

Phasenbeziehungen im System As_2Te_3 - AsI_3 und die Kristallstruktur von $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$

Phase Relations in the System As_2Te_3 - AsI_3 and the Crystal Structure of $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$

Rüdiger Kniep* und Horst Dieter Reski

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität Düsseldorf,
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

Z. Naturforsch. 37b, 151-156 (1982); eingegangen am 24. August 1981

Telluroiodides of Arsenic, Phase Relations, Crystal Structure

The system As_2Te_3 - AsI_3 is quasibinary and includes the intermediate phases $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ and α - AsTeI with incongruent melting behaviour. The crystal structure of $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ contains ribbons of condensed octahedral chains sharing common edges. Arsenic atoms are situated in the centres of the octahedra and - in a trigonal-pyramidal arrangement - at the borders of the ribbons. There are close relationships between the crystal structures of As_2Te_3 and $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ as well as $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ and α - AsTeI . The particular expansion of the $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ one-phase region within the quasibinary system is discussed with respect to these structural relations.

Einleitung

Untersuchungen im ternären System As-Te-I waren bisher vorwiegend durch das Interesse an relativ stabilen halbleitenden Chalkogenidiodidgläsern bestimmt [1]. Kristalline Phasen wurden insbesondere im Verlauf von Glaskristallisierungsexperimenten beobachtet und oft durch nicht mehr als ihr Schmelzverhalten und/oder ihr Röntgenpulverdiagramm charakterisiert; spärliche und nicht widerspruchsfreie Angaben zur Vielfalt kristalliner Arsentelluridiodide prägten daher den Stand der Literatur (s. z. B. Übersichtsartikel [2]). Im Rahmen unserer Arbeiten an kristallinen As-VI-VII-Verbindungen wurden bereits einige strukturanalytische Untersuchungen durchgeführt [3], wodurch die Verhältnisse hinsichtlich der tatsächlich existierenden Vielfalt dieser Verbindungen wie folgt modifiziert werden konnten: Das Röntgenpulverdiagramm einer in der Literatur als $\text{As}_8\text{Te}_7\text{I}_5$ [4] bezeichneten Verbindung ist identisch mit dem Röntgenpulverdiagramm der strukturanalysierten thermodynamisch stabilen Verbindung α - AsTeI ; eine metastabile kubische Modifikation von AsTeI (β - AsTeI) wurde bisher irrtümlich als $\text{As}_4\text{Te}_5\text{I}_2$ [4] bezeichnet. Grundsätzlich blieben jedoch Hinweise auf die Existenz einer Verbindung $\text{As}_4\text{Te}_5\text{I}_2$ bestehen: Sie wird als einzige thermodynamisch stabile Phase des quasibinären Systems As_2Te_3 - AsI_3 [5] beschrieben; zudem wurde in unseren Untersuchungen [3] neben α - und β - AsTeI eine weitere ternäre Verbindung

beobachtet, der nach den durchgeführten Kristallzuchtexperimenten zunächst die Zusammensetzung $\text{As}_4\text{Te}_5\text{I}_2$ zugeschrieben werden konnte. Das Schmelz- und Kristallisationsverhalten dieser Verbindung war allerdings mit der Angabe eines kongruenten Schmelzpunktes bei 290 °C [5] nicht vereinbar. Da zudem auch die thermodynamisch stabile Phase α - AsTeI bei den Systemuntersuchungen As_2Te_3 - AsI_3 [5] nicht beobachtet wurde, ergab sich die Notwendigkeit einer thermoanalytischen und röntgenographischen Neubestimmung dieses Schnittes.

In der vorliegenden Arbeit werden die Phasengleichgewichte im System As_2Te_3 - AsI_3 sowie die Kristallstruktur von $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ (im vorhergehenden als $\text{As}_4\text{Te}_5\text{I}_2$ bezeichnet) beschrieben und diskutiert. Strukturverwandtschaften von $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ mit As_2Te_3 und α - AsTeI werden aufgezeigt.

Experimentelles

As_2Te_3 wurde durch Aufschmelzen der Elemente bei 640 °C in abgeschmolzenen Quarzglasampullen präpariert [6]. Um eine vollständige Umsetzung zu erreichen, wurden die Ampullen nach Abschrecken unter Inertgas geöffnet, das Reaktionsprodukt gemörsert und erneut in Quarzglasampullen auf 640 °C erhitzt. Nach Abschrecken auf Temperatur des flüssigen Stickstoffs schloß sich eine Temperperiode von einer Woche bei 150 °C an. Die Phasenreinheit des so erhaltenen As_2Te_3 wurde über das Röntgenpulverdiagramm [7] und das Schmelzverhalten [8] (kongruent, 381 °C) überprüft.

