

Neue 13₂06₃7-Verbindungen

New 13₂06₃7 Compounds

Klaus-Jürgen Range* und Karin Handrick

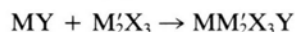
Institut für Anorganische Chemie,
Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Z. Naturforsch. **43b**, 240–242 (1988);
eingegangen am 2. November 1987

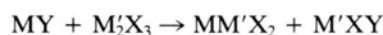
Silver Indium Chalcogenide Halides,
Crystal Structure, High-Pressure Reactions

New quaternary compounds $\text{AgIn}_2\text{X}_3\text{Y}$ ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$; $\text{Y} = \text{Br}, \text{I}$) could be synthesized from $\text{AgY}-\text{In}_2\text{X}_3$ -mixtures at atmospheric pressure. The crystal structures are defect-wurtzite ($\text{AgIn}_2\text{S}_3\text{Br}$) or defect-zinc-blende ($\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$, $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I}$). A transformation to high-pressure phases with spinel structure ($\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{Br}$, $\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{I}$) or defect-NaCl-structure ($\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$, $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I}$) takes place at 20 and 40 kbar, respectively. $\text{AgIn}_2\text{S}_3\text{I}$ with spinel structure could be synthesized from AgI and In_2S_3 at 40 kbar, 500 °C.

Vor mehr als 25 Jahren hat Hahn [1] $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{Br}$, $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ und $\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, und damit die ersten 13₂06₃7-Verbindungen [2] mit Tetraederstruktur dargestellt. Versuche zur Synthese weiterer quaternärer Verbindungen aus den binären Komponenten MY ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und $\text{M}'_2\text{X}_3$ ($\text{M}' = \text{In}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) gemäß



blieben erfolglos, da eine Konkurrenzreaktion, die zur Bildung der relativ flüchtigen Indiumchalkogenidhalogenide $\text{M}'\text{XY}$ gemäß



führt, im allgemeinen begünstigt ist. Wir konnten zeigen [3], daß unter Hochdruckbedingungen ein Entweichen der flüchtigen $\text{M}'\text{XY}$ -Komponente aus dem Reaktionssystem vermieden werden kann. Da-

mit wurde die Synthese einer größeren Zahl von Silberchalkogenidhalogeniden möglich [3, 4]. Diese fielen allerdings häufig – entsprechend den Darstellungsbedingungen – als Hochdruckphasen mit Spinell- oder Defekt-NaCl-Struktur an. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Existenz von 2₃06₃7-Verbindungen [5] haben wir nun das Problem erneut aufgegriffen. Wir fanden, daß bei genauer Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen die Normaldrucksynthese weiterer Silber-Indium-Chalkogenidhalogenide möglich ist. Ausgangssubstanzen waren die Silberhalogenide AgCl , AgBr und AgI sowie die Indiumchalkogenide In_2S_3 , In_2Se_3 und In_2Te_3 . Letztere wurden nach Literaturvorschriften aus den Elementen synthetisiert. Stöchiometrische Gemenge der Edukte wurden in evakuierten Quarzampullen bei den in Tab. I angegebenen Bedingungen umgesetzt. Die Charakterisierung der im allgemeinen feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionsprodukte erfolgte erzmikroskopisch und röntgenographisch (Huber-Guinier-System 600 bzw. Enraf-Nonius Simon-Guinier-System) [6].

Neu dargestellt wurden die Normaldruckmodifikationen von $\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{Br}$ und $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$ (Tab. I). Beide Verbindungen waren bisher nur als Hochdruckphasen mit Spinell- bzw. Defekt-NaCl-Struktur bekannt [4]. $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I}$ (mit Defekt-Zinkblendestruktur) konnte erstmals bei Normaldruck synthetisiert werden. Seine Gitterkonstante ($a = 6,299 \text{ \AA}$, in guter Übereinstimmung mit der bei 5 kbar, 500 °C synthetisierten Verbindung [4]) ist gegenüber der von $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$ um 0,3% verkürzt. $\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{Br}$ ist die einzige bisher bekannte 13₂06₃7-Verbindung, die in Defekt-Wurtzit-Struktur kristallisiert. In Übereinstimmung damit unterscheiden sich die für $\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{Br}$ berechneten St.-John-Bloch-Parameter \bar{R}_H und ΔR_{CT} [7, 8] deutlich von denen der übrigen, in Defekt-Zinkblende-Struktur kristallisierenden Silber-Indium-Chalkogenidhalogenide und deuten eine stärker polare Bindung in $\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{Br}$ an.

