

Neue quaternäre Chalkogenohalogenide

R. Blachnik^a und H. A. Dreisbach^b

^a Anorganische Chemie, F. B. Biologie-Chemie, Universität Osnabrück,
D-4500 Osnabrück; Bundesrepublik Deutschland

^b Anorganische Chemie, Universität GH-Siegen, D-5900 Siegen,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 26. März 1985. Angenommen 2. April 1985)

New Quaternary Chalcogeno Halides

The quaternary chalcogeno halides AgHgSI , AgHgSBr and CuHgSI have been synthesized by annealing mixtures of silver (copper) halides and mercury sulphide. AgHgSI decomposes peritectoidally at 593 ± 3 K and crystallizes in the orthorhombic system with lattice constants of $a = 772.3$ (3), $b = 847.7$ (3) and $c = 707.3$ (3) pm. The phase diagram AgI—HgS resembles the $\text{AgI—Ag}_2\text{S}$ system closely. Contrary to the literature the only stable compound in this system is AgHgSI . The previously mentioned Ag_2HgSI_2 is metastable. The reported compound $\text{Ag}_2\text{HgSBr}_2$ could not be synthesized. The substitution of Hg^{2+} by Cd^{2+} in CuHgSI leads to a red phase $\text{Cu}_2\text{Cd}_3\text{S}_2\text{I}_4$ which crystallizes in the wurtzite type structure with lattice parameters of $a = 424.7$ (1) and $c = 695.2$ (1) pm.

(Keywords: Copper mercury sulfide iodide; Silver mercury sulfide halides; Copper cadmium sulfide iodide; System AgI—HgS)

Einleitung

In zurückliegenden Arbeiten^{1–4} wurden quasibinäre Schnitte des Typs $\text{MX—M}_2\text{Y}$ ($M = \text{Ag, Tl}$, $Y = \text{Chalkogen}$; $X = \text{Halogen}$) geklärt. Aus den dabei gefundenen ternären Chalkogenohalogeniden sollten durch partielle Substitution der Metallionen neue quaternäre Verbindungen dargestellt werden. Mischungen, die sowohl Metallionen mit als auch ohne s^2 -Elektronenpaar enthalten, sind dabei von besonderem Interesse, da in der Struktur solcher quaternärer Verbindungen der stereochemische Effekt des s^2 -Paares deutlich werden sollte.

In einer weiteren Reihe von Experimenten wurde versucht, die Verbindungsklasse der Thalliumchalkogenohalogenide^{2–4} durch Substitution der Anionen zu erweitern.

Experimentelles

Die untersuchten Mischungen wurden aus den Ausgangskomponenten durch Aufschmelzen der entsprechenden Gemische in evakuierten Quarzampullen und anschließendes mehrmonatiges Tempern bei 300 °C dargestellt.

Alle Proben wurden differenzthermoanalytisch mit einer Eigenbauapparatur und röntgenographisch mit einer Guinier-4-Kamera ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung) untersucht. Zur Bearbeitung der Mischungen von Silber(I) [Kupfer(I)] halogeniden mit Quecksilber(I) chalkogeniden wurden jeweils 5 Proben der Zusammensetzung 20, 35, 50, 65 und 80 mol% Metallhalogenid eingewogen. Wenn das Röntgenreflexmuster des Reaktionsproduktes nicht identifiziert werden konnte, wurden die Proben auf einer Mikrosonde (Jeol, Superprobe 733) analysiert. Die Wahl geeigneter Standardsubstanzen war stets problematisch, da die Verwendung der binären Ausgangskomponenten bei keinem der bearbeiteten Systeme zu befriedigenden Resultaten führte. Die eingesetzten Analysenstandards sind deshalb mit den Ergebnissen in den entsprechenden Tabellen aufgeführt. Die Gitterkonstanten der neuen Verbindungen wurden mit Hilfe des Programms ITO⁵ aus den Pulverdaten ermittelt.

Ergebnisse und Diskussion

In Tab. 1 sind die Systeme aufgeführt, die keine quaternären Verbindungen enthielten. Die Klasse der Thalliumchalkogenohalogenide konnte durch Anionssubstitution nicht erweitert werden.

