Untersuchungen zum quasibinären System Bi₂Se₃/BiCl₃

U. Petasch und H. Oppermann*

Dresden, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1996 bzw. 3. Juni 1996.

Inhaltsübersicht. Aus den Ergebnissen von DTA-Untersuchungen, Gesamtdruckmessungen mit dem Membrannullmanometer und der Röntgenphasenanalyse wurde das Phasendiagramm des quasibinären Systems Bi₂Se₃/BiCl₃ aufgestellt. Im System existieren die beiden ternären Phasen BiSeCl und Bi₈Se₉Cl₆, die peritektisch bei 395 bzw. 540 °C schmelzen. Die Auswertung der Koexistenzzersetzungsdruckfunktionen ergab die Bildungsenthalpien und Standardentropien:

 $\begin{array}{lll} \Delta H_B^{\circ} \mbox{ (BiSeCl}_{6}298) &= -43,4 \pm 1,5 \mbox{ kcal/mol} \\ S^{\circ} \mbox{ (BiSeCl}_{6}298) &= 34,7 \pm 2,2 \mbox{ cal/K} \cdot \mbox{ mol} \\ \Delta H_B^{\circ} \mbox{ (Bi}_8Se_9Cl_{6,6}298) &= -292,7 \pm 6,0 \mbox{ kcal/mol} \\ S^{\circ} \mbox{ (Bi}_8Se_9Cl_{6,6}298) &= 269,7 \pm 6,0 \mbox{ cal/K} \cdot \mbox{ mol} \end{array}$

Investigations on the Pseudobinary System Bi₂Se₃/BiCl₃

Abstract. The phase diagram of the pseudobinary system $Bi_2Se_3/BiCl_3$ was investigated by DTA, total pressure measurements and x-ray phase analysis. The two ternary phases BiSeCl and $Bi_8Se_9Cl_6$ melt incongruently at 395 and 540 degree, respectively. Heats of formation and standard entropies

were calculated from vapor pressure data. The data see "In-haltsübersicht".

Keywords: Bismutselenidechlorides; phase diagram; barogram; total pessure measurements; thermodynamic data

1 Einleitung

Das Ziel unserer Arbeit bestand darin, mittels DTA-Untersuchungen, Röntgenphasenanalyse und Gesamtdruckmessungen mit dem Membrannullmanometer den quasibinären Schnitt $Bi_2Se_3/BiCl_3$ im System Bi/ Se/Cl auf die Existenz von ternären Phasen und deren Koexistenzen zu untersuchen. Im Ergebnis dieser Untersuchungen sollten das Phasendiagramm des quasibinären Schnittes aufgestellt und die thermodynamischen Daten für die ternären Phasen hergeleitet werden.

Für das System $Bi_2Se_3/BiCl_3$ ist die Verbindung BiSeCl bekannt, deren verschiedene Darstellungsmöglichkeiten in der Literatur [1–5] angegeben wurden. Angaben zur Existenz weiterer Phasen und zum Phasendiagramm dieses Systems existieren bisher nicht.

Prof. Dr. H. Oppermann Institut für Anorganische Chemie, TU Dresden Mommsenstr. 13 D-01069 Dresden

2 Darstellung und Charakterisierung

Für unsere Untersuchungen verwendeten wir verschiedene Gemenge aus Bi_2Se_3 und $BiCl_3$. Diese wurden in der trokkenen Argonatmosphäre einer Glove-Box präpariert und danach bei Temperaturen zwischen 200 und 350 °C in evakuierten Ampullen aus Quarzglas getempert. Die Abstufung der Zusammensetzungen der untersuchten Proben betrug 5 Mol-% und in der Nähe der Zusammensetzungen der einzelnen Phasen 1–2 Mol-%.

Bismutselenid wurde aus Bismut (Stangen, Reinstqualität, Fa. Riedel-de-Haën) und Selen (99,999%, Fa. Heraeus) bei 475 °C in geschlossenen Quarzglasampullen und Bismuttrichlorid durch Chlorieren von Bismut bei 300 °C und anschließendem zweimaligen Umsublimieren dargestellt.

