Hochdrucksynthese quaternärer Chalkogenidhalogenide AB_2X_3Y ($A = Cu, Ag$; $B = In$; $X = S, Se, Te$; $Y = Cl, Br, I$)

High Pressure Synthesis of Quaternary Chalcogenide Halogenides AB_2X_3Y
($A = Cu, Ag$; $B = In$; $X = S, Se, Te$; $Y = Cl, Br, I$)

Klaus-Jürgen Range* und Heinz-Joachim Hübner

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Z. Naturforsch. **38b**, 155–160 (1983); eingegangen am 25. Oktober 1982

Quaternary Compounds, High Pressure Synthesis

Quaternary compounds AB_2X_3Y ($A = Cu, Ag$; $B = In$; $X = S, Se, Te$; $Y = Cl, Br, I$) could be synthesized at high pressures and temperatures. The crystal structures found are defect-zincblende ($AgIn_2Se_3I$, $AgIn_2Te_3I$, $CuIn_2Se_3Br$, $CuIn_2Se_3I$, $CuIn_2Te_3Cl$, $CuIn_2Te_3Br$, $CuIn_2Te_3I$), spinel ($AgIn_2S_3Cl$, $AgIn_2S_3Br$, $AgIn_2Se_3Cl$, $AgIn_2Se_3Br$, $AgIn_2Se_3I$) and defect-rocksalt ($AgIn_2Te_3Cl$, $AgIn_2Te_3Br$). A second form of $CuIn_2Se_3I$ is intermediate between the zincblende and spinel structure. A survey of the different reaction pathways of $AB-B_2X_3$ mixtures at high pressures and temperatures is given.

Ternäre und quaternäre Chalkogenide mit tetraedrisch koordinierten Kationen existieren in ungewöhnlich großer Zahl und stellen wegen ihrer interessanten physikalischen Eigenschaften eine der am intensivsten untersuchten Substanzklassen der anorganischen Chemie dar. Ihre Kristallstrukturen lassen sich im allgemeinen von der Zinkblende- bzw. Wurtzitstruktur ableiten und erlauben sehr weitgehende Substitutionen im Kationenteilgitter, solange eine mittlere Valenzelektronenkonzentration (VEK) von vier Valenzelektronen pro Atom aufrechterhalten wird [1, 2]. Auch ein Einbau von Lücken ist möglich, wie etwa die Verbindungen AB_2X_4 mit $A = Zn, Cd, Hg$; $B = Al, Ga, In$ und $X = S, Se, Te$ zeigen [3]. Die Synthese von Tetraederverbindungen mit gemischten Anionenteilgittern nach der Reaktionsgleichung

bereitet demgegenüber größere Schwierigkeiten.

H. Hahn *et al.* [4] erhielten die Verbindungen $CuIn_2Se_3Br$, $CuIn_2Se_3I$ und $AgIn_2Se_3I$ durch Umsetzung eines stöchiometrischen Gemenges der binären Komponenten bei etwa 500 °C in evakuierten Glasampullen. Die Darstellung weiterer quaternärer Chalkogenidhalogenide mit Elementen der III.

Hauptgruppe gelang nicht, weil in den evakuierten Glasampullen und bei den zur Umsetzung benötigten hohen Temperaturen Konkurrenzreaktionen wie

häufig begünstigt sind [4]. Dabei bilden sich ternäre Chalkogenide ABX_2 mit Chalkopyritstruktur [5], die flüchtige Komponente BXY sublimiert an den kälteren Teil des Reaktionsgefäßes ab. Dieser Reaktionsablauf kann sogar zur bequemen Darstellung der gemischten Chalkogenidhalogenide BXY genutzt werden [6–10]. Darüber hinaus spielt die Koordination der Metallatome in den Ausgangsverbindungen eine Rolle. So erklärten H. Hahn *et al.* [4] die Beobachtung, daß $AgCl$ und $AgBr$ mit Indiumchalkogeniden keine einheitlichen, quaternären Phasen bildet, damit, daß beide Verbindungen im oktaedrisch koordinierten $NaCl$ -Typ kristallisieren und daher die Tendenz der Chalkogenide zur Ausbildung zinkblendeartiger Strukturen „nicht genügend Unterstützung findet“.

