

# Tl—Ga—S 三元系的合成实验研究

徐 珏

Günter H. Moh

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京 100037)

(德国海德堡大学)

**主题词** Tl—Ga—S 三元系 合成实验 固溶体相

**提 要** 作者系统地进行了 Tl—Ga—S 三元系的合成实验研究。在 300℃ 等温面上, 发现了四个新相,  $Tl_4GaS_5$  为三元纯相, I、II、III 为固溶体相区, 其成分变化范围分别是: (I)  $Tl_{20}Ga_{16}—Tl_{23}Ga_{2}S_{17}$ , (II)  $Tl_{10}Ga_8S_{17}—Tl_5Ga_3S_7$ , (III)  $Tl_2Ga_2S_5—TlGaS_2$ 。此外, 在 630—900℃ 还存在一个成分为  $TlGa_5S_8—Tl_2Ga_{10}S_{11}$  的固溶体相。对这些新相均进行了 X-射线粉晶衍射、光性及某些物性测试。X-射线粉晶衍射数据已进行了指标化。

30 年代以来, 已有许多科学家对 Ga—S 二元系进行过合成实验研究, 如: A. Brukl (1930), W. C. Jonson (1930), W. Klemm (1934), H. Spandan (1955, 1958), H. Hahn. Angew (1949, 1952, 1953, 1955), J. Goodyear (1961), Hansen. Elliott (1967), R. Kniep (1985)<sup>[1]</sup>, T. J. Bastow (1991)<sup>[2]</sup>, A. M. Balagurov (1991)<sup>[3]</sup> 等。对 Tl—S 二元系进行合成实验研究的科学家有 H. Plabon (1907, 1909), M. Hanson (1936), J. A. A. Ketalaar (1939), H. Hahn (1949), V. Scatturin (1953, 1956), A. P. Obukhov (1949), Günter H. Moh (1989)<sup>[4]</sup>。

前人对 Tl—Ga—S 三元系中的  $Tl_2S—Ga_2S_3$  相平衡剖面进行了合成实验研究, 并对  $TlGaS_2$  相的物理化学性质进行了详细的测定和研究<sup>[5-8]</sup>, 但尚未对 Tl—Ga—S 三元系进行全面系统的合成实验工作, 更未见该三元系相图公诸于世。笔者近两年在德国海德堡大学经 260 个样品的实验, 完成了三元系的干体系合成实验, 做出了 Tl—Ga—S 三元系相图 (图 1)。

在 300℃ 温度下, 该三元系三个端员相中, 铊为固相 (铊的熔点是 303.5℃), 硫和镓均为液相 (其熔点分别为 112.8℃ 和 29.78℃)。在 Tl—S 连线上出现  $Tl_2S$ , 它是自然界中已发现的唯一铊矿物——辉铊矿 (Carlinite), 当温度低于 300℃ 高于 200℃ 时, 还出现  $Tl_4S_3$  和  $TlS$ 。在富硫端出现  $L_1$  和  $L_2$  两个液相区, 而在两个液相区之间则出现范围较大的不混溶液相区。在 S—Ga 连线上出现  $GaS$  和  $Ga_2S_3$  二个相; 沿着 Tl—Ga 两金属端员连线, 出现延续很长的、近于到达铊端的均匀金属共溶液相线区。

在完成 Tl—Ga—S 三元系 (300℃) 相图过程中, 作者先后发现了一个单成分相和三个固溶体相系列 (在图 1 上编号分别为 I、II、III 区)。每一个固溶体相区内的合成物都具有共同的或极相近似的 X 光衍射特征谱线和均一的光性特征。II、III 固溶体相区明显地分布在

本文是中德科技合作项目成果之一, 在德期间, 经费由德意志联邦研技部 (BMFT) 部长基金资助。  
本文于 1992 年 8 月收到, 1992 年 10 月改回。