AsI_3 wurde durch Aufschmelzen bei 170 °C aus den Elementen in abgeschmolzenen Ampullen [9] und anschließende Sublimation von 150 °C auf 60 °C [10] dargestellt. Die Phasenreinheit ergab sich über den Schmelzpunkt (kongruent, 141 °C) und das Röntgenpulverdiagramm [11].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Kniep.
0340-5087/82/0200-0151/\$ 01.00/0

Gepulverte Mischungen der Randkomponenten As_2Te_3 und AsI_3 (Molverhältnisse s. Meßpunkte in Abb. 1) wurden unter Inertgas in DTA-Ampullen (Vol. ca. 2 cm³) mit Thermoelementführung eingebracht und am Vakuum unter Stickstoffkühlung abgeschmolzen. Nach Aufschmelzen im Temperaturbereich 300–400 °C wurden die Proben in flüssigem Stickstoff abgeschreckt und in DTA kontrolliert kristallisiert.

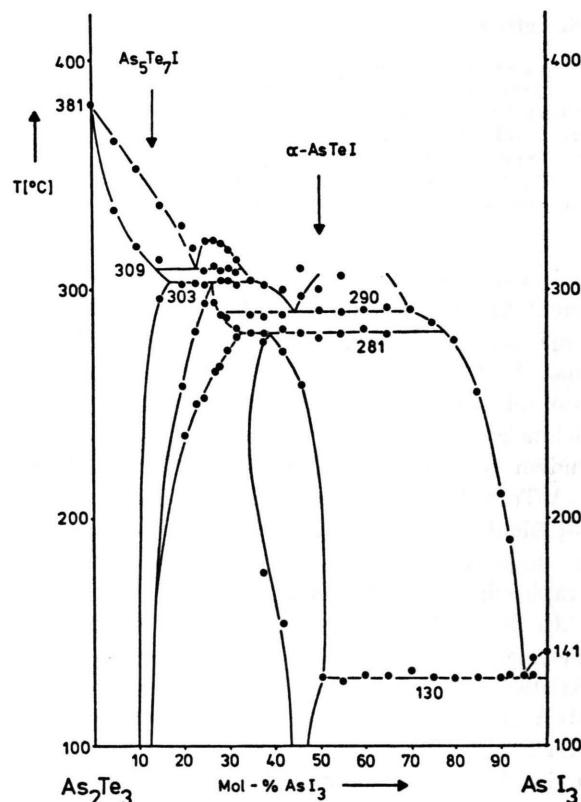


Abb. 1. Phasengleichgewichte auf dem quasibinären Schnitt $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-AsI}_3$. Die eingezzeichneten Punkte entsprechen DTA-Meßwerten.

Die relative Stärke der exothermen Kristallisationseffekte (Bereich 112–125 °C) nahm mit fallendem AsI_3 -Gehalt der Proben zu. Alle so vorbehandelten Proben wurden 20 °C unterhalb der in Vorversuchen bestimmten niedrigsten Phasenumwandlungsisothermen (130 °C) über einen Zeitraum von zwei Monaten angelassen. Zur Bestimmung der Phasengleichgewichte wurden die Proben anschließend mit DTA in Aufheizphase (3 °C/min; Ni/NiCr-Thermoelemente) untersucht; Festkörpergleichgewichte bei Raumtemperatur wurden an entsprechend behandelten Probenmischungen mit Guinier-Technik überprüft.

Phasenbeziehungen

Fest-fest-, fest-flüssig- und flüssig-flüssig-Phasengleichgewichte im System $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-AsI}_3$ sind in Abb. 1 dargestellt. Das System unterscheidet sich in wesentlichen Punkten von den Angaben in [5]: Es enthält nicht nur eine, sondern zwei intermediäre thermodynamisch stabile Phasen ($\alpha\text{-AsTeI}$ und $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$), wobei der Existenzbereich von $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ bei höherer Temperatur auch die Zusammensetzung der in der Literatur mit $\text{As}_4\text{Te}_5\text{I}_2$ (28,5 Mol-% AsI_3) beschriebenen Verbindung [4, 5] einschließt; keine der intermediären Verbindungen schmilzt kongruent. Die intermediären festen Einphasenräume werden durch Zweiphasenräume fest-flüssig von der homogenen Schmelze getrennt; zusätzlich treten noch Entmischungsbereiche im flüssigen Zustand auf. Aus einer homogenen Schmelze der Zusammensetzung „ $\text{As}_4\text{Te}_5\text{I}_2$ “ kann daher ohne Unterkühlung beim Abkühlen keine intermediäre thermodynamisch stabile ternäre Phase als Primärkristallisat erhalten werden; dies stimmt auch mit unseren Beobachtungen im Verlauf von Kristallzuchtexperimenten überein.

