Brown, *Acta Crystallogr.* **1966**, 20, 264.
- [10] W. Tremel, Chemiedozententagung, Duisburg, **1991**, Abstr. S. 97.
- [11] W. Tremel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 840.
- [12] W. Tremel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1405.
- [13] J. Neuhausen, K.-L. Stork, E. Potthoff, W. Tremel, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1992**, 47, 1203; J. Neuhausen, W. Tremel, *J. Alloys and Comp.*, im Druck.
- [14] B. Huang, J. Huang, L. Shixiong, *Jiegou Huaxue* **1989**, 8, 146; *Chem. Abstr.* **1990**, 112, 170850a.
- [15] J. Huang, B. Huang, *Jiegou Huaxue* **1988**, 7, 215; *Chem. Abstr.* **1989**, 110, 240536n.
- [16] J. Li, M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1050.
- [17] W. Tremel, Habilitationsschrift, Münster, **1992**.
- [18] W. Tremel, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 217.
- [19] W. Tremel, Chemiedozententagung, Heidelberg, **1992**, Abstr. S. 34.
- [20] M. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 353; Y. Park, M. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 781; Y. Park, D. C. Degroot, J. Schindler, C. R. Kannewurf, M. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1362.
- [21] N. Le Nagard, A. Katty, G. Collin, O. Gorochov, A. Willig, *J. Solid State Chem.* **1979**, 27, 267.
- [22] W. Tremel, R. Hoffmann, J. Silvestre, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5174.
- [23] H. F. Franzen, S. Westman, *Acta Chem. Scand. (1947–1973)* **1963**, 17, 2353; H. F. Franzen, T. J. Buerger, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 2268; H. F. Franzen, C. Haas, F. Jelinek, *Phys. Rev. B: Solid State* **1974**, 10, 1248; H. F. Franzen, G. A. Wieggers, *J. Solid State Chem.* **1975**, 13, 114; J. Silvestre, W. Tremel, R. Hoffmann, *J. Less-Common Met.* **1986**, 116, 113.
- [24] H. Bärnighausen, *Commun. Math. Chem.* **1980**, 9, 1.
- [25] B. E. Brown, *Acta Crystallogr.* **1966**, 20, 268.
- [26] E. Candell, A. Le Beuze, M. A. El Khalifa, R. Chevrel, M.-H. Whangbo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3778.
- [27] E. Candell, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1398.
- [28] W. Tremel, Manuskript in Vorbereitung.
- [29] S. Lee, N. Nagasundaram, *Chem. Mater.* **1989**, 1, 597.
- [30] B. Harbrecht, G. Kreiner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 572, 47.
- [31] W. Paulus, Dissertation, Univ. Münster, **1989**.
- [32] N. Le Nagard, G. Collin, O. Gorochov, *Mater. Res. Bull.* **1979**, 14, 155.
- [33] N. Le Nagard, G. Collin, O. Gorochov, *Mater. Res. Bull.* **1977**, 12, 975.
- [34] J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 475; J. P. Fackler, *Prog. Inorg. Chem.* **1976**, 21, 55.

- [35] J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 409.
- [36] P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2187.
- [37] K. M. Merz, Jr., R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2120.
- [38] J. C. W. Folmer, Dissertation, Univ. Groningen, **1981**.
- [39] Crevecoeur, C. Romers, *Proc. K. Ned. Akad. Wet., Ser. B: Phys. Sci.* **1964**, *67*, 289. S. A. Sunshine, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1987**, *C43*, 1019.
- [40] P. J. Squattrito, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1187.
- [41] N. W. Alcock, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1965**, *19*, 79.
- [42] M. Kertesz, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3453.
- [43] H. Kleinke, W. Tremel, Manuskript in Vorbereitung.
- [44] L. Fournès, M. Vlasse, M. Saux, *Mater. Res. Bull.* **1977**, *12*, 1; J. Huster, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *447*, 89; W. Schramm, R. Schöllhorn, H. Eckert, W. Müller-Warmuth, *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18*, 1283; K. Klepp, H. Boller, *J. Solid State Chem.* **1983**, *48*, 388; W. Bensch, K. Polborn, E. Amberger, W. Steurer, J. Abart, *J. Solid State Chem.* **1984**, *55*, 121; K. D. Bronsema, R. Jansen, G. A. Wiegers, *Mat. Res. Bull.* **1984**, *19*, 555; T. Ohtani, S. Onue, *Mater. Res. Bull.* **1986**, *21*, 69; R. Quint, H. Boller, *Mater. Res. Bull.* **1987**, *22*, 1499; K. D. Bronsema, J. Mahy, *Phys. Status Solidi A* **1987**, *104*, 474.
- [45] Wegen methodischer Probleme der Tight-Binding-Näherung bei der Behandlung von Fehlernungen ist die angegebene Bandstruktur für die Zusammensetzung  $\text{CuNbTe}_2$  berechnet.
- Die Lage des Fermi-Niveaus ist für eine Gesamtelektronenzahl, die der Formel  $\text{Cu}_{0.69}\text{NbTe}_2$  entspricht, abgeschätzt.
- [46] Extended Hückel-Näherung: R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397.  $H_T$ -Matrixelemente: J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686. Tight-binding-Ansatz: M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6093; M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Proc. R. Soc. London, A* **1979**, *366*, 23. COOP-Formalismus: S. Wijeyesekera, R. Hoffmann, *Organometallics* **1984**, *3*, 949; J.-Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2006. Parameter für Nb und Te: J.-F. Halet, R. Hoffmann, W. Tremel, E. Liimatta, J. A. Ibers, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 351. Parameter für Cu: M.-H. Whangbo, E. Canadell, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1395. Spez.  $k$ -Punkte: R. Ramirez, M. C. Böhm, *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *30*, 391.
- [47] E. W. Liimatta, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **1987**, *71*, 384.
- [48] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 60. Aufl., CRC Press, Boca Raton, FL (USA), **1980**.
- [49] P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, 2. Aufl., Interscience Publishers, New York, **1956**.
- [50] *SHELXTL Plus-Programmpaket*, Siemens GmbH, Madison, WI (USA), **1989**.
- [51] *International Tables For X-Ray Crystallography*, Kynoch, Birmingham, England, Bd. IV, **1968**.

[127/93]