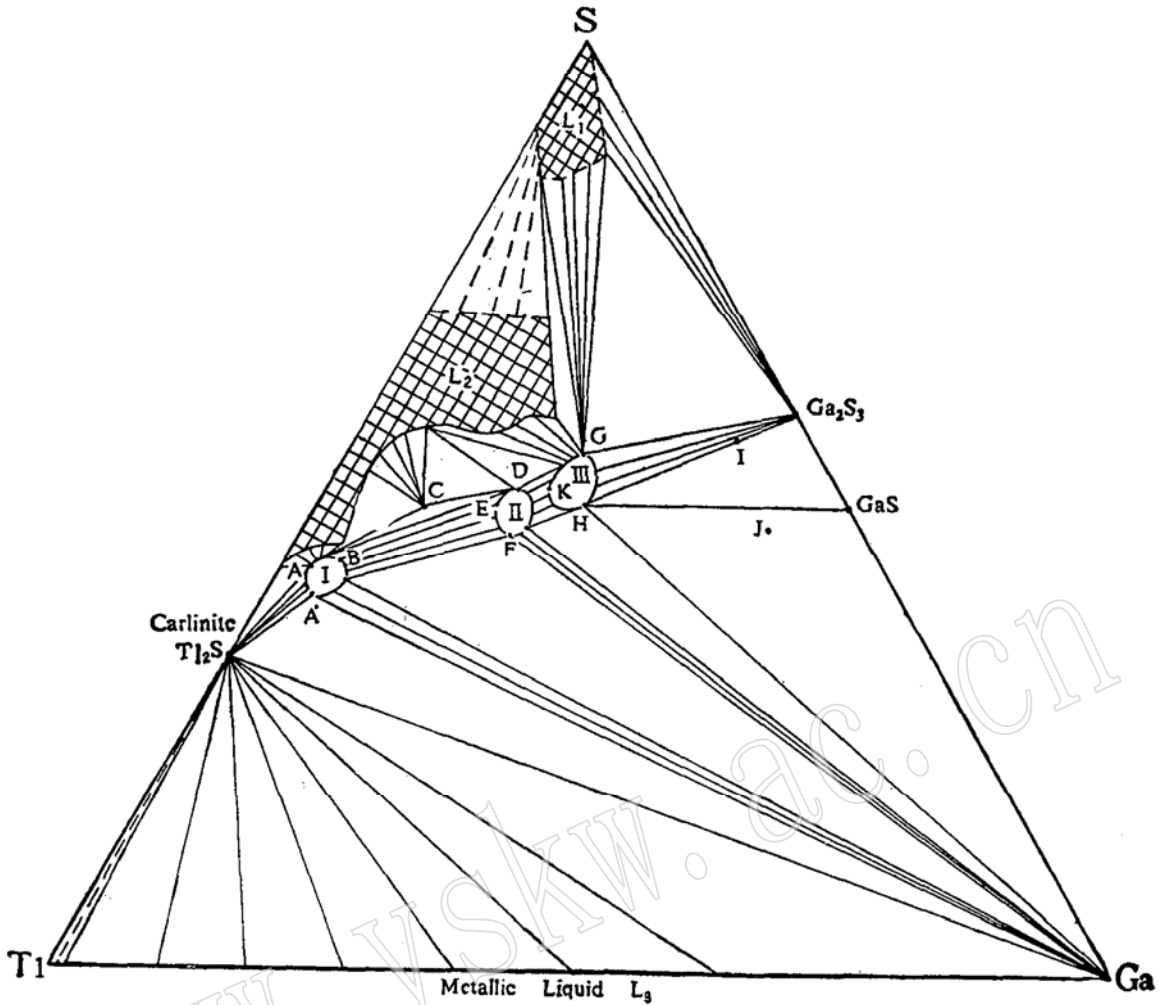


图 1 Tl—Ga—S 三元系相图 (300°C)

Fig. 1 The Tl—Ga—S system at 300°C

A— $Tl_{20}GaS_{10}$ ; A'— $Tl_{14}GaS_{10}$ ; B— $Tl_{20}Ga_2S_{17}$ ; C— $Tl_4GaS_5$ ; D— $Tl_{10}Ga_6S_{17}$ ; E— $Tl_2GaS_3$ ; F— $Tl_5Ga_3S_7$ ;  
G— $Tl_2Ga_2S_5$ ; H— $TlGaS_2$ ; K— $Tl_6Ga_6S_{15}$ ; I— $TlGa_3S_8^*$ ; J— $Tl_2Ga_{10}S_{11}^*$