Die Festkörpergleichgewichte und die Ausdehnungen der ternären Einphasenräume im festen Zustand lassen auf strukturelle Verwandtschaften der kristallinen Phasen As_2Te_3 , $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ und $\alpha\text{-AsTeI}$ schließen. Bei Temperaturen < 200 °C erstreckt sich der Einphasenraum As_2Te_3 bis 10 Mol-% AsI_3 und ist nur durch einen schmalen Zweiphasenbereich $\text{As}_2\text{Te}_3 + \text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ (etwa 2,5–3 Mol-% AsI_3) vom reinen $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ getrennt. Die danach zu erwartenden engeren strukturellen Beziehungen zwischen As_2Te_3 und $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ werden bereits durch die Ähnlichkeit der Röntgenpulverdiagramme gestützt und – wie auch unten beschrieben – endgültig durch direkten Vergleich ihrer Kristallstrukturen (diese Arbeit und [7]) bestätigt. Interessant ist weiterhin, daß sich der Existenzbereich von $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ zu höheren Temperaturen in Richtung auf den Existenzbereich von $\alpha\text{-AsTeI}$ verlagert und bei 281 °C nur noch etwa 8 Mol-% AsI_3 vom reinen $\alpha\text{-AsTeI}$ entfernt ist. Auch hier können die zu erwartenden Strukturverwandtschaften mit den Ergebnissen der vollständigen Kristallstrukturbestimmungen (diese Arbeit und [3]; s.u.) belegt werden.

Strukturbestimmung

Einkristalle von $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ wurden sowohl durch Anlassen stöchiometrischer Mischungen der Ele-

mente als auch als Primärkristallisat aus der Schmelze ($T_{\max} = 320$ °C) im Bereich zwischen 35 und 40 Mol-% AsI₃ (s. Abb. 1) mit einer Nachtemperphase von sieben Tagen bei 180 °C erhalten. Die Kristalle weisen metallischen Glanz (etwa wie As₂Te₃) auf und besitzen eine ausgeprägte Schichtspaltbarkeit.

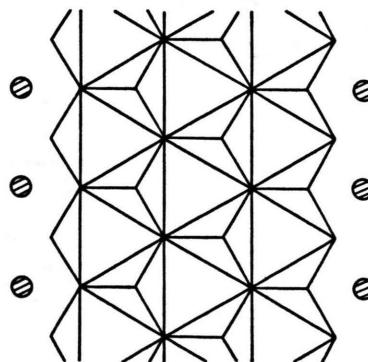
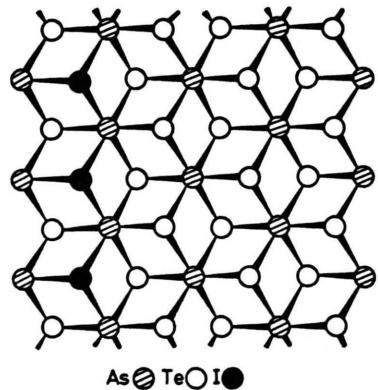
Tab. I. Ortskoordinaten und anisotrope thermische Parameter (Å²) in As₅Te₇I. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$$\exp -1/4(B_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2B_{12}hka^*b^* + \dots)$$

Die Atombezeichnungen sind in Übereinstimmung mit Abb. 4.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
As(1)	0,0	0,5	0,0
As(2)	0,1829(6)	0,0	0,2359(8)
As(3)	0,3734(9)	0,5	0,4565(9)
As(4)	0,5593(8)	0,0	0,6820(9)
As(5)	0,7349(8)	0,5	0,9221(8)
Te(1)	0,3868(5)	0,0	0,3104(5)
Te(2)	0,5797(5)	0,5	0,5486(5)
Te(3)	0,7732(5)	0,0	0,7986(5)
Te(4)	0,5431(4)	0,5	0,8339(5)
Te(5)	0,3532(2)	0,0	0,6003(2)
Te(6)	0,1570(5)	0,5	0,3624(5)
Te(7)	-0,0353(5)	0,0	0,1125(5)
I(1)	0,1972(5)	0,5	0,0791(4)

