

## Die Systeme $\text{Tl}_3\text{SbS}_3$ — $\text{Tl}_3\text{AsS}_3$ und $\text{TlSbS}_2$ — $\text{TlAsS}_2$

Kurze Mitteilung

**Robert Sobott**

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

(Eingegangen 9. Dezember 1980. Angenommen 8. Januar 1981)

*The Systems  $\text{Tl}_3\text{SbS}_3$ — $\text{Tl}_3\text{AsS}_3$  and  $\text{TlSbS}_2$ — $\text{TlAsS}_2$  (Short Communication)*

The influence of structural relationships between the components of (pseudo)binary systems with no intermediate compounds on the type of phase diagram was investigated. Structurally and chemically closely related  $\text{Tl}_3\text{SbS}_3$  and  $\text{Tl}_3\text{AsS}_3$  form a complete solid solution series whereas crystallographically different  $\text{TlSbS}_2$  and  $\text{TlAsS}_2$  constitute an eutectic type system.

(*Keywords: Phase diagrams; Solid solution series; Eutectic type system; Structural relationships; Isomorphism*)

Am Beispiel der Systeme  $\text{Tl}_3\text{SbS}_3$ — $\text{Tl}_3\text{AsS}_3$  und  $\text{TlSbS}_2$ — $\text{TlAsS}_2$  wurde der Einfluß struktureller Beziehungen zwischen den Komponenten (pseudo)binärer Systeme ohne intermediäre Verbindungen auf den Phasendiagrammtyp untersucht. Die Isotypie und enge chemische Verwandtschaft von  $\text{Tl}_3\text{SbS}_3$  und  $\text{Tl}_3\text{AsS}_3$  sind der Grund für eine unbeschränkte (Substitutions)Mischkristallbildung. In der Struktur von  $\text{Tl}_3\text{AsS}_3$  erlaubt die Verknüpfung voneinander isoliert auftretender  $\text{AsS}_3$ -Pyramiden über unregelmäßige und damit bis zu einem gewissen Grad anpassungsfähige  $\text{Tl}$ -Polyeder eine quantitative Substitution durch  $\text{SbS}_3$ -Pyramiden ohne Änderung der Grundstruktur, obwohl die Bindungswinkel und -längen in beiden Pyramiden deutlich verschieden voneinander sind: (S—As—S)-Winkel:  $103^\circ$ , (As—S)-Abstand:  $2,227 \text{ \AA}$  (*Gostojic*<sup>1</sup>); (S—Sb—S)-Winkel:  $96^\circ 20'$ , (Sb—S)-Abstand:  $2,463 \text{ \AA}$  (für  $\text{SbS}_3$ -Pyramide in  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , *Engel* und *Nowacki*<sup>2</sup>).

Die Nichtisotypie von  $\text{TlSbS}_2$  und  $\text{TlAsS}_2$  hat ein eutektisches Zustandsdiagramm zur Folge. Im  $\text{TlAsS}_2$  sind die  $\text{AsS}_3$ -Pyramiden direkt miteinander zu spiralförmigen Ketten parallel [010] verbunden (*Zemann* und *Zemann*<sup>3</sup>, *Fleet*<sup>4</sup>). Diese streng festgelegte Geometrie zeigt

