

Tl₃SbS₄, eine neue Phase im System Tl—Sb—S

Kurze Mitteilung

Robert J. G. Sobott

Mineralogisch-Petrographisches Institut,
Experimentelle Abteilung, D-6900 Heidelberg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 27. August 1979. Angenommen 18. September 1979)

Tl₃SbS₄, a New Phase in the Tl—Sb—S System (Short Communication)

Tl₃SbS₄ was synthesized from TlS and TlSbS₂ in evacuated silica glass capsules at 200°C in 18 days. DTA and X-ray diffraction data are given, and the problem of cation valencies is discussed.

(Keywords: Cation valencies; Differential thermal analysis; Tl—Sb—S system, new phase; X-ray)

Hawley¹ stellte durch Fällung von einwertigen Thallium- und fünfwertigen Arsensalzen mit Alkalisulfiden in wäßriger Lösung Tl₃AsS₄ dar. Beim Bestimmen des Konodenverlaufs im System Tl—Sb—S bei 200°C wurde jetzt durch Reaktion von TlS und TlSbS₂ in evakuierten Quarzglasampullen in 18 Tagen das Sb-Analogon Tl₃SbS₄ erhalten. Es koexistiert bei dieser Temperatur mit Tl₄S₃, TlS, Tl₃SbS₃, TlSbS₂ und Schmelze (Monotektikum Tl₂S—S). Die Identifizierung der neuen Phase erfolgte röntgenographisch. Die Röntgendaten der koexistierenden Phasen sind bekannt²⁻⁴.

Beim Aufheizen und Abkühlen treten in der DTA-Kurve Effekte bei 292°C auf, die als inkongruentes Schmelzen interpretiert werden. Mit Ni-gemilterter CuK α -Strahlung wurden *Debye-Scherrer*- und Pulverdiffraktometer-Diagramme aufgenommen. Die *d*-Werte der stärksten Reflexe sind tabellarisch zusammengestellt (Philips Großwinkelgoniometer PW 1050/25 Zählrohrgeschwindigkeit 2°/min, Röhrenspannung 50 kV, Röhrenstrom 30 mA):

Kristallchemisches Interesse kommt dem Problem der Metallwertigkeiten in Tl₃SbS₄ zu. Zwei Möglichkeiten sind denkbar: entweder liegt ein Thalliumthioantimonit mit ein- und dreiwertigem Thallium

d (Å)	I	d (Å)	I
3,83	100	2,79	15
3,67	50	2,57	35
3,50	5	2,52	35
3,06	15	2,48	80
3,00	25	2,11	25
2,86	65	2,06	10

und dreiwertigem Antimon vor, $\text{Tl}^{3+}\text{Tl}_2^{+}[\text{SbS}_4]^{5-}$, oder ein Thalliumthioantimonat mit einwertigem Thallium und fünfwertigem Antimon, $\text{Tl}_3^{+}[\text{SbS}_4]^{3-}$. Für die erste Möglichkeit spricht die Tatsache, daß binäre Sulfide mit Thallium in zwei Wertigkeitsstufen bekannt sind, $\text{Tl}^{+}\text{Tl}^{3+}\text{S}_2$ (Lit.²) und $\text{Tl}_3^{+}\text{Tl}^{3+}\text{S}_3$ (Lit.⁵), und fünfwertiges Antimon wenig stabil ist, da die Beständigkeit der höchsten Oxidationsstufe mit zunehmender Ordnungszahl innerhalb einer Gruppe abnimmt. Ein Argument für die zweite Möglichkeit ist die Existenz von fünfwertigem Antimon im Famatinit Cu_3SbS_4 (Lit.⁶). Durch *Mößbauerspektroskopie* ließe sich die Wertigkeit des Antimons im vorliegenden Fall bestimmen, und entsprechende Experimente sind vorgesehen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Literatur

- ¹ L. F. Hawley, J. Amer. Soc. **29**, 1011 (1907).
- ² H. Hahn and W. Klingler, Z. Anorg. Chem. **260**, 116 (1949).
- ³ F. W. Dickson and A. S. Radtke, Amer. Mineral. **63**, 720 (1978).
- ⁴ R. J. G. Sobott: In G. H. Moh, Annual Report 78/79, N. Jb. Miner. Abh. (in preparation).
- ⁵ B. Leclerc and M. Bailly, Acta Cryst. **B 29**, 2334 (1973).
- ⁶ R. V. Gaines, Amer. Mineral. **42**, 766 (1957).