Aus den geschilderten Experimenten ergaben sich folgende Gesichtspunkte, die für den Einsatz von Hochdruckmethoden zur Darstellung weiterer homogener quaternärer Chalkogenidhalogenide AB_2X_3Y sprachen:

1. In dem allseitig abgeschlossenen, gasphasenfreien Reaktionsraum einer Hochdruckapparatur, etwa vom Belt-Typ [11], sollte es möglich sein, auch bei erhöhten Reaktionstemperaturen die Konkur-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Klaus-Jürgen Range.

renzreaktion (2) zu unterbinden, wenn der auf dem Reaktionssystem lastende Außendruck den Partialdruck der flüchtigen BXY-Phasen deutlich übersteigt. Unter diesen Reaktionsbedingungen kann man also bei einer Umsetzung binärer Komponenten mit ausschließlich tetraedrisch koordinierten Kationen die Bildung einheitlicher quaternärer Verbindungen mit ebenfalls tetraedrisch koordinierten Kationen erwarten.

2. Viele binäre, ternäre und quaternäre Chalkogenide mit tetraedrisch koordinierten Kationen wandeln sich unter höheren Drücken in Modifikationen mit zumindest teilweise höheren Koordinationszahlen um [12]. In Fällen, in denen keine stabilen quaternären Verbindungen AB_2X_3Y mit tetraedrischer Koordination zu erhalten sind, sollte es daher unter hohen Drücken möglich sein, direkt zu einheitlichen quaternären Verbindungen mit höheren Koordinationszahlen zu gelangen. Für $CuIn_2Se_3Br$ und $AgIn_2Se_3I$ konnte bereits eine Umwandlung aus der Defekt-Zinkblende in die Spinellstruktur nachgewiesen werden [13].

Vorversuche bestätigten die Richtigkeit dieses Konzepts: die Umsetzung eines äquimolaren Gemenges von $AgBr$ und In_2Se_3 bei 40 kbar und 400 °C führte zu homogenem $AgIn_2Se_3Br$ mit Spinellstruktur [14]. Eine analoge Reaktion bei 400 °C in einer evakuierten, abgeschmolzenen Quarzampulle ergab dagegen in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten [4] ein Gemenge aus $AgInSe_2$ und $InSeBr$. Über daran anschließende systematische Untersuchungen [15] zur Hochdrucksynthese quaternärer Chalkogenidhalogenide AB_2X_3Y ($A = Cu, Ag$; $B = In$; $X = S, Se, Te$; $Y = Cl, Br, I$) wird in der vorliegenden Arbeit berichtet.

Experimentelles

Für die Hochdruckexperimente stand eine modifizierte Belt-Apparatur zur Verfügung, deren Aufbau und Funktionsweise bereits an anderer Stelle beschrieben wurde [11]. Für die Hochdrucksynthesen wurden äquimolare Mengen der binären Komponenten sehr intensiv miteinander verrieben und zu zylindrischen Tabletten ($\varnothing$ 3 mm) für den Belt-einsatz vorgepreßt. Die Druckkapsel bestand aus Pyrophyllit bzw. gesintertem Bornitrid.

Die verschiedenen Substanzgemische wurden bei 5, 20 und 40 kbar zur Reaktion gebracht. Unterhalb 5 kbar ist ein dichter Abschluß des Reaktionsraumes nicht mehr gewährleistet, der obere Grenzwert ist durch die Belastbarkeit der Druckwerkzeuge im

Dauereinsatz gegeben. Mit 20 kbar wurde zusätzlich noch ein mittlerer Druckwert herausgegriffen.

Das Gemisch der Ausgangsverbindungen wurde zunächst bei Zimmertemperatur auf einen Druck von 5 kbar gebracht, der vor allem ein allseitig gasdichtes Abschließen der Reaktionskammer gewährleisten sollte. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 500 °C wurden die Preßlinge zur Vorreaktion 5 min bei 5 kbar belassen. Anschließend wurde bei gleicher Temperatur der gewünschte Versuchsdruck eingestellt, 45 min getempert, auf Raumtemperatur abgeschreckt und entspannt. Die stets mikrokristallinen Hochdruckproben wurden durch Guinieraufnahmen (Huber-Guinier-System 600, $CuK\alpha_1$ -Strahlung) und mikroskopisch charakterisiert.