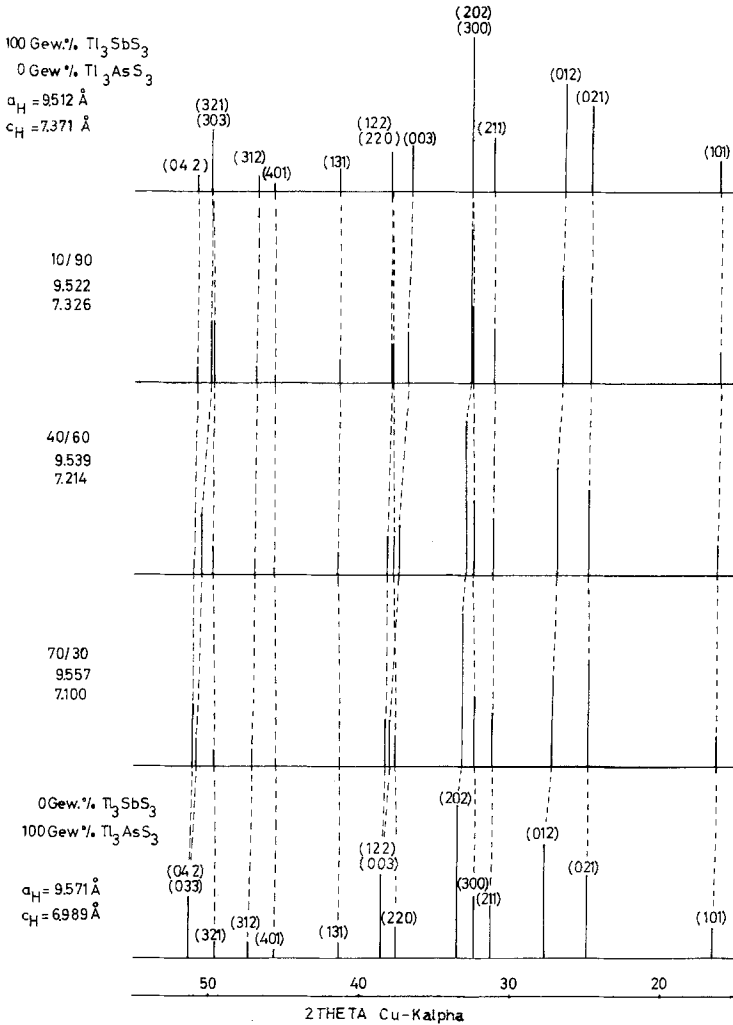


Abb. 1. Diffraktogramme für Glieder der  $\text{Tl}_3\text{SbS}_3/\text{Tl}_3\text{AsS}_3$ -Mischkristallreihe

sich gegenüber dem Einbau anders dimensionierter  $\text{SbS}_3$ -Pyramiden viel weniger flexibel, und er ist offensichtlich unter Erhaltung der Struktur nicht möglich. Die unterschiedliche Löslichkeit von  $\text{TlSbS}_2$  in  $\text{TlAsS}_2$  und umgekehrt reflektiert die unterschiedliche Toleranz der Strukturen, Fremdatome ungestört aufzunehmen.

Die Synthesen wurden in evakuierten Quarzampullen durchgeführt. Die ternären Ausgangsverbindungen  $\text{Tl}_3\text{XS}_3$  und  $\text{TlXS}_2$  ( $\text{X} = \text{Sb}, \text{As}$ ) wurden durch

Reaktion von  $Tl_2S$  mit  $X_2S_3$  erhalten, und die binären Sulfide aus den Elementen dargestellt. Zur Untersuchung der beiden Systeme wurden jeweils neun Einwaagen folgender Zusammensetzungen gemacht: 2, 5, 10, 30, 50, 70, 90, 95 und 98 Gew. %  $Tl_3XS_3$  bzw.  $TlXS_2$ . Die Proben für das System  $Tl_3SbS_3-Tl_3AsS_3$  wurden 24 h bei 350 °C, 120 h bei 300 °C getempert und dann in Eiswasser abgeschreckt. Für das System  $TlSbS_2-TlAsS_2$  wurden die Proben 48 h bei 450 °C, 120 h bei 270 °C getempert und anschließend ebenfalls in Eiswasser abgeschreckt. Die Untersuchung der Chargen erfolgte röntgenographisch, differentialthermoanalytisch und auflichtmikroskopisch.

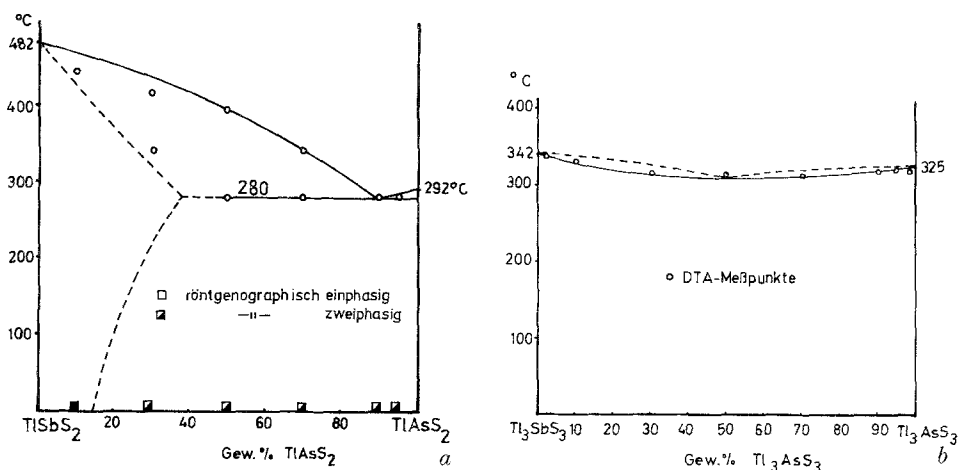


Abb. 2.  $T-x$ -Diagramme der Systeme  $TlSbS_2-TlAsS_2$  und  $Tl_3SbS_3-Tl_3AsS_3$

