Das Zustandsdiagramm Thallium(I)iodid-Thallium(I)selenid und die Kristallstruktur der Verbindungsklasse Tl_6X_4Y [1]

The System Thallous Iodide – Thallous Selenide and the
Structure of the Tl_6X_4Y Compounds

R. Blachnik*, H. A. Dreisbach und B. Engelen

Anorganische Chemie, FB Chemie-Biologie, Universität Siegen, D-5900 Siegen 21
Phase Diagram, Structure, Thallous Chalcogeno Halides, Thallous Iodide-Thallous Selenide System

(Z. Naturforsch. **38b**, 139–142 (1983); eingegangen am 24. September 1982)

The system $TlI-Tl_2Se$ was investigated by DTA, X-ray and metallographic methods. At the Tl_2Se corner of the system a solid solution up to 25 mol% TlI is observed, which decomposes peritectically at 681 K. Two new compounds Tl_5ISe_2 and Tl_6I_4Se were found. The latter is isotypic to a class of compounds found in the $TlX-Tl_2S$ systems [2]. The crystal structure of Tl_6Cl_4S was determined. It is based on the $TlCl$ structure (CsCl-type) in which 1/5 of the Tl or Cl atoms, resp., are substituted by Tl_2S in a regular manner. The coordination of the anions (Cl, S) is very similar to the coordination of Cl in $TlCl$ or S in Tl_2S resp.

Einleitung

In einer vorhergehenden Publikation [2] wurde in Thallium(I)halogenid-Thallium(I)sulfid-Systemen die Existenz von Verbindungen der Formel Tl_6X_4Y aufgefunden. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, nachzuweisen, ob diese Verbindungen auch bei Ersatz des Schwefels durch Selen gebildet werden können; außerdem sollte die Struktur dieser neuen Verbindungsklasse bestimmt werden.

Experimentelles

Präparation der Ausgangskomponenten

Zur genauen Ermittlung der kongruent schmelzenden Zusammensetzung im Homogenitätsbereich der Phase Tl_2Se wurde das System Thallium-Selen im Bereich von 30–40 Atom-% Selen neu untersucht. Die thermoanalytischen Befunde decken sich mit den jüngsten Ergebnissen von Morgant und Legendre [3]; Tl_2Se schmilzt bei 653 K und existiert im Bereich von 33,3–37,5 Atom-% Selen. Die von uns ermittelten Gitterkonstanten der tetragonal kristallisierenden Phase sind mit $a = 8,562(2)$ und $c = 12,490(5)$ Å in der c -Achse kleiner als die von Stasova und Vajnstein [4] ermittelte ($a = 8,54$; $c = 12,70(4)$ Å).

Das verwendete Thalliumselenid (Tl_2Se) wurde durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen der hochreinen Elemente Thallium (99,99%,

Preussag) und Selen (99,999%, Retorte) in evakuierten Quarzampullen dargestellt. Thalliumiodid (Merck, Optipur) wurde nach Trocknung bei 10^{-2} Torr und 400 K direkt eingesetzt. Die Reinheitsprüfung in beiden Fällen erfolgte differenzthermoanalytisch und röntgenographisch, Tl_2Se wurde zusätzlich metallographisch geprüft.

Zur Aufklärung des Zustandsdiagrammes wurden Mischungen der jeweiligen Randkomponenten in Schritten von 2–5 Mol.-% entsprechend den berechneten Zusammensetzungen in Quarzampullen ($\varnothing a = 8$ mm, Länge ca. 30 mm) eingewogen, diese auf 10^{-2} Torr evakuiert und abgeschmolzen. Zur Homogenisierung wurden die Proben aufgeschmolzen, gut durchgeschüttelt und im Regelfall etwa 20–30 °C unterhalb der Solidustemperatur, die durch Vorversuche grob ermittelt wurde, getempert. Die Temperzeiten lagen zwischen einer Woche und 3 Monaten.