Ein System mit einer bekannten quaternären Phase ist das AgI—HgS Zustandsdiagramm, das die Verbindung Ag_2HgSI_2 enthalten soll. Die Befunde bei der Untersuchung in der Differenzthermoanalyse zeigten, daß auf der HgS-reichen Seite oberhalb von 650 K eine Zersetzung des Quecksilbersulfid auftrat. Röntgenaufnahmen von Proben, die bei 500 K getempert wurden, zeigten neben den Reflexen der Randkomponenten zusätzliche Reflexe einer Verbindung. Ihre Zusammensetzung, AgHgSI , wurde durch Analysen festgelegt (Tab. 2). In Proben, die von Temperaturen oberhalb 630 K abgeschreckt wurden, ergab die Auswertung der Röntgenreflexe einen Bereich fester α -AgI-Lösungen, der sich bis 30 mol% HgS erstreckt. Nach den Ergebnissen der Röntgenheizaufnahmen zersetzt sich die Verbindung AgHgSI peritektoid bei 593 ± 3 K in diesen Mischkristall und HgS vom Zinkblendetyp. In Abb. 1 sind die Phasenverhältnisse zwischen AgI und HgS zusammengestellt. Die große Löslichkeit des Metallchalkogenids in der Halogenidkomponente und die Lage der Verbindung erinnert an das AgI— Ag_2S -System^{6,7}. Durch den Einbau des Quecksilber(II) gelingt es, die α -AgI-Mischkristalle, im Gegensatz zu denen im AgI— Ag_2S -System, durch Abschrecken bei Raumtemperatur metastabil zu erhalten. Die Löslichkeit auf der chalkogenidreichen Seite wird stark herabgesetzt.

Die Reindarstellung der Verbindung AgHgSI und der anderen Phasen gelang durch eine Festkörperreaktion aus den entsprechenden Mengen der binären Komponenten. AgI und HgS reagierten bei 580 K innerhalb

Tabelle 1. *Untersuchte Halogenid-Chalkogenid Systeme*

Ternäre Systeme	gefundene Phasen	Bemerkungen
TlCN—Tl ₂ S Tl ₂ SO ₄ —Tl ₂ S	TlCN, Tl ₂ S Tl ₂ S, Tl ₂ SO ₄ , Phase X	keine Reaktion Phase X bildet gelbe Kristalle, die sich bei der Mikrosondenanalyse zersetzen
Tl ₂ SO ₄ —TlX (X = Cl, Br, I) In ₂ Y—InI (Y = S, Se, Te) TlX—TlAsS ₂ TlX—Tl ₃ AsS ₄ TlNO ₃ —Tl ₂ S	Tl ₂ SO ₄ , TlX In ₂ Y, InI TlX, TlAsS ₂ TlX, Tl ₃ AsS ₄ Tl ₂ SO ₄ , Tl ₂ S	einfach eutektisch einfach eutektisch einfach eutektisch einfach eutektisch Oxidation von Tl ₂ S zu Tl ₂ SO ₄
Quaternäre Systeme		
„In ₄ Tl ₂ X ₄ Y“ „In ₂ TlX ₂ Y“ AgI—Tl ₂ S CuI—Tl ₂ S CuI—ZnS AgI—ZnS AgI—CdS CdI ₂ —Tl ₂ S CdI ₂ —HgS CdI ₂ —PbS CdI ₂ —SnS TlBr—HgS TlI—HgS AgBr—PbS	InX, Tl ₂ Y InX, Tl ₂ Y Ag ₂ S, ternäre Phase Cu ₂ S, ternäre Phase CuI, ZnS AgI, ZnS AgI, CdS TlI, CdS HgI ₂ , CdS PbI ₂ , CdS CdS, Sn ₂ SI ₂ TlBr, HgS, Hg ₃ S ₂ Br ₂ HgS, TlI, Hg ₃ S ₂ I ₂ AgBr, PbS, Ag ₃ SBr, Pb ₇ S ₂ Br ₁₀	keine Reaktion keine Reaktion Ag _m Tl _n I _p Cu _m Tl _n I _p keine Reaktion keine Reaktion keine Reaktion keine Reaktion Anionenaustausch Anionenaustausch Anionenaustausch
PbCl ₂ —HgS PbCl ₂ —Ag ₂ S AgBr—SnS AgI—SnS AgBr—SnTe AgI—SnTe	PbCl ₂ , HgS PbCl ₂ , Ag ₂ S AgBr, SnS AgI, SnS Ag ₂ Te, SnBr ₂ AgI, SnTe	keine Reaktion keine Reaktion keine Reaktion keine Reaktion Anionenaustausch keine Reaktion

von 24 Stunden zu einem gelben, luft- und feuchtigkeitsstabilen Pulver, das sich nach einigen Stunden am Licht dunkel färbt. Die Verfärbung konnte durch Erhitzen auf 580 K rückgängig gemacht werden. Röntgenographisch war zwischen dem gelben und dem dunklen Produkt kein Unterschied festzustellen. Aus den Pulverdaten (Tab. 3) konnte eine Elementarzelle ermittelt werden. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterkonstanten $a = 772.3$ (3), $b = 847.7$ (3) und $c = 707.3$ pm.