Übersicht über die Hochdruckreaktionen von $AY-B_2X_3$ -Gemischen

Die Hochdruckreaktionen der untersuchten $AY-B_2X_3$ -Gemische sind außerordentlich vielfältig, wie das Reaktionsschema (Abb. 1) zeigt. Neben der Bildung homogener, quaternärer Chalkogenidhalogenide der Zusammensetzung AB_2X_3Y (Reaktionsweg I) wurden häufig mehrphasige Reaktionsprodukte beobachtet. Die dabei auftretenden Phasengemische können formal als Produkte einer unvollständigen Reaktion der $AY-B_2X_3$ -Gemische oder als Zersetzungsprodukte von (zum Teil hypothetischen) Verbindungen AB_2X_3Y aufgefaßt werden. In Abb. 1 sind deshalb jeweils beide Möglichkeiten angedeutet.

Neben quaternären Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung wurden nachgewiesen: Ausgangs-

Abb. 1. Hochdruck-Hochtemperatur-Reaktionen von $AY-B_2X_3$ -Gemischen ($A = Cu, Ag$; $B = In$; $X = S, Se, Te$; $Y = Cl, Br, I$).

Tab. I. Hochdruckreaktionen verschiedener AY-In₂X₃-Gemische (die römischen Ziffern beziehen sich auf die in Abb. 1 dargestellten Reaktionswege; die Abkürzungen zur näheren Charakterisierung der homogenen Chalkogenidhalogenide bedeuten I-Zbl. Defekt-Zinkblende-Struktur bzw. andere Zinkblendevarianten, I-Sp. Spinellstruktur bzw. Spinellvariante, I-NaCl Defekt-NaCl-Struktur).

Zusammensetzung	Druck in kbar bei 500 °C			Zusammensetzung	Druck in kbar bei 500 °C		
	5	20	40		5	20	40
CuIn ₂ S ₃ Cl	IIa	IIb	IIb	AgIn ₂ S ₃ Cl	IIa	IIb	I-Sp.
CuIn ₂ S ₃ Br	III	III	III	AgIn ₂ S ₃ Br	IIb	IIb	I-Sp.
CuIn ₂ S ₃ I	III	III	III	AgIn ₂ S ₃ I	IIa	IIb	IIb
CuIn ₂ Se ₃ Cl	IIa	IIb	IIb	AgIn ₂ Se ₃ Cl	III	I-Sp.	IIb (y = 0)
CuIn ₂ Se ₃ Br	I-Zbl.	IIb	IIb	AgIn ₂ Se ₃ Br	III	I-Sp.	IIb (y = 0)
CuIn ₂ Se ₃ I	I-Zbl.	I-Sp.	I-Sp.	AgIn ₂ Se ₃ I	I-Zbl.	I-Sp.	IIb (y = 0)
CuIn ₂ Te ₃ Cl	I-Zbl.	III	IV	AgIn ₂ Te ₃ Cl	III	IV	I-NaCl
CuIn ₂ Te ₃ Br	I-Zbl.	III	IV	AgIn ₂ Te ₃ Br	III	IV	I-NaCl
CuIn ₂ Te ₃ I	I-Zbl.	III	IV	AgIn ₂ Te ₃ I	I-Zbl.	III	IV

Verbindung	CuIn ₂ Se ₃ I ^a	AgIn ₂ Se ₃ I ^a	AgIn ₂ Te ₃ I ^a
Kristallsystem	Kubisch		
Raumgruppe	F43m-T _d ²		
Achsen [Å]	5,781(1)	5,873(2)	6,274(2)
Formeleinheiten/EZ	1	1	1
Dichte _{exp.} [g·cm ⁻³]	5,5	5,6	5,2
Dichte _{röntg.} [g·cm ⁻³]	5,64	5,75	5,70
Besetzte Punktlagen:			
4a (stat.)	3 Se + 1 I	3 Se + 1 I	3 Te + 1 I
4c (stat.)	1 Cu + 2 In	1 Ag + 2 In	1 Ag + 2 In
Atomabstände [Å]:			
(AB ₂)-4 (X ₃ Y)	2,503	2,543	2,717
R-Wert ^b	0,076	0,073	0,099

Tab. II. Kristallographische Daten für AB₂X₃Y-Verbindungen mit Defekt-Zinkblende-Struktur.

