

Die Systeme Tl_3SbS_3 — Tl_3AsS_3 und TlSbS_2 — 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 Tl_3SbS_3 — Tl_3AsS_3 and TlSbS_2 — 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 Tl_3SbS_3 and Tl_3AsS_3 form a complete solid solution series whereas crystallographically different TlSbS_2 and TlAsS_2 constitute an eutectic type system.

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

Am Beispiel der Systeme Tl_3SbS_3 — Tl_3AsS_3 und TlSbS_2 — 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 Tl_3SbS_3 und Tl_3AsS_3 sind der Grund für eine unbeschränkte (Substitutions)Mischkristallbildung. In der Struktur von Tl_3AsS_3 erlaubt die Verknüpfung voneinander isoliert auftretender AsS_3 -Pyramiden über unregelmäßige und damit bis zu einem gewissen Grad anpassungsfähige Tl -Polyeder eine quantitative Substitution durch SbS_3 -Pyramiden ohne Änderung der Grundstruktur, obwohl die Bindungswinkel und -längen in beiden Pyramiden deutlich verschieden voneinander sind: (S—As—S)-Winkel: 103° , (As—S)-Abstand: $2,227 \text{ \AA}$ (*Gostojic*¹); (S—Sb—S)-Winkel: $96^\circ 20'$, (Sb—S)-Abstand: $2,463 \text{ \AA}$ (für SbS_3 -Pyramide in Ag_3SbS_3 , *Engel* und *Nowacki*²).

Die Nichtisotypie von TlSbS_2 und TlAsS_2 hat ein eutektisches Zustandsdiagramm zur Folge. Im TlAsS_2 sind die AsS_3 -Pyramiden direkt miteinander zu spiralförmigen Ketten parallel [010] verbunden (*Zemann* und *Zemann*³, *Fleet*⁴). Diese streng festgelegte Geometrie zeigt

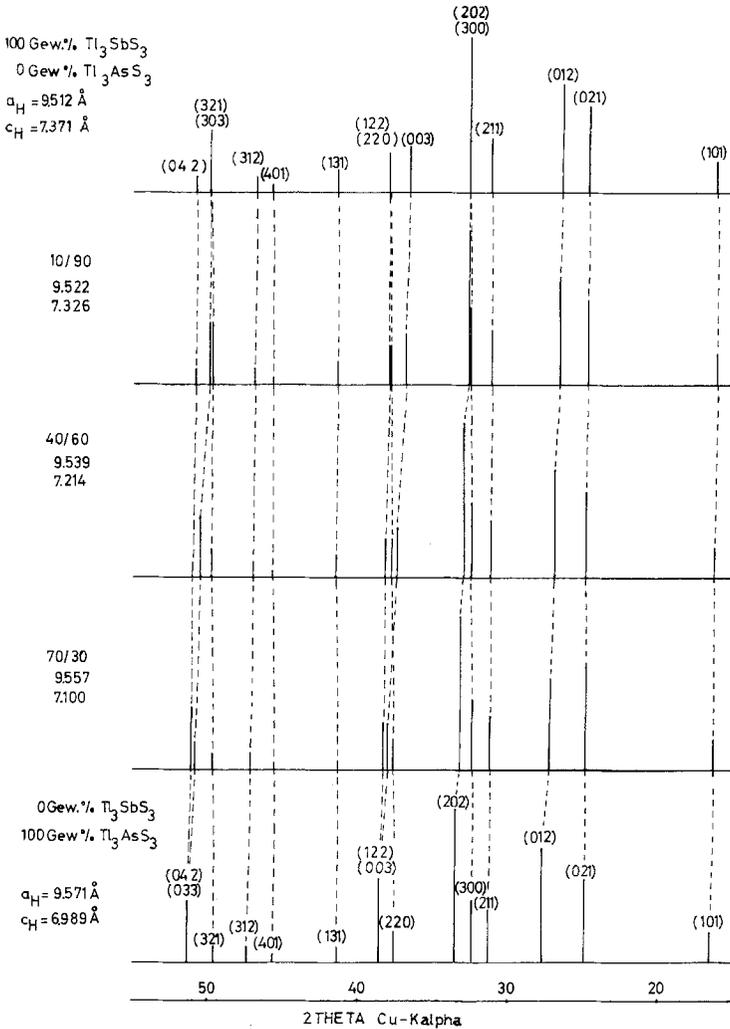


Abb. 1. Diffraktogramme für Glieder der $\text{Tl}_3\text{SbS}_3/\text{Tl}_3\text{AsS}_3$ -Mischkristallreihe