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
As(1)	2,4(3)	1,8(2)	1,9(2)	0,0	0,2(2)	0,0
As(2)	1,6(3)	2,6(3)	2,5(3)	0,0	0,6(2)	0,0
As(3)	2,0(2)	3,0(2)	2,6(2)	0,0	0,4(1)	0,0
As(4)	3,0(3)	3,1(4)	1,8(2)	0,0	0,2(2)	0,0
As(5)	2,1(3)	5,1(5)	2,8(4)	0,0	-0,9(2)	0,0
Te(1)	2,5(2)	1,0(1)	1,2(1)	0,0	-0,1(1)	0,0
Te(2)	1,1(1)	1,3(1)	1,3(1)	0,0	0,5(1)	0,0
Te(3)	1,9(2)	1,8(2)	1,7(2)	0,0	0,2(1)	0,0
Te(4)	1,1(1)	1,7(2)	1,7(2)	0,0	0,6(1)	0,0
Te(5)	0,4(1)	1,9(2)	2,4(2)	0,0	0,7(1)	0,0
Te(6)	1,7(1)	1,4(1)	1,1(1)	0,0	0,4(1)	0,0
Te(7)	1,2(1)	1,8(2)	2,1(2)	0,0	0,7(1)	0,0
I(1)	2,6(2)	0,7(1)	0,8(1)	0,0	0,0(1)	0,0



As₅Te₇I: monoklin Cm; $a = 14,601(3)$, $b = 4,040(1)$, $c = 13,871(3)$ Å, $\beta = 110,62(1)$ °; $Z = 2$; $D_{\text{ber}} = 6,05$ g cm⁻³ [12]. Von 1886 unabhängigen Reflexen ($2\theta_{\max} = 70$ °; MoKa; Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁) wiesen 1519 signifikante Intensitäten ($I > 1,96\sigma_I$) auf. Das Phasenproblem wurde mit Hilfe der Patterson-Funktion gelöst; unter Berücksichtigung einer empirischen Absorptionskorrektur konvergierte die Verfeinerung mit anisotropen thermischen Parametern bei einem *R*-Wert von 9,8%. Tab. I enthält die Lageparameter aller unabhängigen Atome der Struktur sowie die thermischen Parameter.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Kristallstruktur von As₅Te₇I enthält parallel zur kristallographischen *b*-Achse sich erstreckende Bänder, die aus jeweils drei untereinander kantenverknüpften (Rutil-analogen) Arsenkoordinationsoktaederketten bestehen (s. Abb. 2). An den Rändern befinden sich Arsenatome, die in verzerrt trigonal-pyramidaler Anordnung mit den Bändern verknüpft sind. Wie aus Abb. 3 zu ersehen ist, ergeben sich zwischen benachbarten Bändern engere Kontakte, die zu einer weiteren Verknüpfung zu Schichten parallel der (201)-Ebene der Struktur führen. Die ausgeprägte Schichtspaltbarkeit der Kristalle stimmt mit diesem Befund überein. In Abb. 4 sind die Bindungslängen innerhalb der Bänder sowie die Abstände zwischen den Bändern aufgeführt; Tab. II enthält die entsprechenden Bindungswinkel.

Formal können die Dreifachoktaederbänder der Kristallstruktur von As₅Te₇I als aus zwei verschiedenen Strukturelementen aufgebaut beschrieben werden: einem Zweifachoktaederband mit zu-

Abb. 2. Bauelement in Richtung der kristallographischen *b*-Achse in der Kristallstruktur von As₅Te₇I: Dreifachoktaederband mit trigonal-pyramidal gebundenen Arsenatomen an den Rändern; links 'ball and stick' und rechts Polyederdarstellung.

sätzlichen Arsenatomen an den Rändern, wie es ebenfalls in der Kristallstruktur von As_2Te_3 [7] (oder auch in Sn_2S_3 [13]) enthalten ist, und einer „zusätzlich ankondensierten AsTeI -Kette“, wie sie in Abb. 5 dargestellt ist. Die Zuordnung von Tellur und Iod auf die Nicht-As-Positionen innerhalb der „Kette“ folgt zunächst aus der Tatsache, daß die Bindungsgeometrie des Doppeloktaederbandes in As_2Te_3 [7] im Rahmen der Standardabweichungen sehr genau vergleichbar mit den Bindungsverhältnissen des entsprechenden Strukturfragmente von $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ ist, so daß keine dieser Koordinationsoktaederecken von Iod besetzt sein sollte. In der „Kette“ dagegen (s. auch Abbn. 4 und 5) entspricht ein $\text{As-X}(1)$ („terminal“)-Abstand mit 2,696 Å recht gut der $\text{As-I}_{(\text{terminal})}$ -Bindungslänge in $\alpha\text{-AsSeI}$ (2,68 Å [3]) und der $\text{As-X}(7)$ („zweibindig“)-Abstand mit 2,711 Å recht gut der mittleren As-Te -Bindungslänge in $\alpha\text{-AsTeI}$ (2,74 Å [3]); die Atomposition X(7) wird unter weiterer Berücksichtigung der sich insgesamt für diese Lage ergebenden verzerrt trigonal-pyramidalen Bindungsgeometrie (zusätzlicher $\text{X}(7)\text{-As}(2)$ -Abstand von 3,041 Å) als Tellur und die X(1)-Position als Iod bezeichnet. Damit weist das Iodatom auch engere Kontakte zu be-