注：有 \* 者为 700°C 等温面上出现的新相

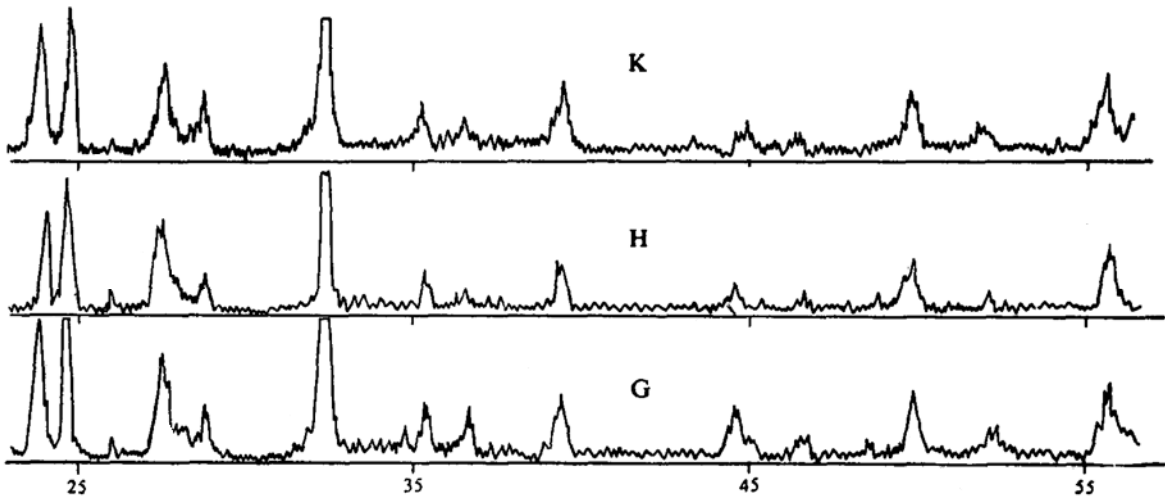


图 2 III<sub>s.s.</sub>相区 X-光衍射特征谱线

Fig. 2 X-ray powder diffraction patterns of Phase III<sub>s.s.</sub>

相图的中心部位。其中Ⅲ相出现在  $Tl_2S-Ga_2S_3$  连线上的(H)及其上方富硫一侧,止于  $TlS-Ga_2S_3$  上的 G, 是三个固溶相区中最大的一个, 用 DTA 仪测出该区的熔点为  $835-860^\circ C$ 。其 X 光衍射特征谱线见图 2 所示。Ⅱ区略比Ⅲ区富铊, 由  $Tl_2S-Ga_2S_3$  连线上的  $Tl_5Ga_3S_7$  (F) 向富硫侧扩展, 直到  $Tl_{10}Ga_6S_{17}$  (D) 点, 其熔点也有微小变化, 从  $744-764^\circ C$ 。Ⅰ区是出现在相图左边最富铊的固溶体相, 其范围较小, 成分变化从最富铊  $Tl_{14}GaS_{10}$  (A') 到较富硫的  $Tl_{20}Ga_2S_{17}$  (B) 点。其 X 光衍射特征谱线示于图 3。

