

Das System $Tl_2S - Cu_2S$

Kurze Mitteilung

Robert Sobott

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

(Eingegangen 15. Juni 1984. Angenommen 12. Juli 1984)

The System $Tl_2S - Cu_2S$ (Short Communication)

With respect to naturally occurring Cu—Tl-containing chalcogenides the system $Tl_2S - Cu_2S$ was investigated in order to establish the compositions of ternary compounds and their thermal stabilities. Three phases, $CuTlS$, Cu_3TlS_2 , and Cu_9TlS_5 were found which melt congruently and incongruently, resp., at 416, 410, and 461 °C. For all three ternary phases X-ray diagrams are given.

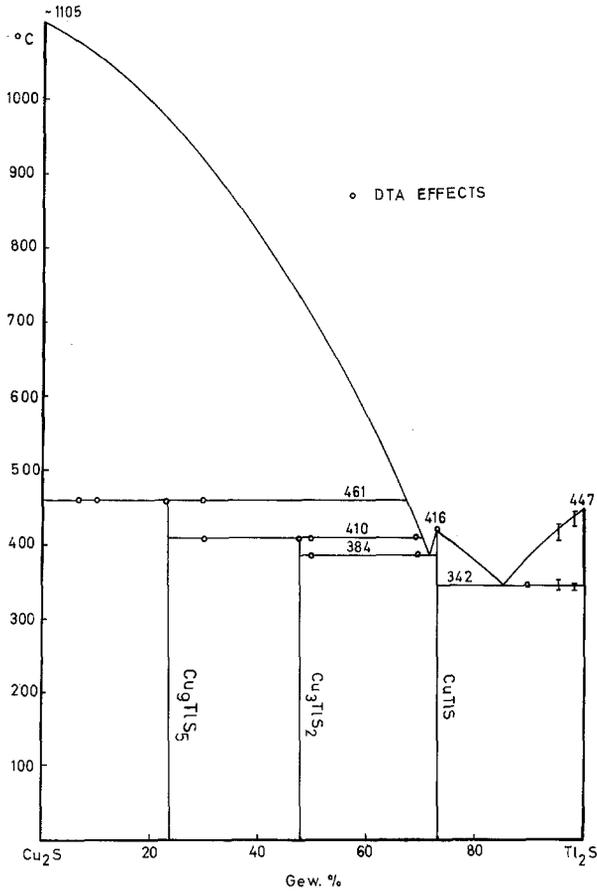
(*Keywords:* Cu—Tl-containing chalcogenides; Thermal stabilities; Phase diagram; X-ray data)

Als Beitrag zur Kenntnis der Phasen und Phasenbeziehungen Tl-haltiger Chalkogenide wurden die pseudobinären Systeme $Tl_2S - M_2S$, MS mit $M = Cu, Ag$ und Pb untersucht¹. In dieser Mitteilung wird das System $Tl_2S - Cu_2S$ vorgestellt, in dem die Phasen $CuTlS$, Cu_3TlS_2 und Cu_9TlS_5 auftreten.

Die Synthesen erfolgten in evakuierten Quarzglasampullen. Die binären Ausgangssubstanzen Tl_2S und Cu_2S wurden direkt aus den Elementen dargestellt. Folgende Einwaagen wurden bei 300 °C 30 Tage getempert: 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 90, 95 und 98 Gew.% Cu_2S . Die in Eiswasser abgeschreckten Proben wurden röntgenographisch, differential-thermoanalytisch und auflichtmikroskopisch untersucht.

