

Mackay-Cluster-Phasen im binären System Ag-Mg

Christian Kudla*, Guido Kreiner

Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe,
Nöthnitzer Straße 40, D-01187 Dresden

Keywords: Silver; Magnesium; Mackay-cluster

Untersuchungen binärer und ternärer Phasendiagramme mit Mg als Hauptkomponente führten zur Entdeckung einer Vielzahl ikosaedrischer Quasikristalle und ihrer Approximanten. Strukturell lassen sie sich als Packungen von Clustern ikosaedrischer Symmetrie beschreiben, die als Pauling-Triakontaeder (PT) und Mackay-Ikosaeder (MI) bekannt sind. Zur Begründung der Stabilität dieser Cluster wurde das Jellium-Modell herangezogen, aus dem sich für sphärische Cluster mit 44 (PT) bzw. 55 (MI) Atomen ein „HOMO-LUMO-Gap“ bei 92 Elektronen ergibt. Im Fall binärer und ternärer (Ga-)Mg-Pd-Approximanten ist die Vorhersage in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Wir berichten hier über Untersuchungen an entsprechenden Ag-Mg Verbindungen, ε -Ag₇Mg₂₆ [1] und ε' -Ag₁₇Mg₅₄ [2]. Die Neubestimmung des magnesiumreichen Teils des Phasendiagramms und der Strukturen der Verbindungen als Funktion von Zusammensetzung und Temperatur wurde mittels Einkristallstrukturanalyse, Röntgen- und Neutronenpulverdiffraktometrie, Metallographie, Transmissionselektronenmikroskopie und thermischer Analyse durchgeführt.

Die Einkristallstrukturen der ε - und ε' -Phase wurden bestätigt. Die Phasenbreite von ε -Ag₇Mg₂₆ beträgt ca. 1,5 at-%, z.B. 75,9–77,3 at-% Mg bei 400°C. Mit einer vom Mg-Gehalt abhängigen Temperatur wandelt sich die kubisch flächenzentrierte Packung der MI (ε -Ag₇Mg₂₆) polymorph in eine verzerrt kubisch innenzentrierte Packung (ε' -Ag₁₇Mg₅₄) um. Wird für Silber ein Valenzelektronen pro Atom angenommen, kann anhand von Einkristallstrukturuntersuchungen gezeigt werden, daß die Valenzelektronenzahl der MI in der ε - und ε' -Phase weit über dem vorhergesagten Wert liegt. Untersuchungen im System Ag-Ga-Mg sollen klären, ob eine Modifikation der Zählregel, d.h. eine von eins abweichende Valenzelektronenzahl pro Ag-Atom, zu einem konsistenten Ergebnis führt.

[1] S. Spiekermann, G. Kreiner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2460.

[2] A. V. Arakcheeva, O. G. Karpinskii, V. E. Kolesnichenko, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1988**, 33, 907.

DOI: 10.1002/zaac.200470092

Synthese und Struktur des Thiophosphats AgAu₃P₂S₆

Michael Leitl, Arno Pfitzner*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-93040 Regensburg

Keywords: Thiophosphate; Silver; Gold; Noble metals

Die ersten Hypothiophosphate des Typs MPS₃ wurden bereits 1894 beschrieben [1]. Es existiert eine große Vielfalt an davon abgeleiteten Verbindungen mit ein-, zwei-, drei- und vierwertigen Kationen in unterschiedlichsten Kombinationen. Zum Beispiel berichten *Toffoli* und *Khodadad* [2] 1980 über die Verbindung Ag₄P₂S₆. Ausgehend davon gelang uns mit AgAu₃P₂S₆ die Synthese einer Verbindung mit zwei unterschiedlichen Kationen der Münzmetalle. Sie ist luft- und feuchtigkeitsstabil. AgAu₃P₂S₆ kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe P₆₃22 (Nr. 182) mit den Zellkonstanten $a = 6.202(1) \text{ \AA}$, $c = 15.457(2) \text{ \AA}$, $V = 514.97(9) \text{ \AA}^3$ mit $Z = 2$. Die Strukturverfeinerung konvergierte bei $R_1 = 0.0302$ und $wR_2 = 0.0814$. Die Kristallstruktur enthält abwechselnd Schichten aus AuS₂-Hanteln und Schichten aus S₆-Oktaedern, die zu je 1/3 entweder von P₂-Hanteln oder Ag besetzt sind. 1/3 der Oktaeder sind unbesetzt, siehe Abb. 1. Dadurch ergeben sich Kanäle entlang der *c*-Achse, siehe Abb. 2. Der Bindungswinkel S–Au–S beträgt 170.89° und weicht damit deutlich vom Idealwert 180° ab. Die Au- und Ag-Positionen zeigen keinerlei Mischbesetzung. Aus ab initio DFT-Berechnungen ergibt sich für die Verbindung eine Bandlücke von etwa 1.9 eV, was mit ihrer gelben Farbe im Bereich der Fehlererwartung übereinstimmt.

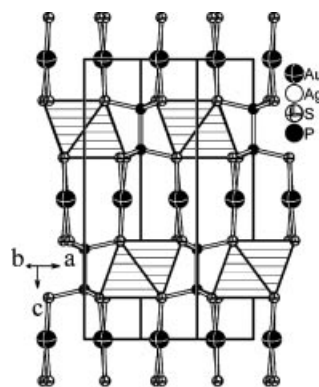


Abb. 1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von AgAu₃P₂S₆

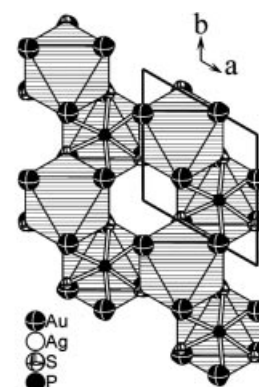


Abb. 2 Anordnung der S₆-Oktaeder in AgAu₃P₂S₆

[1] M. C. Friedel, *C. R. Acad. Sci.* **1894**, 119, 269.

[2] P. Toffoli, P. Khodadad, *C. R. Acad. Sci.* **1980**, 291, 275.

DOI: 10.1002/zaac.200470093