Die erhaltenen Proben wurden röntgenographisch anhand von Pulverdiagrammen, die in Guiniertechnik mit CuK_{α} -Strahlung aufgenommen wurden, charakterisiert. Dazu wurde ein D5000-Röntgendiffraktometer der Fa. Siemens verwendet. Die Auswertung der Pulverdiagramme ergibt, daß im System zwei ternäre Phasen, eine bei 50 und eine andere bei 60 Mol-% Bi₂Se₃, existieren, deren charakteristische Interferenzdiagramme in 2 θ -Darstellung in Abb. 1 enthalten sind. Die jeweilige koexistierende Nachbarphase ist bei Abstufung der Zusammensetzung um 2 Mol-% des Schnittes deutlich erkennbar.

^{*} Korrespondenzadresse:



Abb. 1 Röntgenbeugungsdiagramme der Verbindungen BiSeCl, Bi₈Se₉Cl₆ und Bi₂Se₃

3 Ermittlung des Phasendiagramms des Systems Bi₂Se₃/BiCl₃

Zur Aufklärung des Phasendiagramms des Systems $Bi_2Se_3/BiCl_3$ wurden die Differenzthermoanalyse und Gesamtdruckmessungen mit dem Membrannullmanometer herangezogen.

3.1 Differenzthermoanalyse und Zustandsdiagramm

Für die DTA-Untersuchungen wurden die vorgetemperten Gemenge der beiden Randphasen in kleine, evakuierte Quarzampullen eingeschmolzen. Die Messungen erfolgten in der Simultan Thermoanalysenapparatur STA 409 der Fa. Netsch mit Aufheizgeschwindigkeiten von 1 K/min und 10 K/min.

Im Ergebnis dieser Untersuchungen wurde das Zustandsdiagramm (Abb. 2) aufgestellt. Danach existie-



Abb. 2 Phasendiagramm des Systems Bi₂Se₃/BiCl₃ aus DTA-Untersuchungen

• – DTA-Meßpunkte

 \triangle – aus Abknickpunkten der Gesamtdruckverläufe in Abb. 3 E – Eutektikum; P₁ – Peritektikum von BiSeCl; P₂ – Peritektikum von Bi₈Se₉Cl₆; S₁ – Schmelzpunkt von BiCl₃; S₂ – Schmelzpunkt von Bi₂Se₃ ren zwei ternäre Phasen mit 60 bzw. 50 Mol-% Bi₂Se₃. Beide Phasen schmelzen peritektisch, Bi₈Se₉Cl₆ bei $540 \pm 5 \,^{\circ}$ C und BiSeCl bei $395 \pm 5 \,^{\circ}$ C. Zwischen BiSeCl und BiCl₃ existiert ein Eutektikum mit einer eutektischen Temperatur von $220 \pm 5 \,^{\circ}$ C und einer Zusammensetzung von wenigen Mol-% Bi₂Se₃. Die Verbindung Bi₈Se₉Cl₆ besitzt eine Phasenbreite von 60 bis ca. 57 Mol-% Bi₂Se₃ auf dem quasibinären Schnitt, was aus den Ergebnissen der Gesamtdruckmessungen in diesem Bereich hervorgeht (siehe Abschnitt 3.2). Zu dieser Phasenbreite kann durch DTA keine Aussage gemacht werden.

3.2 Das Zustandsbarogramm des Systems Bi₂Se₃/BiCl₃

Für Untersuchungen des thermischen Zersetzungsverhaltens der ternären Phasen und zur Ermittlung des Zustandsbarogrammes des Systems Bi₂Se₃/BiCl₃ wurden Gesamtdruckmessungen mit dem Membrannullmanometer durchgeführt. Die Methode wurde bereits mehrfach beschrieben [6, 7].