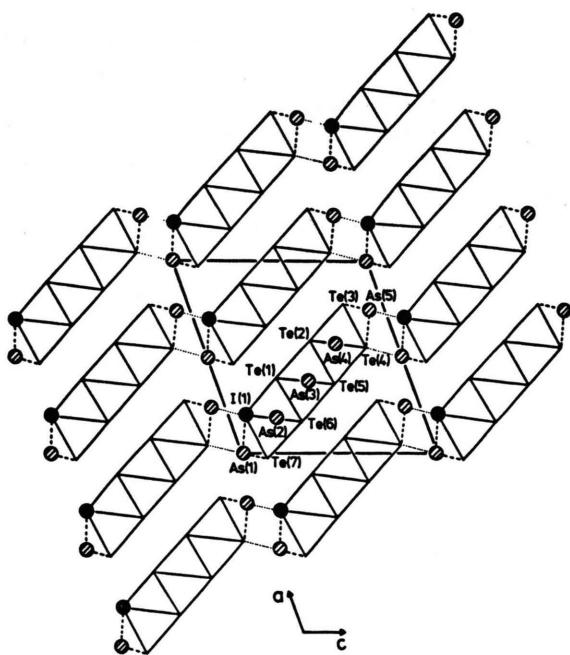


Abb. 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$. Projektion mit Blickrichtung gegen die kristallographische b -Achse. Iodatome schwarz; trigonal-pyramidal bindende Arsenatome schraffiert.

nachbarten As-Atomen ((2) und (5')) in einer Größenordnung auf, die mit den verbrückenden As-I-Abständen in $\alpha\text{-AsTeI}$ [3] vergleichbar ist.

Die besondere Art der Verlagerung des Existenzbereiches von $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ mit zunehmender Temperatur

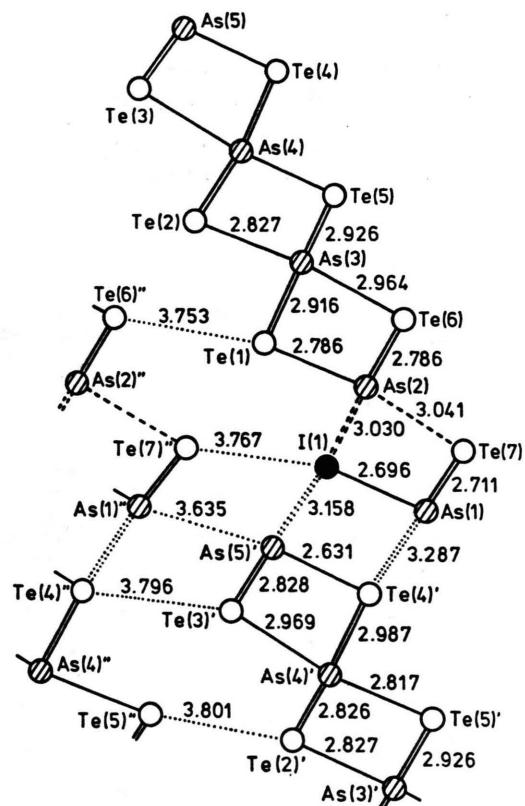


Abb. 4. Strukturausschnitt $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ mit Angabe von Bindungslängen (Å); Standardabweichungen zwischen 0,004 und 0,015 Å. Projektion mit Blickrichtung gegen die kristallographische b -Achse.

Symmetrieeoperationen:

- ' $x - 0,5, y \pm 0,5, z - 1$;
- '' $x + 0,5, y \pm 0,5, z$;
- ''' $x, y, z - 1$.