Apparatives

Die Anordnung zu den differenzthermoanalytischen Messungen wurde bereits früher ausführlich beschrieben [5]. Die Meßgenauigkeit beträgt ± 5 K. Röntgendaten von Pulverproben wurden aus Guinier-4- (Strahlung $Cu_{K\alpha 1}$) bzw. Huber-Guinier-Aufnahmen (Strahlung $Cr_{K\alpha 1}$) mit SiO_2 als innerem Standard erhalten. Einkristallaufnahmen wurden mit einer Präzessionskamera der Fa. Enraf-Nonius angefertigt. Quantitative Analysen und Gefügeanalysen wurden mit einer Mikrosonde des Typs „Superprobe 733“ (Jeol) durchgeführt. Sämtliche Proben wurden differenzthermoanalytisch, röntgenographisch und metallographisch untersucht.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Blachnik.
0340-5087/83/0200-0139/\$ 01.00/0

Ergebnisse

Der quasibinäre Schnitt Thalliumiodid-Thalliumselenid ist in Abb. 1 dargestellt. Das System enthält zwei Verbindungen, $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{I}$ und $\text{Tl}_6\text{I}_4\text{Se}$, sowie auf der thalliumselenidreichen Seite einen ausgedehnten, peritektisch zerfallenden Mischkristallbereich.

Abb. 1. Das System $\text{TlI}-\text{Tl}_2\text{Se}$.

Der Verlauf der Gitterkonstanten eines von 620 K abgeschreckten Tl_2Se -Mischkristalls ist in Abhängigkeit vom TlI -Gehalt in Abb. 2 dargestellt, die Grenzkonzentration beträgt bei dieser Temperatur 20 Mol-% TlI . Die Gitterkonstanten wachsen nicht

Abb. 2. Gitterkonstanten des Tl_2Se -Mischkristalls als Funktion des TlI -Gehalts.

linear von $a = 8,562(2)$ und $c = 12,490(5)$ Å auf $a = 8,622(2)$ und $c = 12,708(4)$ Å an. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit des Halogenids zu, sie beträgt, wie aus Heizkameraaufnahmen und Abschreckversuchen ermittelt wurde, kurz unterhalb des peritektischen Zersetzungspunktes (681 ± 5 K) etwa 25 Mol-% TlI .

Die bei 724 ± 5 K kongruent schmelzende Verbindung $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{I}$ hat bei 620 K einen Existenzbereich von 30 bis 33,3 Mol-% TlI , der sich mit zunehmender Temperatur ausdehnt, bei 673 K erstreckt er sich von 27 bis 33,3 Mol-% TlI . Die metallisch-schwarze Verbindung kristallisiert tetragonal-innenzentriert mit den Gitterkonstanten $a = 8,663(1)$ und $c = 13,463(1)$ Å bei 33,3 Mol-%. In Tab. I sind die 15 stärksten Reflexe als Netzebenenabstände aufgeführt, die Intensitäten wurden visuell abgeschätzt. Aufgrund der Ähnlichkeit der Reflexmuster mit dem Tl_2Se -Mischkristall sind wir der Meinung, daß die Struktur dieser Phase der von Tl_2Se sehr verwandt ist, also die gleichen Verhältnisse wie im $\text{As}_2\text{Te}_3-\text{AsI}_3$ -System [6] vorliegen. Genauere Angaben dazu werden in Kürze im Rahmen einer Strukturanalyse erfolgen.

Auch in diesem System findet sich ein Vertreter des bereits in den Thallium[I]halogenid-Thallium[I]-sulfid-Systemen [2] nachgewiesenen $\text{Tl}_6\text{X}_4\text{Y}$ -Typs, die Verbindung $\text{Tl}_6\text{I}_4\text{Se}$. Die violettfarbene Phase, die bei 693 ± 5 K peritektisch in Thalliumiodid und Schmelze zerfällt, läßt sich sowohl durch längeres Tempern stöchiometrischer Mengen der Ausgangskomponenten (3–6 Monate) als auch mit der Bridgman-Technik in einkristalliner Form darstellen.