^a Dargestellt bei 5 kbar, 500 °C;
^b $R = (\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{ber}}|) / \sum I_{\text{obs}}$; Guinierintensitäten.

Tab. III. Kristallographische Daten für AB₂X₃Y-Verbindungen mit tetragonaler Defekt-Zinkblende-Struktur.

Verbindung	CuIn ₂ Te ₃ Cl ^a	CuIn ₂ Te ₃ Br ^a	CuIn ₂ Te ₃ I ^a	CuIn ₂ Se ₃ Br ^a
Kristallsystem	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Raumgruppe	I4-S ₄ ²	I4-S ₄ ²	I4-S ₄ ²	I4-S ₄ ²
Achsen [Å]				
a	6,178(3)	6,179(2)	6,173(5)	5,767(7)
c	12,356(6)	12,358(5)	12,350(9)	11,540(10)
c/a	2,00	2,00	2,00	2,00
Formeleinheiten/EZ	2	2	2	2
Dichte _{exp.} [g·cm ⁻³]	5,0	5,2	5,4	5,2
Dichte _{röntg.} [g·cm ⁻³]	5,01	5,32	5,67	5,28
Besetzte Punktlagen:				
2a und 2c je mit	2 In	2 In	1,6 In	1,5 In
2b und 2d je mit	1 Cu	1 Cu	1 Cu + 0,4 In	1 Cu + 0,5 In
8g (stat.) mit	6 Te + 2 Cl	6 Te + 2 Br	6 Te + 2 I	6 Se + 2 Br
x =	0,263	0,263	0,25	0,25
y = 2 z =	0,250	0,250	0,25	0,25
R-Wert ^b	0,100	0,121	0,096	0,085
Atomabstände [Å]				
In-4 (X ₃ Y)	2,72	2,72	2,67	2,50
Cu, (In)-4 (X ₃ Y)	2,63	2,63	2,67	2,50

^a Dargestellt bei 5 kbar, 500 °C; ^b $R = (\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{ber}}|) / \sum I_{\text{obs}}$; Guinierintensitäten.

verbindungen AY und B_2X_3 in Normaldruckform (Reaktionsweg IIa) oder Hochdruckmodifikation (Reaktionsweg IIb), ternäre Chalkogenide ABX_2 mit Chalkopyritstruktur (Reaktionsweg III) sowie Kupfer- bzw. Silberchalkogenide A_2X und deren Hochdruck-Hochtemperatur-Folgeprodukte (Reaktionsweg IV). Keiner der Hochdruckversuche ergab die bei Normaldruck beobachtete Reaktion unter Bildung von Indiumchalkogenidhalogeniden (Reaktionsweg V mit $x = y = 1$). Tab. I zeigt, wie die verschiedenen Ausgangsmischungen bei 5, 20 und 40 kbar und einer Temperatur von jeweils 500 °C reagiert haben. Für alle Kombinationen mit Galliumchalkogeniden wurde unabhängig vom Druck der Reaktionsweg II mit $y = 0$ beobachtet.

Einphasige Reaktionsprodukte

$CuIn_2Se_3I$, $AgIn_2Se_3I$ und $AgIn_2Te_3I$ besitzen Defekt-Zinkblende-Struktur. Die Bindungslängen Kation-Anion, die einen statistischen Mittelwert darstellen, liegen geringfügig unter den entsprechend gemittelten Summen der tetraedrischen Kovalenzradien (Tab. II).

Bei den Verbindungen $CuIn_2Se_3Br$, $CuIn_2Te_3Cl$, $CuIn_2Te_3Br$ und $CuIn_2Te_3I$ traten neben starken, für Zinkblendestruktur charakteristischen Interferenzen weitere, allerdings deutlich schwächere,

Reflexe auf, die nach einer Verdoppelung der kubischen Elementarzelle vollständig indizierbar waren [16]. Das Achsverhältnis der resultierenden I-zentrierten tetragonalen Elementarzelle beträgt exakt $c/a = 2,00$ (Tab. III). Ein zusätzliches Auslöschungsgesetz (hkl vorhanden nur für $2h + l = 4n$ und $l = 2n$) wird nur durch einige extrem schwache Interferenzen verletzt. Die aus einer Analyse der Guinier-Intensitäten [15] abgeleitete Kationenverteilung (Tab. III) deutet einen beginnenden Ordnungsprozeß der Kationen an, der bei $CuIn_2Te_3Cl$ und $CuIn_2Te_3Br$ bereits stärker ausgeprägt ist als bei den beiden anderen Verbindungen. Bei vollständiger Ordnung läge die Thiogallatstruktur [3] vor, die aber unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen auch nach längeren Reaktionszeiten nicht erreicht wird.