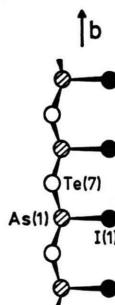


Abb. 5. AsTeI -Kette; Fragment aus einem Dreifachoktaederband der Kristallstruktur von $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$.

$\text{Te}(4)'$ - $\text{As}(1)$ - $\text{Te}(4)''$	75,8	$\text{Te}(4)'$ - $\text{As}(4)$ - $\text{Te}(5)$	86,9(2)
$\text{Te}(4)'$ - $\text{As}(1)$ - $\text{Te}(7)'$	93,9(2)	$\text{Te}(3)'$ - $\text{As}(5)$ - $\text{Te}(3)''$	91,2
$\text{Te}(4)'$ - $\text{As}(1)$ - $\text{Te}(7)''$	169,6(2)	$\text{Te}(3)'$ - $\text{As}(5)$ - $\text{Te}(4)$	97,1(2)
$\text{Te}(4)'$ - $\text{As}(1)$ - $\text{I}(1)$	81,1(2)	$\text{Te}(3)'$ - $\text{As}(5)$ - $\text{I}(1)'$	94,6(2)
$\text{Te}(7)'$ - $\text{As}(1)$ - $\text{Te}(7)''$	96,3	$\text{Te}(3)'$ - $\text{As}(5)$ - $\text{I}(1)''$	173,8(2)
$\text{Te}(7)'$ - $\text{As}(1)$ - $\text{I}(1)'$	99,1(2)	$\text{Te}(4)'$ - $\text{As}(5)$ - $\text{I}(1)'$	84,6(2)
$\text{Te}(1)$ - $\text{As}(2)$ - $\text{Te}(6)'$	97,5(2)	$\text{I}(1)'$ - $\text{As}(5)$ - $\text{I}(1)''$	79,5
$\text{Te}(1)$ - $\text{As}(2)$ - $\text{Te}(7)$	168,5	$\text{As}(3)'$ - $\text{Te}(1)$ - $\text{As}(2)$	86,2(2)
$\text{Te}(1)$ - $\text{As}(2)$ - $\text{I}(1)'$	86,1(2)	$\text{As}(3)'$ - $\text{Te}(1)$ - $\text{As}(3)''$	87,7
$\text{Te}(6)'$ - $\text{As}(2)$ - $\text{Te}(6)''$	92,9	$\text{As}(4)'$ - $\text{Te}(2)$ - $\text{As}(3)$	87,4(2)
$\text{Te}(6)'$ - $\text{As}(2)$ - $\text{Te}(7)$	90,4(2)	$\text{As}(4)'$ - $\text{Te}(2)$ - $\text{As}(4)''$	91,3
$\text{Te}(6)'$ - $\text{As}(2)$ - $\text{I}(1)'$	91,6(2)	$\text{As}(5)'$ - $\text{Te}(3)$ - $\text{As}(4)$	86,3(2)
$\text{Te}(6)''$ - $\text{As}(2)$ - $\text{I}(1)'$	173,8(2)	$\text{As}(5)'$ - $\text{Te}(3)$ - $\text{As}(5)''$	91,1
$\text{Te}(7)'$ - $\text{As}(2)$ - $\text{I}(1)'$	85,4(2)	$\text{As}(1)'$ - $\text{Te}(4)$ - $\text{As}(1)''$	75,8
$\text{I}(1)'$ - $\text{As}(2)$ - $\text{I}(1)''$	83,6	$\text{As}(1)'$ - $\text{Te}(4)$ - $\text{As}(4)'$	99,3(2)
$\text{Te}(1)'$ - $\text{As}(3)$ - $\text{Te}(1)''$	87,7	$\text{As}(1)'$ - $\text{Te}(4)$ - $\text{As}(4)''$	172,7(2)
$\text{Te}(1)'$ - $\text{As}(3)$ - $\text{Te}(2)$	89,6(2)	$\text{As}(1)'$ - $\text{Te}(4)$ - $\text{As}(5)$	96,3(2)
$\text{Te}(1)'$ - $\text{As}(3)$ - $\text{Te}(5)'$	92,5(2)	$\text{As}(4)'$ - $\text{Te}(4)$ - $\text{As}(4)''$	85,1
$\text{Te}(1)'$ - $\text{As}(3)$ - $\text{Te}(5)''$	178,2(2)	$\text{As}(4)'$ - $\text{Te}(4)$ - $\text{As}(5)$	89,6(2)
$\text{Te}(1)'$ - $\text{As}(3)$ - $\text{Te}(6)$	90,9(2)	$\text{As}(3)'$ - $\text{Te}(5)$ - $\text{As}(3)''$	87,3
$\text{Te}(2)'$ - $\text{As}(3)$ - $\text{Te}(5)'$	92,3(2)	$\text{As}(3)'$ - $\text{Te}(5)$ - $\text{As}(4)$	85,7(2)
$\text{Te}(2)'$ - $\text{As}(3)$ - $\text{Te}(6)$	179,4	$\text{As}(2)'$ - $\text{Te}(6)$ - $\text{As}(2)''$	92,9
$\text{Te}(5)'$ - $\text{As}(3)$ - $\text{Te}(6)$	87,3(2)	$\text{As}(2)'$ - $\text{Te}(6)$ - $\text{As}(3)$	85,3(2)
$\text{Te}(5)'$ - $\text{As}(3)$ - $\text{Te}(5)''$	87,3	$\text{As}(1)'$ - $\text{Te}(7)$ - $\text{As}(1)''$	96,3
$\text{Te}(2)'$ - $\text{As}(4)$ - $\text{Te}(2)''$	91,3	$\text{As}(1)'$ - $\text{Te}(7)$ - $\text{As}(2)$	87,1(2)
$\text{Te}(2)'$ - $\text{As}(4)$ - $\text{Te}(3)$	91,4(2)	$\text{As}(1)'$ - $\text{I}(1)'$ - $\text{As}(2)'$	87,6(2)
$\text{Te}(2)'$ - $\text{As}(4)$ - $\text{Te}(4)'$	91,8(2)	$\text{As}(1)'$ - $\text{I}(1)'$ - $\text{As}(5)'$	98,0(2)
$\text{Te}(2)'$ - $\text{As}(4)$ - $\text{Te}(4)''$	176,5(2)	$\text{As}(2)'$ - $\text{I}(1)'$ - $\text{As}(2)''$	83,6
$\text{Te}(2)'$ - $\text{As}(4)$ - $\text{Te}(5)$	94,6(2)	$\text{As}(2)'$ - $\text{I}(1)'$ - $\text{As}(5)'$	98,2(2)
$\text{Te}(3)'$ - $\text{As}(4)$ - $\text{Te}(4)'$	86,9(2)	$\text{As}(2)''$ - $\text{I}(1)'$ - $\text{As}(5)'$	174,1(2)
$\text{Te}(3)'$ - $\text{As}(4)$ - $\text{Te}(5)$	171,5	$\text{As}(5)'$ - $\text{I}(1)'$ - $\text{As}(5)''$	79,5
$\text{Te}(4)'$ - $\text{As}(4)$ - $\text{Te}(4)''$	85,1		