Sie kristallisiert wie die anderen $\text{Tl}_6\text{X}_4\text{Y}$ -Verbindungen tetragonal in der Raumgruppe $\text{P4/mnc} \triangleq \text{D}_{4h}^6$ mit $Z = 2$. Die Gitterkonstanten betragen

Tab. I. Netzebenenabstände der Verbindung $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{I}$.

d-Wert [Å]	Intensität	d-Wert [Å]	Intensität
4,53	2	2,17	2
3,06	3	2,12	2
2,95	3	2,04	2
2,93	5	1,94	3
2,74	5	1,90	2
2,66	3	1,82	3
2,37	2	1,51	3
2,27	2		

5 = sehr stark, 4 = stark, 3 = mittel, 2 = schwach, 1 = sehr schwach.

Tab. II. Ortskoordinaten und anisotrope thermische Parameter im $\text{Tl}_6\text{Cl}_4\text{S}$.

Atom	Punktlage	x	y	z	$U_{1,1}$	$U_{2,2}$	$U_{3,3}$	$U_{1,2}$	$U_{1,3}$	$U_{2,3}$
Tl(1)	4e	0,5	0,5	0,3052(3)	0,032 (2)	0	0,019(1)	0	0	0
Tl(2)	8h	0,3817(3)	0,1742(3)	0	0,0258(8)	0,0169(7)	0,040(1)	—0,0041(8)	0	0
Cl	8g	0,1647(2)	0,3353(0)	0,25	0,021 (7)	0	0,039(6)	—0,001 (4)	0,009(7)	0
S	2b	0,5	0,5	0	0,01 (1)	0	0,03 (1)	0	0	0

$a = 9,178(3) \text{ \AA}$ und $c = 9,675(1) \text{ \AA}$. Die $\text{Tl}_6\text{X}_4\text{Y}$ -Verbindungen sind Halbleiter. Der aus photoakustischen Spektren bestimmte Bandabstand beträgt etwa 2 eV [7].

Strukturbestimmung

Die Strukturanalyse des $\text{Tl}_6\text{X}_4\text{Y}$ -Typs wurde an einem Kristall der Verbindung $\text{Tl}_6\text{Cl}_4\text{S}$ [$a = 8,433(2)$; $c = 9,172(2) \text{ \AA}$] auf einem Vierkreisdiffraktometer Typ CAD-4 (Enraf-Nonius) mit Mo-K α -Strahlung durchgeführt. Von 1578 unabhängigen Reflexen wurden zur Berechnung 670 Reflexe mit $I \geq 2\sigma_I$ herangezogen.

Die Struktur wurde mit Hilfe der Patterson-Funktion gelöst. Unter Berücksichtigung einer empirischen Absorptionskorrektur konvergierte die Verfeinerung mit anisotropen thermischen Parametern bei einem R -Wert von 9,85%. In Tab. II sind die Ortskoordinaten der unabhängigen Atome und die thermischen Parameter angegeben.

Strukturbestimmung und Diskussion

In Abb. 3 ist die Elementarzelle des $\text{Tl}_6\text{Cl}_4\text{S}$ dargestellt, in Tab. III die dazugehörigen Winkel und

Abb. 3. Die Elementarzelle der Verbindung $\text{Tl}_6\text{Cl}_4\text{S}$.