Spinellstruktur wurde nur bei den Silberverbindungen gefunden (Tab. IV). Die kubisch dichteste Kugelpackung ist bei den Sulfiden stärker verzerrt als bei den Seleniden. Die Verzerrung des Anionengitters bewirkt eine Angleichung der Kation-Anion-Bindungslängen. Die MeX_4 - und MeX_6 -Abstände unterscheiden sich deshalb nur um ca. 5% (Selenide) bzw. 1% (Sulfide). Eine eindeutige Zuordnung der Kationen Silber und Indium zu Tetraeder- oder Oktaederplätzen ist wegen des praktisch gleichen

Tab. IV. Kristallographische Daten für AB_2X_3Y -Verbindungen mit Spinellstruktur.

Verbindung	$AgIn_2S_3Cl^a$	$AgIn_2S_3Br^a$	$AgIn_2Se_3Cl^b$	$AgIn_2Se_3Br^b$	$AgIn_2Se_3I^b$	$CuIn_2Se_3I^b$
Kristallsystem Raumgruppe	Kubisch $Fd\bar{3}m-O_h^7$	Kubisch $Fd\bar{3}m-O_h^7$	Kubisch $Fd\bar{3}m-O_h^7$	Kubisch $Fd\bar{3}m-O_h^7$	Kubisch $Fd\bar{3}m-O_h^7$	Kubisch $Fd\bar{3}m-O_h^7$
Achsen [Å]	10,846(8)	10,84(1)	11,351(6)	11,346(6)	11,377(4)	11,404(4)
Formeleinheiten/EZ	8	8	8	8	8	8
Dichte _{exp.} [$g \cdot cm^{-3}$]	4,7	5,3	5,4	5,9	6,1	5,7
Dichte _{röntg.} [$g \cdot cm^{-3}$]	4,86	5,36	5,54	5,95	6,33	5,88
Besetzte Punktlagen						
8a	8 Ag	8 Ag	8 Ag	8 Ag	8 Ag	8 Cu + 8 In (stat.) ^d
16d	16 In	16 In	16 In	16 In	16 In	8 In (stat.)
32e (stat.) mit $x =$	24 S + 8 Cl 0,387	24 S + 8 Br 0,386	24 Se + 8 Cl 0,383	24 Se + 8 Br 0,382	24 Se + 8 I 0,384	24 Se + 8 I 0,377
R-Wert ^c	0,096	0,121	0,128	0,095	0,105	0,101
Atomabstände [Å]						
Ag-4 (X_3Y)	2,58	2,56	2,62	2,59	2,64	^e
In-6 (X_3Y)	2,59	2,60	2,75	2,76	2,75	2,83

^a Dargestellt bei 40 kbar, 500 °C; ^b dargestellt bei 20 kbar, 500 °C; ^c $R = (\sum |I_{obs} - I_{ber}|) / \sum I_{obs}$; Guinierintensitäten; ^d 8 Cu + 8 In sind statistisch über alle Tetraederlücken (8a, 8b, 48f) verteilt; ^e siehe Text.

Streuvermögens röntgenographisch nicht möglich. Es wurde deshalb angenommen, daß sich Silber wegen seiner besonders ausgeprägten Neigung zu tetraedrischer Koordination vollständig auf der Punktlage 8a befindet und somit in den Spinellen die Normalverteilung der Kationen vorliegt. Die gefundenen Bindungslängen sind mit dieser Annahme im Einklang.

