

Phasenbeziehungen im System $\text{As}_2\text{Te}_3\text{--AsI}_3$ und die Kristallstruktur von $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$

Phase Relations in the System $\text{As}_2\text{Te}_3\text{--AsI}_3$ 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 $\text{As}_2\text{Te}_3\text{--AsI}_3$ is quasibinary and includes the intermediate phases $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ and $\alpha\text{-AsTeI}$ 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 $\alpha\text{-AsTeI}$. 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 Glaskristallisationsexperimenten 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 $\alpha\text{-AsTeI}$; eine metastabile kubische Modifikation von AsTeI ($\beta\text{-AsTeI}$) 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 $\text{As}_2\text{Te}_3\text{--AsI}_3$ [5] beschrieben; zudem wurde in unseren Untersuchungen [3] neben α - und $\beta\text{-AsTeI}$ 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 $\alpha\text{-AsTeI}$ bei den Systemuntersuchungen $\text{As}_2\text{Te}_3\text{--AsI}_3$ [5] nicht beobachtet wurde, ergab sich die Notwendigkeit einer thermoanalytischen und röntgenographischen Neubestimmung dieses Schnittes.

In der vorliegenden Arbeit werden die Phasengleichgewichte im System $\text{As}_2\text{Te}_3\text{--AsI}_3$ 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 $\alpha\text{-AsTeI}$ 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.

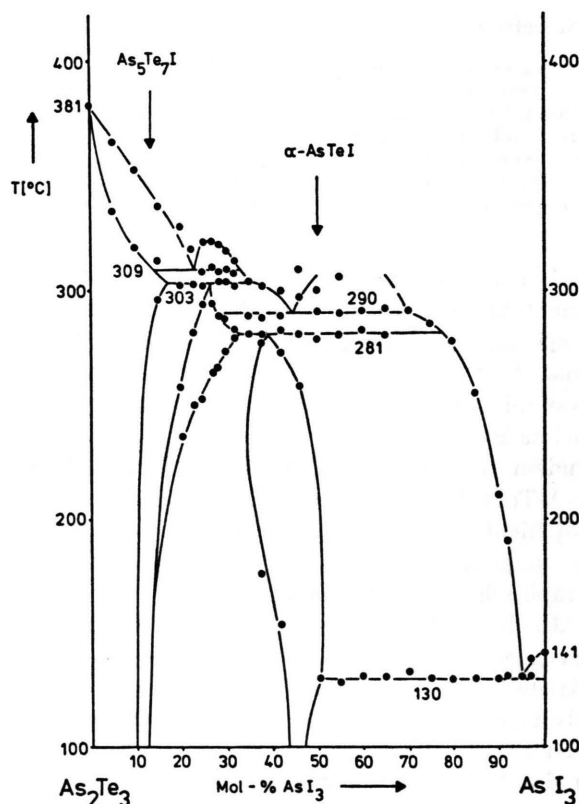


Abb. 1. Phasengleichgewichte auf dem quasibinären Schnitt $\text{As}_2\text{Te}_3\text{--AsI}_3$. Die eingezeichneten Punkte entsprechen DTA-Meßwerten.

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 Primärkristallit 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 Primärkristallisiert aus der Schmelze ($T_{\text{max}} = 320^\circ\text{C}$) im Bereich zwischen 35 und 40 Mol-% AsI_3 (s. Abb. 1) mit einer Nachtemperaturphase von sieben Tagen bei 180°C erhalten. Die Kristalle weisen metallischen Glanz (etwa wie As_2Te_3) auf und besitzen eine ausgeprägte Schichtspaltbarkeit.

Tab. I. Ortskoordinaten und anisotrope thermische Parameter (\AA^2) in $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$. 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)

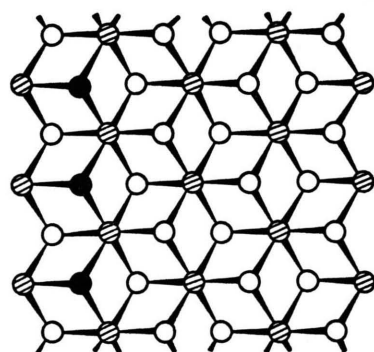
Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
As(1)	2,4(3)	1,8(2)	1,9(2)	0,0	0,2(2)	0,0
As(2)	1,6(3)	2,6(3)	2,5(3)	0,0	0,6(2)	0,0
As(3)	2,0(2)	3,0(2)	2,6(2)	0,0	0,4(1)	0,0
As(4)	3,0(3)	3,1(4)	1,8(2)	0,0	0,2(2)	0,0
As(5)	2,1(3)	5,1(5)	2,8(4)	0,0	—0,9(2)	0,0
Te(1)	2,5(2)	1,0(1)	1,2(1)	0,0	—0,1(1)	0,0
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