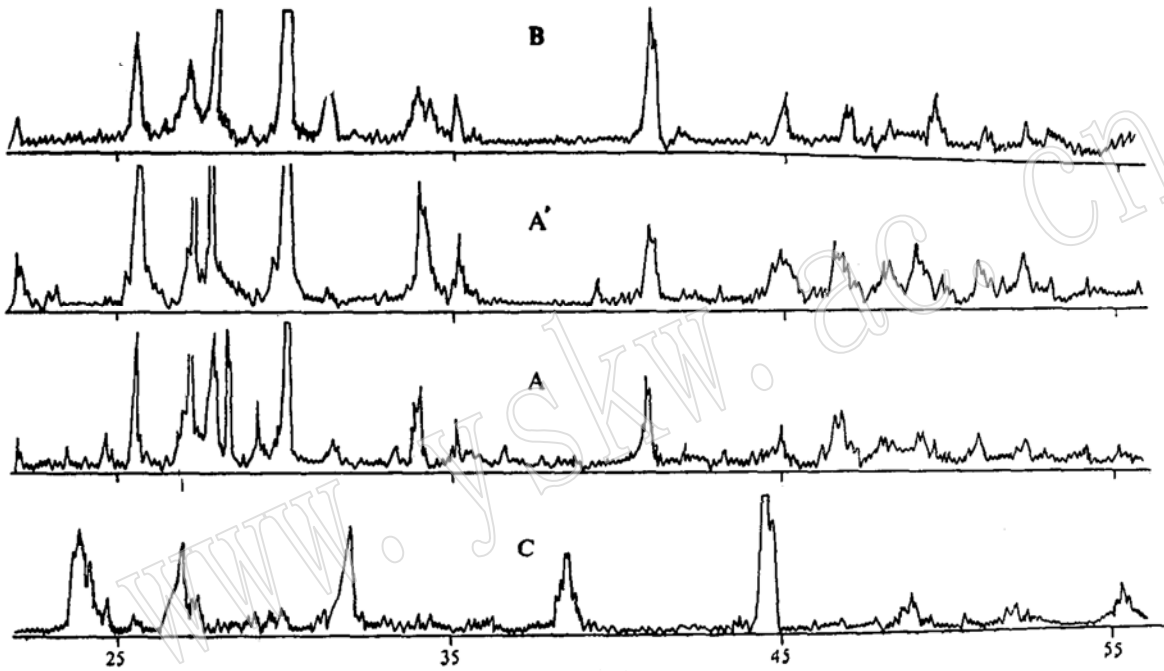


图 3  $I_{s.s}$ 相区和 C 单成分相 X 光衍射特征谱线

Fig. 3 X-ray powder diffraction patterns of phase  $I_{s.s}$  and phase C

在  $Tl_2S-GaS$  连线上, 笔者新合成了单成分的  $Tl_4GaS_5$  纯相, 其熔点为  $312^\circ C$ 。X 光衍射特征谱线见图 3 中的 C。

在  $Tl-Ga-S$  三元系相图中, 也可以清楚地看出各纯相(区)之间的相互关系。

此外, 笔者在不同温度下对该三元系进行了合成实验。在低于  $300^\circ C$  时, 合成了熔点为  $224^\circ C$  的  $TlGa$  纯相。在  $630-900^\circ C$  范围内在二元相图右边出现一个成分为  $Tl_2Ga_{10}S_{11}$  (J) (该点位于  $Tl_2S-GaS$  连线上) 到  $TlGa_5S_8$  (I) (该成分点位于  $Tl_2S-Ga_2S_3$  连线上) 的固溶相区, 其 X 光衍射特征谱线见图 4。

下面列出五个相区(点)的 X 光衍射谱线的特征值(表 1)。X 光衍射粉晶数据已进行了指标化。

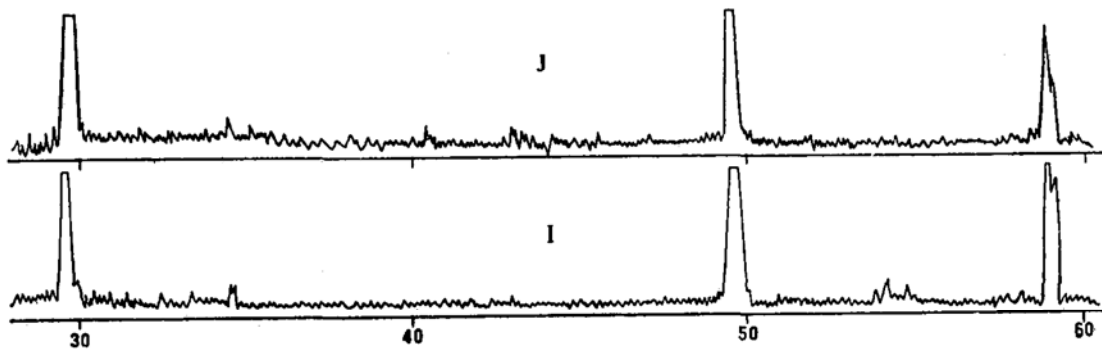


图 4 J—I 固溶体相区 X 光衍射特征谱线

Fig. 4 X-ray powder diffraction of solid solution series J—I

表 1 Tl—Ga—S 三元系中五个新相 (点) 的 X 光衍射特征值  
Table 1 Characteristic X-ray diffraction data of the five new phases in Tl—Ga—S ternary system

A		C		E		H		J	
d	I/I <sub>0</sub>	d	I/I <sub>0</sub>	d	I/I <sub>0</sub>	d	I/I <sub>0</sub>	d	I/I <sub>0</sub>
2.9812	100.00	2.0324	100.00	2.7968	100.00	2.7758	100.00	2.9954	100.00
3.1598	83.35	3.7194	73.12	3.7401	74.69	3.6243	73.56	1.8336	46.32
3.6036	76.41	2.8025	71.58	5.0865	56.33	3.7468	66.09	1.5639	23.16
3.2926	71.12	3.6913	59.15	3.6681	51.02	1.1021	43.39	3.8540	12.15
3.2391	65.81	2.3370	41.39	3.3037	34.69	3.2613	31.61		
2.8597	60.62	2.3484	34.71	1.5669	33.88	1.8231	27.59		
3.0477	59.96	2.3227	30.69	1.6536	27.35	2.2911	25.00		
3.4702	55.37	2.8534	29.34	1.5647	24.08	1.1620	24.71		

本实验工作在海德堡大学矿物岩石研究所完成, 工作中得到该所王乃鼎博士的协助, 在此表示感谢!