Eine ungewöhnliche strukturelle Variante liegt in der Verbindung $CuIn_2Se_3I$ nach der Synthese bei 20 kbar, 500 °C vor (Tab. III). Wie in den Spinellphasen ist die oktaedrisch koordinierte Punktlage 16d mit Indium besetzt, allerdings statistisch nur zur Hälfte. Das restliche Indium ist zusammen mit Kupfer statistisch über alle Tetraederlücken der nahezu unverzerrten kubisch dichtesten Anionenpackung verteilt. Dies bedingt eine Gitteraufweitung, so daß $CuIn_2Se_3I$ mit $a = 11,404$ Å eine größere Gitterkonstante besitzt als $AgIn_2Se_3I$ mit Spinellstruktur ($a = 11,377$ Å). Die vorliegende Kationenverteilung stellt einen Übergang von der Zinkblendestruktur mit ausschließlich tetraedrischer Koordination ($CuIn_2Se_3I$ dargestellt bei 5 kbar, 500 °C) zur Spinellstruktur dar. Den im statistischen Mittel auftretenden, zum Teil sehr kurzen Kation-Kation-Abständen ($\geq 2,45$ Å) wird wegen der starken Unterbesetzung aller Kationpunktlagen in kleinen Strukturbereichen sicher ausgewichen. $AgIn_2Te_3Cl$ und $AgIn_2Te_3Br$ ergaben bei 40 kbar und 500 °C kubische Phasen mit Defekt-NaCl-Struktur (Tab. V). Eine Besetzung von Tetra-

ederlücken kann aufgrund der geringen Intensität der Interferenzen (111) und (311) hier ausgeschlossen werden. Die mittleren Kation-Anion-Bindungslängen von etwa 3,02 Å stimmen gut mit den in chemisch ähnlichen Hochdruckphasen wie $AgInTe_2$ [17] und $AgTe_3$ [18] überein.

Thermische Stabilität der AB_2X_3Y -Phasen

Alle Zinkblende- und Spinellphasen konnten bei Normalbedingungen (1 bar, 25 °C) an Laborluft mindestens ein Jahr lang röntgenographisch völlig unverändert aufbewahrt werden. Auch mikroskopisch wurden an den grau-schwarzen Bruchflächen der kompakten Hochdruckproben keinerlei Veränderungen festgestellt. Temperung der frisch dargestellten homogenen AB_2X_3Y -Phasen bei 1 bar und erhöhten Temperaturen (100–200 °C) führt nicht zu den Ausgangsgemischen zurück. Statt dessen bilden sich unter Abspaltung von Chalkopyritphasen ABX_2 und ternären Indiumchalkogenidhalogeniden $InXY$ quaternäre Zinkblendephase veränderter Zusammensetzung (Reaktionsweg V, Abb. 1).

Besonders unbeständig sind die Hochdruck-NaCl-Phasen von $AgIn_2Te_3Cl$ und $AgIn_2Te_3Br$, die bei Normalbedingungen schon nach einigen Wochen zu nahezu röntgenomorphen Gemischen zerfallen. Die Zersetzung bei höheren Temperaturen folgt wiederum Reaktionsweg V, ist bei 100 °C jedoch schon nach wenigen Stunden vollständig.

Schlußbemerkung

Nicht alle der durch Hochdrucksynthese dargestellten quaternären Chalkogenidhalogenide AB_2X_3Y sind notwendigerweise echte Hochdruckphasen, d.h. solche, die nur unter hohem Druck stabil, jedoch auf Normalbedingungen „abschreckbar“ und dann metastabil faßbar sind. Obwohl noch keine detaillierten Untersuchungen der p,T-Diagramme vorliegen, kann nach den bisherigen Erfahrungen mit AB_2X_4 -Verbindungen der VEK 4 [12] angenommen werden, daß es sich bei den Phasen mit ausschließlich tetraedrischer Koordination um Normaldruckphasen handelt. Hohe Drücke sind zu ihrer Synthese notwendig, da nur so die Abspaltung einer flüchtigen Komponente bei den für eine hinreichende Reaktionsgeschwindigkeit erforderlichen hohen Temperaturen unterdrückt wird.

AB_2X_3Y -Phasen der untersuchten Kation-Anion-Kombinationen mit Spinell- oder Defekt-NaCl-

Tab. V. Kristallographische Daten für AB_2X_3Y -Verbindungen mit Defekt-NaCl-Struktur.