$\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$: monoklin Cm; $a = 14,601(3)$, $b = 4,040(1)$, $c = 13,871(3)$ Å, $\beta = 110,62(1)^\circ$; $Z = 2$; $D_{\text{ber}} = 6,05 \text{ g cm}^{-3}$ [12]. Von 1886 unabhängigen Reflexen ($2\theta_{\text{max}} = 70^\circ$; MoK α ; 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 $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ enthält parallel zur kristallographischen b -Achse sich erstreckende Bänder, die aus jeweils drei untereinander kantenverknüpften (Rutil-analogen) Arsenkoordinations-oktaederketten bestehen (s. Abb. 2). An den Rändern befinden sich Arsenatome, die in verzerrt trigonal-pyramidalen 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 $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ als aus zwei verschiedenen Strukturelementen aufgebaut beschrieben werden: einem Zweifachoktaederband mit zu-



As ● Te ○ I ●

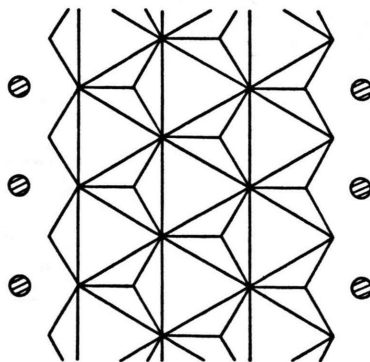


Abb. 2. Bauelement in Richtung der kristallographischen b -Achse in der Kristallstruktur von $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$: Dreifachoktaederband mit trigonal-pyramidal gebundenen Arsenatomen an den Rändern; links 'ball and stick' und rechts Polyederdarstellung.

$\text{Te}(4)'-\text{As}(1)-\text{Te}(4)''$	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. asymmetrische 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 -reicheren Seite des quasibinären Schnittes $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-AsI}_3$ (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. Konsequenterweise 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 $\alpha\text{-AsTeI}$, in Bereiche $\gg 20$ 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

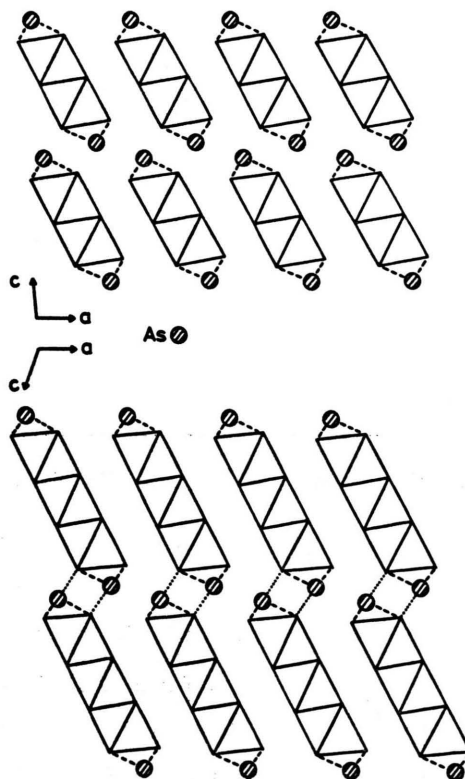


Abb. 6. Vergleichende Darstellung der Kristallstrukturen von As_2Te_3 (oben) und $\text{As}_5\text{Te}_7\text{I}$ (unten). Projektionen mit Blickrichtung gegen die kristallographischen b -Achsen.

die Strukturelemente von α - 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 α - AsTeI -Bauelement mit Blickrichtung gegen seine Längserstreckung erzeugt.

Die bei der Diskussion der Phasenbeziehungen im System As_2Te_3 - 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 ersehen, 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 As_2Te_3 - 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**(3), 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. **3**(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. **23**, 471 (1967).