## 参 考 文 献

- 1 Kniep R, Welzl W. Phases et composés intermédiaires dans les systèmes  $Ga_2X_3-InX_3$  ( $X=S, Cl, Br, I$ ) zeitschrift fuer naturforschung. Teil b. Anorganische Chemie, Organische Chemie, 1985, 40(1): 26—31.
- 2 Bastow T J, Campbell I D, Whitfield H J. A gallium-69, indium-115 NQR study of polytypes of gallium sulfide ( $GaS$ ), gallium selenide ( $GaSe$ ) and indium selenide ( $InSe$ ). Solid State Commun, 1981, 39(2): 307—311.
- 3 Balagurov A M, Dlouha M, Mironova G M. Data on crystal structure of thallium-gallium disulfide, Report, 1978. NUMBER JINR-R-14-1198, 9.
- 4 Günter H Moh. An experimental approach—and new observations, Ore Minerals. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, Germany, 1989, 11—18.
- 5 Guittard M, Palazzi M, Ecrepont C. Description of the quasi-binary system gallium sulfide ( $Ga_2S_3$ )—thallium sulfide ( $Tl_2S$ ) in the ternary thallium—gallium—sulfur, 1991, by the American Chemical Society.

- 6 Babanly M B, Gen Zo Chan, Kuliev A A. Liquidus surface of the thalliumgallium-sulfur system, zh Neorg Knim, 1985, 30(2): 465—470.
- 7 Babanly M B, Mamedov A N, Kuliev A A. Phase diagram and thermodynamic properties of the thallium (I)sulfide—gallium(I)sulfide system, Uch. Zap. Azerb. Un-t, Ser, Khim. N, 1977, (1): 11—15.
- 8 Babanly M B, Kuliev A A. Phase equilibriums in the thallium(I)sulfide—gallium(I)sulfide, IZV Vyssh Uchebn Zaved, Khim Khim Tekhnol, 1976, 19(9): 1316—18.
- 9 Isaacs T J, Hopkins R H. Crystal growth, Symmetry and Physical Properties of thallium gallium disulfide. J Cryst Growth, 1975, 29(1): 121—122.
- 10 Guseinov G D, Seidov F M, Pashaev A M, Khalilov Kh Ya, Nani R G. Thallium sulfide-gallium sulfide system, Izv Akad Nauk SSSR Neorg Mater, 1972, 8(1): 170.

## Synthetic Experimental Study of the Tl—Ga—S System

Xu Jue

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences)

Günter H. Moh

(University of Heidelberg, Germany)

**Key words:** Tl—Ga—S ternary system; synthetic experiment; solid solution phase

### Abstract

The Tl—Ga—S ternary system was studied systematically and four new phases or mixed crystal series were synthesized at 300°C.  $Tl_4GaS_5$ , as a new ternary phase, occurs along the TlS—GaS join. The Tl-rich solid solution series—phase I exists on the  $Tl_4S_3$ —GaS join with composition from  $Tl_{20}GaS_{16}$ (A) to  $Tl_{20}Ga_2S_{17}$ (B). The mixed crystal series phases II and III were identified in the central portion of the diagram. Phase II<sub>s.s.</sub> extends on the TlS— $Ga_2S_3$  join with compositions ranging from  $Tl_5Ga_3S_7$ (F)— $Tl_2GaS_3$ (E) up to  $Tl_{10}Ga_6S_{17}$ (D). The composition region of Phase III<sub>s.s.</sub> extends from  $TlGaS_2$ (H) on the  $Tl_2S$ — $Ga_2S_3$  through  $Tl_8Ga_6S_{15}$ (K) on the  $Tl_4S_3$ — $Ga_2S_3$  join up to  $Tl_2Ga_2S_5$  on the TlS— $Ga_2S_3$  join. The phase relations at 300°C are shown in the figure.

In addition, a mixed crystal series was confirmed at 630—900°C, and its composition extends from  $Tl_2Ga_{10}S_{11}$ (J) on the  $Tl_2S$ —GaS join to  $TlGa_5S_8$ (I) on the  $Tl_2S$ — $Ga_2S_3$  join.

The X-ray powder diffraction lines were indexed.