Verbindung	$AgIn_2Te_3Cl^a$	$AgIn_2Te_3Br^a$
Kristallsystem	Kubisch	
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m-O_h^5$	
Achsen [Å]	6,030(1)	6,038(1)
Formeleinheiten/ Elementarzelle	1	1
Dichte _{exp.} [$g \cdot cm^{-3}$]	5,7	5,9
Dichte _{röntg.} [$g \cdot cm^{-3}$]	5,74	6,03
Besetzte Punktlagen:		
4a (stat.)	1 Ag + 2 In	1 Ag + 2 In
4b (stat.)	3 Te_3 + 1 Cl	3 Te_3 + 1 Br
R-Wert ^b	0,130	0,122
Atomabstände [Å] (AB_2)-6 (X_3Y)	3,015	3,019

^a Dargestellt bei 40 kbar, 500 °C;

^b $R = (\Sigma |I_{obs} - I_{ber}|) / \Sigma I_{obs}$.

Struktur sind dagegen vermutlich abschreckbare Hochdruckphasen. Bei letzteren ist noch nicht klar, ob nicht zu ihrer Bildung neben hohen Drücken auch die Ausbildung einer $VEK > 4$ erforderlich ist. Ein derartiger Vorgang, der unter geringfügiger Zersetzung ablaufen kann, wurde bei der Bildung abschreckbarer Hochdruckphasen mit NaCl-Struktur in den Systemen Ag-In-Te und Cd-In-Te beobachtet [19].

Ein wesentlicher Teil der vorstehenden Untersuchungen wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten unsere Arbeiten durch Sachbeihilfen. Dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften und dem Rechenzentrum der Universität Regensburg danken wir für die Bereitstellung von Rechenzeit.

-
- [1] E. Parthé, „Cristallochimie des Structures Tétraédriques“, Gordon & Breach, Paris, London, New York 1972.
 - [2] N. A. Gorjunowa, „Halbleiter mit diamantähnlicher Struktur“, Teubner, Leipzig 1971.
 - [3] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A.-D. Störger und G. Störger, Z. Anorg. Allg. Chem. **279**, 241 (1955).
 - [4] H. Hahn und W. Nickels, Z. Anorg. Allg. Chem. **303**, 107 (1960).
 - [5] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A.-D. Meyer und G. Störger, Z. Anorg. Allg. Chem. **271**, 153 (1953).
 - [6] H. Hahn und W. Nickels, Z. Anorg. Allg. Chem. **304**, 100 (1960).
 - [7] H. Hahn und W. Nickels, Z. Anorg. Allg. Chem. **314**, 303 (1962).
 - [8] H. Hahn und W. Nickels, Z. Anorg. Allg. Chem. **314**, 307 (1962).
 - [9] H. Hahn und H. Katscher, Z. Anorg. Allg. Chem. **316**, 85 (1963).
 - [10] G. Roos, G. Eulenberger und H. Hahn, Naturwissenschaften **59**, 363 (1972).
 - [11] K.-J. Range und R. Leeb, Z. Naturforsch. **30b**, 889 (1975).
 - [12] K.-J. Range, Chemiker-Ztg. **95**, 3 (1971).
 - [13] K.-J. Range, M. Keubler und A. Weiss, Z. Naturforsch. **24b**, 1653 (1969).
 - [14] K.-J. Range und H.-J. Hübner, Papers Abstracts, 12th Annual Meeting of the European High Pressure Research Group, Marburg 1974, 53.
 - [15] H.-J. Hübner, Dissertation, Universität München 1975.
 - [16] Auf die Wiedergabe von d-Wert-Tabellen wurde aus Platzgründen verzichtet. Sie sind bei JCPDS hinterlegt und können von Interessenten auch bei den Autoren (K.-J. Range) angefordert werden.
 - [17] K.-J. Range, G. Engert, J. Engels und A. Weiß, Z. Naturforsch. **23b**, 1008 (1968).
 - [18] K.-J. Range, M. Zabel, F. Rau, F. v. Krziwanek und B. Panzer, Angew. Chem. **94**, 717 (1982); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **21**, 706 (1982).
 - [19] K.-J. Range und R. Marx, J. Less-Common Metals, erscheint demnächst.