Tabelle 2. *Mikrosondenanalysen von AgHgSBr und AgHgSI (Standardsubstanzen TlBr, Ag₂S, HgS, bzw. TlI, Ag₂S, HgS)*

	Element	Gew. %	Mol. %
AgHgSBr:	Ag	23.6	24.0
	Hg	46.3	25.2
	S	7.5	25.4
	Br	18.8	25.6
	Total	96.2	
AgHgSI:	Ag	24.0	24.7
	Hg	45.7	25.3
	S	7.8	25.1
	I	19.2	24.9
	Total	96.7	

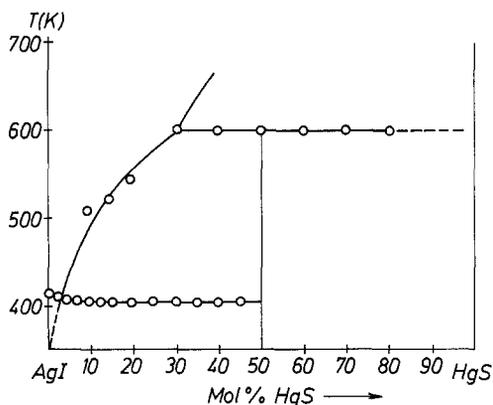


Abb. 1. Phasenverhältnisse im System AgI—HgS zwischen 300 K und 600 K

Eine weitere Phase dieses Typs, nämlich AgHgSBr (Tab. 2), wurde im System AgBr—HgS aufgefunden. Dieser Schnitt ist im Gegensatz zum vorhergehenden nicht quasibinär. Das hellgelbe, luft- und feuchtigkeits-stabile AgHgSBr färbt sich am Licht rasch dunkel. Das Röntgenmuster (Tab. 3) ist dem der Iodidverbindung ähnlich. Beide Verbindungen sind aber offenbar nicht isotyp, da die Röntgenreflexe nicht mit Hilfe der Daten des AgHgSI indiziert werden konnten.

Tabelle 3. Röntgenpulverdaten von AgHgSI und AgHgSBr

AgHgSI		<i>h k l</i>	<i>I/I</i> ₀	AgHgSBr	
beob. (pm)	ber. (pm)			beob. (pm)	<i>I/I</i> ₀
568.8	570.9	1 1 0	3	936	3
423.8	423.8	0 2 0	4	671	3
386.6	386.1	2 0 0	4	429	3
371.4	371.6	1 2 0	4	417	4
351.6	351.4	2 1 0	3	384	5
321.1	321.5	1 0 2	2	314	3
314.6	315.0	2 1 1	2	305	3
300.8	300.6	1 1 2	5	273	5
285.6	285.4	2 2 0	4	264	1
271.4	271.5	0 2 2	1	242	3
265.2	265.4	1 3 0	4	236	2
260.8	260.8	2 0 2	2	225	1
256.1	256.1	1 2 2	2	215	1
249.3	249.3	2 1 2	2	196	2
222.5	222.1	2 2 2	3	192	1
220.0	220.0	3 2 0	2	187	1
210.0	210.1	3 2 1	1	185	1
199.2	199.1	1 2 3	2	177	1
196.5	196.3	1 4 1	2	175	1
181.9	181.9	4 1 1	3	172	2
176.9	176.9	1 4 2	1	169	1
169.6	169.5	0 5 0	1	166	1
168.9	168.9	1 1 4	2	166	1
				164	2
				162	2

In den Systemen AgX—HgS sollen nach der Literatur bei 66.7 mol% Silberhalogenid Phasen der Zusammensetzung „Ag₂HgSI₂“ (*X* = Br oder I) existieren. *Suchov* und *Pond*⁸ haben „Ag₂HgSI₂“ durch eine Festkörperreaktion bei 473 K mit einer Reaktionszeit von 16 Stunden präpariert. Unter diesen Versuchsbedingungen dargestellte Proben zeigten ein unbekanntes Röntgenmuster. Nach Temperzeiten von einigen Tagen enthielten die Proben sowohl nach röntgenographischen Befunden als auch nach den Mikrosondenanalysen nur AgHgSI und AgI. Diese beiden Phasen wurden auch nach dem Aufschmelzen von „Ag₂HgSI₂“ und erneutem Tempern von 16 Stunden gefunden. Eine zwischen 300 und 600 K thermodynamisch stabile Verbindung der Zusammensetzung Ag₂HgSI₂ existiert danach wahrscheinlich nicht. Ähnlich wie im System Ag₂S—GeS₂, in dem *Nagel* und *Range*⁹ nach kurzzeitigem Tempern die metastabile Phase Ag₂GeS₃ beobachteten, ist Ag₂HgSI₂ metastabil.