sich gegenüber dem Einbau anders dimensionierter SbS_3 -Pyramiden viel weniger flexibel, und er ist offensichtlich unter Erhaltung der Struktur nicht möglich. Die unterschiedliche Löslichkeit von TlSbS_2 in TlAsS_2 und umgekehrt reflektiert die unterschiedliche Toleranz der Strukturen, Fremdatome ungestört aufzunehmen.

Die Synthesen wurden in evakuierten Quarzampullen durchgeführt. Die ternären Ausgangsverbindungen Tl_3XS_3 und 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.

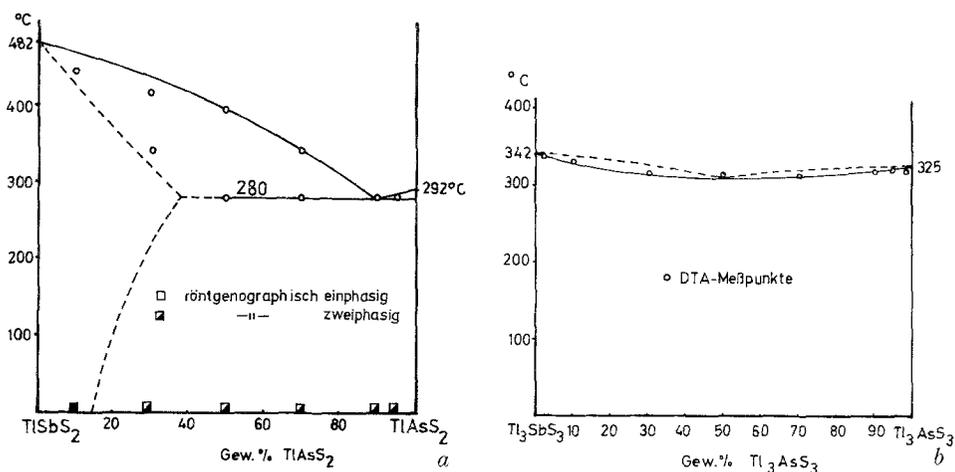


Abb. 2. $T-x$ -Diagramme der Systeme $TlSbS_2-TlAsS_2$ und $Tl_3SbS_3-Tl_3AsS_3$

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 (Gostojic⁴) bis 9,512 Å, 7,371 Å für Tl_3SbS_3 (Sobott⁵). 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: 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*⁶); 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*⁴). Die röntgenographische Untersuchung der Chargen zeigte, daß die Löslichkeit von TiSbS_2 in TiAsS_2 vernachlässigbar gering ist. Dagegen kann TiSbS_2 eine beträchtliche Menge TiAsS_2 aufnehmen. Die Auswertung der DTA-Diagramme ergab ein Eutektikum bei 280°C und 90 Gew. % TiAsS_2 , dessen charakteristisches Gefüge im Anschliff gut zu sehen ist.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Literatur

- ¹ *Gostojic, M.*, Z. Kristallogr. **151**, 249 (1980).
- ² *Engel, P., Nowacki, W.*, N. Jb. Miner. Mh. **1966**, 181.
- ³ *Zemann, A., Zemmann, J.*, Acta Cryst. **12**, 1002 (1959).
- ⁴ *Fleet, M. E.*, Z. Kristallogr. **138**, 147 (1973).
- ⁵ *Sobott, R. J. G.*, N. Jb. Miner. Abh. **139**, 141 (1980).
- ⁶ *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, Mölkerbastei 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, Mölkerbastei 5, A-1011 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19-21, A-1070 Wien.

Printed in Austria