Tab. I. Normaldrucksynthese neuer 13₂06₃7-Verbindungen.

Verbindung	$\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{Br}$	$\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$	$\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I}$
Edukte	$\text{AgBr} + \text{In}_2\text{Se}_3$	$\text{AgBr} + \text{In}_2\text{Te}_3$	$\text{AgI} + \text{In}_2\text{Te}_3$
Darstellungsbedingungen	1 bar, 550 °C, 9–14 Tage	1 bar, 550 °C, 20 Tage	1 bar, 550 °C, 20 Tage
Farbe	schwarz	schwarz, metall. glänzend	schwarz, metall. glänzend
Strukturtyp	Defekt-Wurtzit P6 ₃ mc	Defekt-Zinkblende F43m	Defekt-Zinkblende F43m
Gitterkonstanten [Å]	$a = 4,162(2)$ $c = 6,825(1)$	$a = 6,299(4)$	$a = 6,278(2)$

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

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/88/0200–0240/\$ 01.00/0



Unter Hochdruckbedingungen (modifizierte „Belt“-Apparatur [9], BN-Tiegel, 30 min) wandelt sich $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I}$ in eine dichtere Modifikation mit Defekt-NaCl-Struktur um (Tab. II). Tab. II enthält zusätzlich Daten für Hochdruckphasen von 13_2063_7 -Verbindungen, die nicht wie bisher durch Umsetzung der binären Edukte [4], sondern direkt aus den Normaldruckmodifikationen der quaternären Verbindungen dargestellt wurden. Die Hochdruckphasen mit Spinellstruktur sind in trockener Luft bei Zimmertemperatur monatelang haltbar. Beim Tempern (200 °C, 1 bar) zersetzen sie sich innerhalb von 1–2 h. Demgegenüber ist die Stabilität der Defekt-NaCl-Phasen sehr viel geringer. Bei 25 °C, 1 bar war schon nach 24 h röntgenographisch ein beginnender Zerfall nachzuweisen.

Schließlich gelang auch die Synthese von $\text{AgIn}_2\text{S}_3\text{I}$ durch Umsetzung eines $\text{AgI/In}_2\text{S}_3$ -Gemisches bei 40 kbar, 500 °C. Aufgrund der Darstellungsbedingungen fiel die Verbindung dabei als Hochdruckphase mit Spinellstruktur an. Die Normaldruckmodifikation von $\text{AgIn}_2\text{S}_3\text{I}$ ist ebenso wie die von $\text{AgIn}_2\text{S}_3\text{Cl}$, $\text{AgIn}_2\text{S}_3\text{Br}$, $\text{AgIn}_2\text{S}_3\text{I}$ und $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$ weiterhin unbekannt.

Die Darstellungsbedingungen und Strukturen aller bisher bekannten $\text{AgIn}_2\text{X}_3\text{Y}$ -Verbindungen (X = S, Se, Te; Y = Cl, Br, I) sind in Tab. III zusammengefaßt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit durch die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

Tab. II. Hochdruckphasen von $\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{Br}$, $\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$, $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I}$ und $\text{AgIn}_2\text{S}_3\text{I}$.