Tabelle 4. Pulverdaten und Analysenergebnis der Verbindung $\text{Cu}_2\text{Cd}_3\text{S}_2\text{I}_4$

beob. (pm)	ber. (pm)	I/I_0		beob. (pm)	ber. (pm)	I/I_0	
		<i>h</i>	<i>k l</i>			<i>h</i>	<i>k l</i>
368	367.8	1	0 0	4	184	183.9	2 0 0
249	347.6	0	0 2	4	181	181.2	1 1 2
326	325.1	1	0 1	4	178	177.7	2 0 1
253	252.6	1	0 2	3	163	162.2	2 0 2
212	212.4	1	1 0	5	144	144.0	2 0 3
196	196.0	1	0 3	5	130	129.1	2 1 2
						130.1	1 0 5

Element	Gew. %	Mol. %
Cu	13.3	19.0
Cd	32.1	26.5
S	6.3	18.5
I	49.1	36.0
Total	100.8	

Die Verbindung „ $\text{Ag}_2\text{HgSBr}_2$ “ wurde von *Karateva* und *Sviridov*¹⁰ beschrieben. Eine Analyse der von ihnen angegebenen Röntgendaten zeigt, daß es sich aus den Reflexen von AgHgSBr und AgBr zusammensetzt. Die „Phase“ ist also ein Gemisch der Verbindungen AgHgSBr und AgBr .

Beim Ersatz des Sulfid-Ions in der Verbindung AgHgSI durch ein Selenid-Ion entstand AgHgSeI , das wahrscheinlich im Zinkblendetyp kristallisiert. Es wurde noch nicht geklärt, ob es sich um eine isolierte Phase oder nur um einen Teil eines Mischkristallbereichs zwischen AgI und HgSe handelt.

Die AgHgSX -Verbindungen entsprechen den bekannten CuHgXY -Verbindungen¹¹. Die Elementarzelle dieser Verbindungen ist ebenfalls orthorhombisch. In dieser Klasse gelang es die Phase CuHgSI darzustellen. Ihre Röntgenreflexe entsprechen nicht denen von CuHgSBr , sondern ähneln eher dem Reflexmuster der entsprechenden Silberverbindung. Von keiner der quaternären $\text{Ag}(\text{Cu})\text{HgSX}$ -Verbindungen konnten bisher Einkristalle dargestellt werden.

Der Versuch in dieser Verbindungsklasse Hg^{2+} durch Cd^{2+} zu ersetzen mißlang. Guinier-4-Aufnahmen von Proben der Zusammensetzung „ CuCdSI “ zeigten neben den Reflexen von Cadmiumsulfid ein neues einfaches Linienmuster. Die quantitative Analyse führte zu dem Ergebnis, daß neben CdS eine neue Phase der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{Cd}_3\text{S}_2\text{I}_4$

vorliegen könnte. Die rote Verbindung ist luft- und feuchtigkeitsstabil und kristallisiert im Wurtzit-Typ mit den Gitterkonstanten $a = 424.7$ (1), $c = 695.2$ (1) pm. Bei dieser Phase ist ebenfalls nicht geklärt, ob es sich um einen Ausschnitt aus einem Löslichkeitsbereich oder um eine isolierte Phase handelt. Die Analysenergebnisse und Netzebenenabstände sind in Tab. 4 aufgeführt.

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemie für ihre Hilfe.

Literatur

- ¹ Blachnik R., Kudermann G., Z. Naturforsch. **28 b**, 1 (1973).
- ² Blachnik R., Dreisbach H. A., Z. Naturforsch. **366**, 1500 (1981).
- ³ Blachnik R., Dreisbach H. A., J. Solid State Chem. **52**, 53 (1984).
- ⁴ Blachnik R., Dreisbach H. A., Pelzl J., Mat. Res. Bull. **19**, 599 (1984).
- ⁵ Visser J. W., J. Appl. Crystallogr. **2**, 89 (1969).
- ⁶ Takahashi T., Yamamoto O., Mori H., Denki Kagaku **35**, 181 (1967).
- ⁷ Takahashi T., Yamamoto O., Watanabe S., Denki Kagaku **37**, 717 (1969).
- ⁸ Suchoy L., Pond S. R., J. Phys. Chem. **58**, 240 (1954).
- ⁹ Nagel A., Range K.-J., Z. Naturforsch. **33 b**, 1461 (1978).
- ¹⁰ Karateva T. P., Sviridov V. V., Izvest. Akad. Nauk Neorg. Mat. **6**, 996 (1970).
- ¹¹ Guillo M., Mercey B., Deschanvres A., Mat. Res. Bull. **14**, 947 (1979).