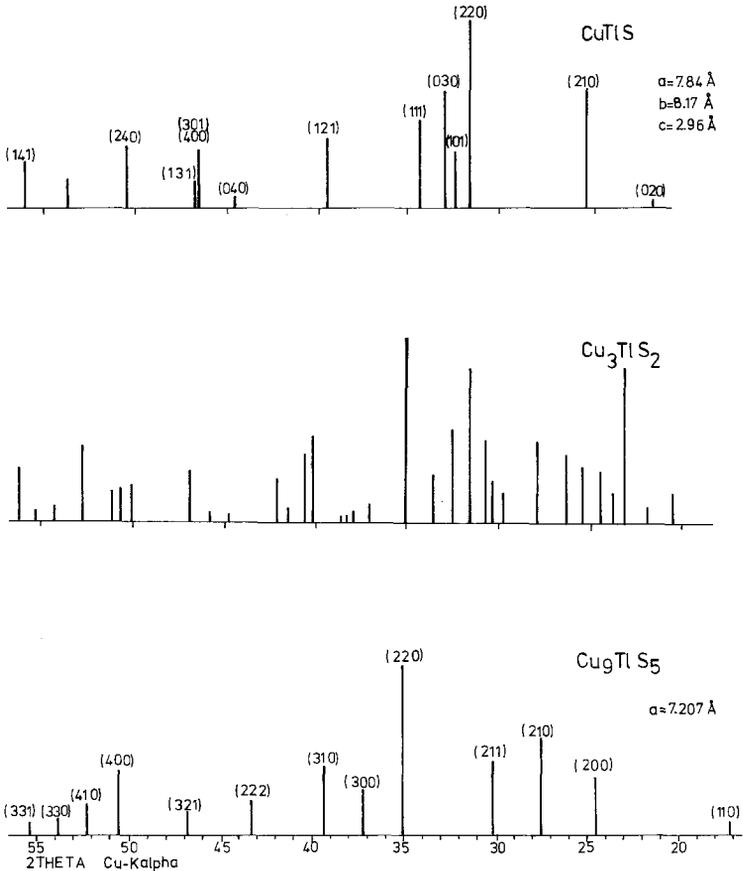
$CuTlS$ schmilzt kongruent bei 416 °C, während Cu_3TlS_2 und Cu_9TlS_5 bei 410 bzw. 461 °C inkongruent in Schmelze und Cu_9TlS_5 bzw. Cu_2S zerfallen (Abb. 1).

Auf der thalliumreichen Seite von $CuTlS$ befindet sich ein Eutektikum bei 342 °C und 85 Gew.% Tl_2S , auf der kupferreicheren ein Eutektikum bei 384 °C und 29 Gew.% Cu_2S . Röntgenographisch wurde keine Löslichkeit von Cu_2S in Tl_2S und umgekehrt festgestellt. Der Einbau von

Abb. 1. Tx - Diagramm des Systems $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Tl}_2\text{S}$

Tl ins (Hoch)Chalkosingitter bzw. der von Cu ins Carlinitgitter ist auf Grund der unterschiedlichen Kristallstrukturen auch kaum zu erwarten. Während beim Carlinit die Tl-Atome eine annähernd hexagonal dichteste Kugelpackung mit S in den Oktaederlücken zwischen den Tl-Lagen bilden, liegt beim (Hoch)Chalkosin eine annähernd hexagonal dichteste Kugelpackung der S-Atome mit Cu in 3er Koordination in den S-Lagen vor.

Die Hydrothermalsynthese von CuTlS -, $\text{Cu}_3\text{Tl}_5\text{S}_2$ - und $\text{Cu}_9\text{Tl}_5\text{S}_5$ -Einkristallen bei 200 °C und 33 bar ergab schlecht kristallisierte Verwachsungen, die für Strukturuntersuchungen ungeeignet waren. Die Indizierungsversuche der (Guinier)Pulveraufnahmen führten nur beim $\text{Cu}_9\text{Tl}_5\text{S}_5$ zu einem eindeutigen Erfolg. Es kristallisiert kubisch mit $a_0 = 7,207 \text{ \AA}$.

Abb. 2. Diffraktogramme der ternären Phasen im System $Cu_2S - Tl_2S$

Die für $CuTlS$ angegebene Indizierung auf der Basis einer rhombischen Elementarzelle läßt einen Reflex unberücksichtigt (Fremdreflex?) (Abb. 2).

*Semenov et al.*² (1967) beschreiben Chalkothallit, Cu_3TlS_2 , als ein neues Mineral von Ilimaussaq/Grönland. Die auf der ASTM-Karte 20-368 angegebenen Röntgendaten stimmen aber nicht mit denen für synthetisches Cu_3TlS_2 überein. Die deutlichen Fe- und Sb-Gehalte in ihrer Analyse legen den Schluß nahe, daß sie ein komplizierter zusammengesetztes Sulfosalz gefunden haben.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Literatur

- ¹ *Lind T., Sobott R.*, N. Jb. Miner. Abh. **144**, 332 (1982).
- ² *Semenov*, Medd. Grønland **181**, 13 (1967).