Verbindung	$\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{Br}$	$\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{I}$	$\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$	$\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I}$	$\text{AgIn}_2\text{S}_3\text{I}$
Edukte	$\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{Br(ND)}$	$\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{I(ND)}$	$\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br(ND)}$	$\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I(ND)}$	$\text{AgI} + \text{In}_2\text{S}_3$
Reaktionsbeding.	20 kbar, 500 °C 30 min	20 kbar, 500 °C 30 min	40 kbar, 500 °C 30 min	40 kbar, 500 °C 30 min	40 kbar, 500 °C 30 min
Strukturtyp	Spinell (Fd3m)	Spinell (Fd3m)	Defekt-NaCl (Fm3m)	Defekt-NaCl (Fm3m)	Spinell (Fd3m)
Gitterkonstante [Å]	11,3620(9)	11,3586(6)	6,0250(6)	6,043(1)	10,835(1)
$\Delta V/V_0^a$	-0,105	-0,098	-0,125	-0,108	-

^a Relative Volumenänderung beim Übergang aus der Normaldruckphase (V_0) in die Hochdruckphase.

Verbindung	Struktur	Struktur	Struktur	Struktur
	Defekt-Wurtzit	Defekt-Zinkblende	Spinell	Defekt-NaCl
$\text{AgIn}_2\text{S}_3\text{Cl}$			40/500/B/1 ^d	
$\text{AgIn}_2\text{S}_3\text{Br}$			40/500/B/1 ^d	
$\text{AgIn}_2\text{S}_3\text{I}$			40/500/B/1 ^e	
$\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{Cl}$			20/500/B/1 ^d	
$\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{Br}$	$10^{-3}/550/\text{Q}/1^c$		20/500/B/1 ^d	
$\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{I}$		$10^{-3}/500/\text{Q}/1^b$ 5/500/B/1 ^d	20/300/S/2 ^c 20/500/B/1 ^d	
$\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$				40/500/B/1 ^d
$\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$		$10^{-3}/550/\text{Q}/1^c$		40/500/B/1 ^d 40/500/B/2 ^c
$\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I}$		$10^{-3}/550/\text{Q}/1^c$ 5/500/B/1 ^d		40/500/B/2 ^c

Tab. III. Struktur und Darstellungsbedingungen^a aller bisher bekannten $\text{AgIn}_2\text{X}_3\text{Y}$ -Verbindungen (X = S, Se, Te; Y = Cl, Br, I).

^a Die Darstellungsbedingungen sind jeweils in der Reihenfolge Druck (kbar), Temperatur (°C), Verfahren (Q = Reaktion in Quarzampulle bei 1 bar; S = Simple Squeezer [10]; B = modifizierte Belt-Apparatur [9]), Edukte (1 = $\text{AgY} + \text{In}_2\text{X}_3$; 2 = $\text{AgIn}_2\text{X}_3\text{Y}$ in Normaldruckmodifikation) angegeben; ^b Hahn und Nickels [1]; ^c Range, Keubler und Weiss [11]; ^d Range und Hübner [4]; ^e diese Arbeit.

- [1] H. Hahn und W. Nickels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **303**, 107 (1960).
- [2] E. Parthé, *Cristallochimie des Structures Tétraédriques*, Gordon & Breach, Paris, London, New York (1972).
- [3] K.-J. Range und H.-J. Hübner, *Papers Abstracts, 12th Annual Meeting of the European High Pressure Research Group, Marburg* **1974**, 53.
- [4] K.-J. Range und H.-J. Hübner, *Z. Naturforsch.* **38b**, 155 (1983).
- [5] K.-J. Range und K. Handrick, *Z. Naturforsch.* **43b**, 153 (1988).
- [6] Auf die Wiedergabe von d-Wert-Tabellen haben wir aus Platzgründen verzichtet. Sie werden bei JCPDS hinterlegt und können auch bei den Autoren (K.-J. R.) angefordert werden.
- [7] A. N. Bloch und C. Simons, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 29, 8611 (1972).
- [8] J. St. John und A. N. Bloch, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 1095 (1974).
- [9] K.-J. Range und R. Leeb, *Z. Naturforsch.* **30b**, 889 (1975).
- [10] K.-J. Range, *Chemiker-Ztg.* **95**, 3 (1971).
- [11] K.-J. Range, M. Keubler und A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **24b**, 1653 (1969).