Für das System  $Tl_3SbS_3-Tl_3AsS_3$  ergab die röntgenographische Untersuchung, daß die Komponenten isomorphe Endglieder einer unbeschränkten Mischkristallreihe sind. Die Raumgruppe ist  $R\bar{3}m$ . Die hexagonalen Gitterkonstanten  $a_0$ ,  $c_0$  variieren von 9,571 Å, 6,989 Å für  $Tl_3AsS_3$  (Gostojic<sup>4</sup>) bis 9,512 Å, 7,371 Å für  $Tl_3SbS_3$  (Sobott<sup>5</sup>). Die Aufspaltung der (202)/(300)-, (122)/(220)- und (321)/(303)-Reflexe mit zunehmendem  $Tl_3AsS_3$ -Gehalt eignet sich für eine Bestimmung der Zusammensetzung der Mischkristalle (Abb. 1). Wegen starker Unterkühlungseffekte ließen sich in den DTA-Diagrammen nur die Effekte beim Aufheizen sinnvoll auswerten und zur Konstruktion der Soliduskurve verwenden. Diese besitzt bei etwa 50 Gew. %  $Tl_3AsS_3$  ein Temperaturminimum. Der wahrscheinliche Verlauf der Liquiduskurve ist gestrichelt gezeichnet (Abb. 2b).

Die Komponenten des Systems  $TlSbS_2-TlAsS_2$  gehören verschiedenen Symmetrieklassen an, ein Vergleich der Gitterparameter

zeigt die deutlichen Unterschiede in der Geometrie der Elementarzellen:  $\text{TiSbS}_2$ ,  $C_1$  (?),  $a_0 = 11,8 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 6,4 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 6,1 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 109,9^\circ$ ,  $\beta = 81,8^\circ$ ,  $\gamma = 105,4^\circ$ ,  $Z = 4$  (*Dickson* und *Radtke*<sup>6</sup>);  $\text{TiAsS}_2$ ,  $P 2_1/a$ ,  $a_0 = 12,88 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 11,30 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 6,10 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104,5^\circ$ ,  $Z = 8$  (*Fleet*<sup>4</sup>). Die röntgenographische Untersuchung der Chargen zeigte, daß die Löslichkeit von  $\text{TiSbS}_2$  in  $\text{TiAsS}_2$  vernachlässigbar gering ist. Dagegen kann  $\text{TiSbS}_2$  eine beträchtliche Menge  $\text{TiAsS}_2$  aufnehmen. Die Auswertung der DTA-Diagramme ergab ein Eutektikum bei  $280^\circ\text{C}$  und 90 Gew. %  $\text{TiAsS}_2$ , dessen charakteristisches Gefüge im Anschliff gut zu sehen ist.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

### Literatur

- <sup>1</sup> *Gostojic, M.*, Z. Kristallogr. **151**, 249 (1980).
- <sup>2</sup> *Engel, P., Nowacki, W.*, N. Jb. Miner. Mh. **1966**, 181.
- <sup>3</sup> *Zemann, A., Zemann, J.*, Acta Cryst. **12**, 1002 (1959).
- <sup>4</sup> *Fleet, M. E.*, Z. Kristallogr. **138**, 147 (1973).
- <sup>5</sup> *Sobott, R. J. G.*, N. Jb. Miner. Abh. **139**, 141 (1980).
- <sup>6</sup> *Dickson, F. W., Radtke, A. S.*, Amer. Mineralogist **63**, 720 (1978).

---

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien. — Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien, und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag, Mülkerbastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Doz. Dr. Otmar Hofer, Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Mag. Bruno Schweder, Mülkerbastei 5, A-1011 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19-21, A-1070 Wien.

Printed in Austria