Tab. II. Bindungswinkel ($^{\circ}$) in $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$. Standardabweichungen zwischen 0,2 und 0,4°. Ortskoordinaten der Zentralatome s. assymetrische Einheit in Tab. I. Der Index ' bedeutet 0,5 in b -Richtung oberhalb und '' 0,5 in b -Richtung unterhalb des Zentralatoms (s. auch Abb. 4). Eine (2) hinter dem Winkel gibt an, daß dieser zweimal auftritt.

zur AsI_3 -reicherer Seite des quasibinären Schnittes As_2Te_3 - AsI_3 (s. Abb. 1) kann nach den strukturellen Befunden wie folgt interpretiert werden: Die Stabilität der „ankondensierten AsTeI -Ketten“ nimmt mit zunehmender Temperatur ab, wodurch vermehrt Kettenabbrucheffekte auftreten, die schematisch gemäß „ $3 \text{ AsTeI} \rightarrow \text{AsI}_3 (+ \text{As}_2\text{Te}_3)$ “ zur AsI_3 -Anreicherung (bzw. As_2Te_3 -Abnahme) in der ursprünglich geordneten Phase $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ führen. Konsequent angewandt wäre mit dieser Hypothese die Verschiebung des Existenzbereiches von $\text{As}_4\text{Te}_6 \cdot \text{AsTeI}$ ($\equiv \text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$) bis maximal $\text{As}_4\text{Te}_6 \cdot 0,5 \text{ AsI}_3$ ($\equiv \text{As}_{4,5}\text{Te}_6\text{I}_{1,5}$; 20 Mol-% AsI_3) vereinbar. Die sich insbesondere bei 281 °C, der Temperatur des inkongruenten Schmelzens von a - AsTeI , in Bereiche ≥ 20 Mol-% AsI_3 erstreckende Ausdehnung des Einphasenraumes muß daher auf zusätzlichem diadochen $\text{I} \rightarrow \text{Te}$ -Ersatz basieren, wie er innerhalb der As_4Te_6 -Doppeloktaederbänder erfolgen könnte. Dabei ist anzunehmen, daß sich partiell