Das Zustandsbarogramm ist in Abb. 3 dargestellt. Die darin enthaltenen typischen Gesamtdruckverläufe werden in ihren Meßpunkten der Übersichtlichkeit halber nur schematisch wiedergegeben. Das Zustandsbarogramm wird von den Gesamtdruckverläufen der beiden Randphasen Bi₂Se₃ und BiCl₃ begrenzt. Kurve 1 stellt unterhalb des Schmelzpunktes S₁ bei 232 °C die Sublimationsdruckgerade von festem BiCl₃ und oberhalb von S₁ die Verdampfungsdruckgerade von flüssigem BiCl₃ dar. Mit 4 wurde der Gesamtdruckverlauf über Bi₂Se₃ bezeichnet. Unterhalb des Schmelzpunktes S₂ bei 706 °C entspricht dieser der Gesamtzersetzungsdruckgeraden von festem Bi₂Se₃



und oberhalb S_2 der Gesamtdruckgeraden über flüssigem Bi₂Se₃.

Für Gemenge zwischen 100 und 60 Mol-% Bi₂Se₃ ergab sich bis zu einer Temperatur von 540°C ein Gesamtdruckverlauf entlang Kurve 3 entsprechend einer monovarianten Zersetzung. In Feinabstufung der Zusammensetzung der Gemenge zwischen 66 und 60 Mol-% Bi₂Se₃ ergaben die Gesamtdruckmessungen die Existenz einer Phase bei 60 Mol-%. Diese entspricht der Zusammensetzung Bi₈Se₉Cl₆. Die Zersetzung dieser Phase in Bi2Se3,f und Gasphase wird mit Gerade 3 beschrieben. Oberhalb 540 °C verläuft der Gesamtdruck entsprechend dem Dreiphasengebiet Bi₂Se_{3,f}, Schmelze und Gasphase von P₂ nach S₂. Bei der Temperatur des Liquiduspunktes über der jeweiligen Zusammensetzung des Bodenkörpers wird der Gesamtdruckverlauf des Dreiphasengebietes verlassen und es erfolgt ein Druckanstieg, wie mit Kurve 5 dargestellt ist.

Gesamtdruckmessungen über $Bi_8Se_9Cl_6$ außerhalb der Sättigung ergeben aus Einwaage, Druck, Temperatur und Manometervolumen, daß der thermische Abbau der Phase zu festem Bi_2Se_3 und $BiCl_3$ in der Gasphase erfolgt. Bei schnellem Abkühlen von einem Punkt des Gleichgewichtes wird die Sättigungsdampfdruckkurve des $BiCl_3$ gemessen.

Gesamtdrücke über Gemengen zwischen 57 und 50 Mol-% Bi₂Se₃ verlaufen bis 395 °C entsprechend einer



Abb. 4 Teilausschnitt aus dem Zustandsbarogramm des Systems Bi₂Se₃/BiCl₃

 $\triangle - 59 \text{ Mol-\% Bi}_2\text{Se}_3$ mittlerer Einwaage; $\times - 59 \text{ Mol-\%}$ Bi}_2Se_3 hoher Einwaage; $\Box - 55 \text{ Mol-\% Bi}_2\text{Se}_3$ (Zusammensetzung am Abknickpunkt bei 380 °C entspricht 57 Mol-% Bi}_2Se_3)

P₁ – Peritektikum von BiSeCl; P₂ – Peritektikum von Bi₈Se₉Cl₆

monovarianten Zersetzung von BiSeCl in $Bi_8Se_9Cl_{6,f}$ der oberen Phasengrenzzusammensetzung und Gasphase (Gerade 2) und oberhalb 395 °C entsprechend dem Dreiphasengebiet $Bi_8Se_9Cl_{6,f}$ der oberen Phasengrenzzusammensetzung, Schmelze und Gasphase (von P₁ nach P₂).

Über Gemengen zwischen BiSeCl und der eutektischen Zusammensetzung verlaufen die Gesamtdrücke bis zur eutektischen Temperatur von 220 °C entlang der Sublimationsdruckgeraden von festem BiCl₃ und oberhalb 220 °C entlang der Dreiphasenlinie BiSeCl_f, Schmelze, Gasphase (Linie E–P₁).