Abstände aufgeführt. Die Struktur besteht aus isolierten, in Richtung der 4-zähligen Achse gestauchten Tl_6S -Oktaedern, die in der Mitte eines von acht Chloratomen gebildeten Würfels sitzen. Damit wird die Koordination des Schwefels aus Thalliumsulfid [8] beibehalten. Auch die Thallium-Schwefelabstände in $\text{Tl}_6\text{Cl}_4\text{S}$ entsprechen im wesentlichen den Abständen im Tl_2S ($\bar{d}_{\text{Tl-S}}(\text{Tl}_6\text{Cl}_4\text{S}) : 2,86 \text{ \AA}$; $\bar{d}_{\text{Tl-S}}(\text{Tl}_2\text{S}) : 2,85 \text{ \AA}$). Die Koordination des Chlors sowie der Mittelwert der Abstände bleiben in ähnlich enger Verwandtschaft zu der CsCl-Struktur der Randkomponente TlCl ($\bar{d}_{\text{Tl-Cl}}(\text{Tl}_6\text{Cl}_4\text{S}) : 3,27 \text{ \AA}$; $\bar{d}_{\text{Tl-Cl}}(\text{TlCl}) : 3,325 \text{ \AA}$), wie aus Abb. 4 hervorgeht.

Die Kristallstruktur leitet sich aus dem ursprünglichen CsCl-Gitter der Thalliumhalogenide ab, in dem

Tab. III. Abstände und Winkel im $\text{Tl}_6\text{Cl}_4\text{S}$.

Atom A-B	Abstand A-B [$\text{\AA}$]	Atom A-B-C	Winkel A-B-C [$^\circ$]
$\text{Tl}_{1,1}\text{-Cl}_1$	3,191(6)	$\text{Cl-Tl}_{1,1}\text{-Cl}$	$88,6 \pm 0,06$
$\text{Tl}_{2,1}\text{-Cl}$	3,233(3)	$\text{Cl-Tl}_{1,1}\text{-Cl}$	$161,7 \pm 0,06$
$\text{Tl}_2(\text{Zelle } 2)\text{-Cl}$	3,311(1)	$\text{Tl}_{1,1}\text{-Cl-Tl}_{1,2}$	$142,8 \pm 0,016$
$\text{Tl}_{1,1}\text{-S}$	2,799(1)	$\text{Tl}_{1,1}\text{-S-Tl}_{1,1}$	180
$\text{Tl}_{2,3}\text{-S}$	2,923(1)	$\text{Tl}_{1,1}\text{-S-Tl}_{2,3}$	90
$\text{Tl}_{1,1}\text{-Tl}_{2,1}$	3,964(1)	$\text{Tl}_{2,3}\text{-S-Tl}_{2,4}$	90
S-Cl	3,896(2)	Cl-S-Cl	180

Abb. 4. Koordinationspolyeder um das Chlor in $\text{Tl}_6\text{Cl}_4\text{S}$ (Abstände in $\text{\AA}$), $\text{Tl}(2)'$ bedeutet: Thalliumatom 2 (Punktlage 8 h) aus der Nachbarzelle.

in regelmäßiger Weise 1/5 der Thallium- und Chloratome durch lineare Tl_2S -Einheiten ersetzt sind. Dieser Befund erinnert an die von Brodersen, Thiele und Görz [9] aufgeklärte Struktur der Thalliumhalogenomercurate (Tl_4HgBr_6), in der die HgBr_2 -

Moleküle in ähnlicher Weise in das Thalliumhalogenidgitter eingebaut sind.

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

-
- [1] $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder I ; $\text{Y} = \text{S}$ oder Se .
[2] R. Blachnik und H. A. Dreisbach, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1500 (1981).
[3] G. Morgant und B. Legendre, *Ann. Chim. Fr.* **6**, 315 (1981).
[4] M. M. Stasova und B. K. Vajnstejn, *Kristallografija* **3**, 141 (1958).
[5] B. Gather, Dissertation, T. U. Clausthal 1976.
[6] R. Kniep und R. D. Dreski, *Z. Naturforsch.* **37b**, 151 (1982).
[7] J. Pelzl, priv. Mitteilung.
[8] J. A. A. Ketelaar und E. W. Gorter, *Z. Kristallographie* **101**, 367 (1939).
[9] K. Brodersen, G. Thiele und G. Görz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **401**, 217 (1973).