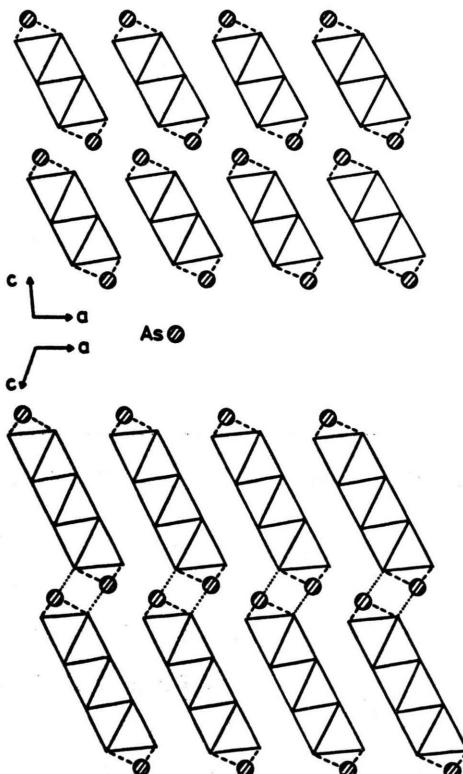


Abb. 6. Vergleichende Darstellung der Kristallstrukturen von As_2Te_3 (oben) und $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ (unten). Projektionen mit Blickrichtung gegen die kristallographischen b -Achsen.

die Strukturelemente von $\alpha\text{-AsTeI}$ [3] bilden, die ja im wesentlichen bereits in den Oktaederbändern enthalten sind. So wird z.B. in Abb. 4 allein durch Austausch der Positionen Te(1) und Te(4) gegen Iod und Lösung der Bindungen zu As(2), Te(6), As(5) und Te(3) die Projektion auf ein $\alpha\text{-AsTeI}$ -Bau-element mit Blickrichtung gegen seine Längserstreckung erzeugt.

Die bei der Diskussion der Phasenbeziehungen im System $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-AsI}_3$ angesprochenen engeren Strukturverwandtschaften zwischen $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ und As_2Te_3

ergeben sich aus der Darstellung in Abb. 6. Es ist zu erkennen, daß die Kristallstruktur von $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ allein durch Erweiterung der Zweieroktaederbänder in As_2Te_3 auf entsprechende Dreieroktaederbänder erzeugt wird. Die Ähnlichkeit der Röntgenpulverdiagramme sowie der nur sehr schmale Zweiphasenbereich $\text{As}_2\text{Te}_3 + \text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ im System $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-AsI}_3$ werden dadurch verständlich.

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige Förderung.

-
- [1] R. K. Quinn, u. R. T. Johnson, *J. Non-Cryst. Solids* **7**, 53 (1972).
 - [2] J. Fenner, A. Rabenau u. G. Trageser, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **23**, 329 (1980).
 - [3] R. Kniep u. H. D. Reski, *Angew. Chem.* **93**, 218 (1981).
 - [4] A. P. Chernov, S. A. Dembovskii, N. P. Luzhnaya, *Zh. Neorg. Khim.* **20**, 2174 (1975).
 - [5] A. P. Chernov, S. A. Dembovskii u. L. A. Chubirka, *Inorg. Mater.* **6**(8), 411 (1970).
 - [6] K. Cornet u. D. Rossier, *Mat. Res. Bull.* **8**(1), 9 (1973).
 - [7] G. J. Carron, *Acta Crystallogr. B* **16**, 338 (1963).
 - [8] J. R. Eifert u. E. A. Peretti, *J. Mater. Sci.* **8**(3), 293 (1968).
 - [9] R. Enjalbert u. J. Galy, *Acta Crystallogr. B* **36**, 914 (1980).
 - [10] G. Brauer, „Handbuch der präparativen anorganischen Chemie“, Bd. I, Enke-Verlag, Stuttgart 1960.
 - [11] A. P. Chernov, S. A. Dembovskii u. I. A. Kririlenko, *Inorg. Mater.* **6**, 228 (1970).
 - [12] Diese Angaben korrigieren die auf fotografischen Voruntersuchungen basierenden Gitterparameter der als „ $\text{As}_4\text{Te}_5\text{I}_2$ “ bezeichneten Phase in [3].
 - [13] D. Mootz u. H. Puhl, *Acta Crystallogr. B* **23**, 471 (1967).