In Abb. 4 sind Gesamtdruckverläufe über Gemengen zwischen 60 und 57 Mol-% Bi₂Se₃ dargestellt (vgl. schraffiertes Gebiet in Abb. 3). Für diese Gemenge ist der Gesamtdruck bei der jeweiligen Temperatur auch von der Zusammensetzung des Bodenköpers, der Bodenkörpereinwaage und dem Manometervolumen abhängig. Die Gesamtdruckverläufe entsprechen damit einem divarianten Verhalten, das nur mit einer Phasenbreite der Verbindung Bi₈Se₉Cl₆ erklärt werden kann. Der halbquantitative Verlauf der Phasenbreite ist in Abb. 2 und Abb. 3 mit eingezeichnet, die Ausdehnung der Zusammensetzung auf der BiCl₃-reichen Seite kann aus den Druckmessungen zu 2–4 Mol% abgeschätzt werden.

Aus den Gesamtdruckmessungen können die peritektischen Punkte P_1 bei 395 °C und P_2 nahe 540 °C und der eutektische Punkt E nahe 220 °C entnommen werden. Die Liquidustemperatur einer Zusammensetzung von 97,4 Mol-% Bi₂Se₃ wird bei 700 °C gefunden.

4 Berechnung der thermodynamischen Daten der ternären Phasen

Die Ermittlung der thermodynamischen Daten der beiden ternären Phasen erfolgte aus den Ergebnissen der Gesamtdruckmessungen und unter Verwendung der thermodynamischen Daten von Bi₂Se₃ und BiCl₃. Aus den Gesamtdruckmessungen geht hervor, daß beim thermischen Abbau von Bi₈Se₉Cl_{6,f} und BiSeCl_f nur BiCl₃ als Gasphasenspezies mit einem für uns meßbaren Dampfdruck entsteht. Die Dissoziation von gasförmigem BiCl₃ nach

$$BiCl_{3,g} \rightleftharpoons BiCl_g + Cl_{2,g}$$

liefert mit der Gleichgewichtskonstanten $K_{p,850} = 10^{-12}$ keinen meßbaren Beitrag zum Gesamtdruck. Damit sind die Zersetzungsgleichgewichte formulierbar.

$Bi_8Se_9Cl_6$:

Die Gesamtdruckmessungen über $Bi_8Se_9Cl_{6,f}$ wurden mittels linearer Regressionsrechnung mehrerer Meßreihen in einem Temperaturbereich von 600 K bis 810 K ausgewertet. Dabei wurde für die Zersetzung

 $\frac{1}{2}$ Bi₈Se₉Cl_{6,f} \rightleftharpoons $\frac{3}{2}$ Bi₂Se_{3,f} + BiCl_{3,g}

ein Druckverlauf entsprechend der Gerade 3 in Abb. 3 mit der Geradengleichung

lg (p/atm) = $(6,56 \pm 0,33) - (5330 \pm 220)/T$

gefunden. Aus dieser Geradengleichung lassen sich die Reaktionsenthalpie ΔH_{Z}° und -entropie ΔS_{Z}° für die Zersetzungsreaktion bei einer mittleren Temperatur von 700 K berechnen:

 $\Delta H^{\circ}_{Z,700} = 24.4 \pm 1.0$ kcal/mol, $\Delta H^{\circ}_{Z,700} = 30.0 \pm 1.5$ kcal/mol.

Unter Anwendung des *Hess*'schen Satzes auf das betrachtete Zersetzungsgleichgewicht ergeben sich die Bildungsenthalpie und Standardentropie von Bi₈Se₉Cl₆. Für die Standardenthalpie und -entropie von Bi₂Se_{3,f} und die Standardentropie von BiCl_{3,g} wurden tabellierte Daten [8] verwendet. Neueste lösungskalorimetrische Untersuchungen [9] ergaben für BiCl_{3,f} eine Standardbildungsenthalpie von

 $\Delta H^{\circ}_{B}(BiCl_{3,f}298) = -95,93 \pm 0,9 \text{ kcal/mol.}$

Mit dieser Standardbildungsenthalpie und der Enthalpiedifferenz

$$H^{\circ}(BiCl_{3,g},700) - \Delta H^{\circ}_{B}(BiCl_{3,f},298) = 35,0 \pm 0,3 \text{ kcal/mol } [8]$$

wurde die Standardenthalpie von BiCl_{3,g} bei 700 K berechnet:

 $H^{\circ}(BiCl_{3,g},700) = -60.9 \pm 1.2 \text{ kcal/mol.}$

Die Enthalpie- und Entropiewerte von Bi_2Se_3 bei 700 K wurden den Tabellen von *Barin* [8] entnommen. Sie basieren auf der Bildungsenthalpie

 $\Delta H^{\circ}_{B}(Bi_{2}Se_{3,f},298) = -33,5 \text{ kcal/mol}$

und Standardentropie

 $S^{\circ}(Bi_2Se_{3,f},298) = 57,3 \text{ cal/K} \cdot \text{mol.}$

Über den Hess'schen Satz erhält man mit:

$$\begin{split} &H^{\circ}(Bi_{8}Se_{9}Cl_{6,f},700) \\ &= 3 \cdot H^{\circ}(Bi_{2}Se_{3,f},700) + 2 \cdot H^{\circ}(BiCl_{3,g},700) - 2 \cdot \Delta H^{\circ}_{Z,700} \end{split}$$

 $S^{\circ}(Bi_{8}Se_{9}Cl_{6,6}700) = 3 \cdot S^{\circ}(Bi_{2}Se_{3,6}700) + 2 \cdot S^{\circ}(BiCl_{3,g}700) - 2 \cdot \Delta S^{\circ}_{Z,700}$

die Enthalpie- und Entropiewerte:

$$\begin{split} H^{\circ}(Bi_8Se_9Cl_{6,6}700) &= -234,2 \pm 5,0 \text{ kcal/mol}, \\ S^{\circ}(Bi_8Se_9Cl_{6,6}700) &= 393,9 \pm 4,0 \text{ cal/} K \cdot \text{mol}. \end{split}$$

Mit Hilfe des *Kirchhoff* schen Gesetzes werden diese Werte auf 298 K heruntergerechnet. Die dafür notwendigen Molwärmen werden über die *Neumann-Kopp*'sche-Regel abgeschätzt. Dabei soll für die Festkörperreaktion

 $3 \operatorname{Bi}_2 \operatorname{Se}_{3,\mathrm{f}} + 2 \operatorname{Bi}_{3,\mathrm{f}} \rightleftharpoons \operatorname{Bi}_8 \operatorname{Se}_9 \operatorname{Cl}_{6,\mathrm{f}}$

$$\begin{split} \Delta C_{p,T} &= 0 \pm 2 \text{ cal/K} \cdot \text{mol gelten. Mit den tabellierten} \\ \text{Molwärmen } C_p(\text{Bi}_2\text{Se}_{3,\text{fs}}700) = 31,5 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}, \\ C_p(\text{Bi}_2\text{Se}_{3,\text{fs}}298) = 29,7 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}, \quad C_p(\text{BiCl}_{3,\text{fs}}298) = \end{split}$$

24,0 cal/K · mol [8] und der abgeschätzten Molwärme $C_p(BiCl_{3,f},700) = 29,6 \text{ cal/K} \cdot \text{mol ergibt sich für das}$ $Bi_8Se_9Cl_{6,f}$ eine mittlere Molwärme $\overline{C}_p(Bi_8Se_9Cl_{6,f}) = 145,4 \pm 2,0 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}.$

Damit erhält man über

 $\int_{298}^{700} \overline{C_p} dT = 58,5 \pm 1,0 \text{ cal/K} \cdot \text{mol} \text{ und}$ $\int_{298}^{700} (\overline{C_p}/T) dT = 124,2 \pm 2,0 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$

die Standardbildungsenthalpie

 $\Delta H_B^{\circ}(Bi_8Se_9Cl_{6,f},298) = -292,7 \pm 6,0 \text{ kcal/mol}$

und die Standardentropie

 $S^{\circ}(Bi_8Se_9Cl_{6,f},298) = 269,7 \pm 6,0 \text{ cal/K} \cdot \text{mol.}$

BiSeCl:

Analog wurde für die Verbindung BiSeCl vorgegangen. Dabei wurden die Gesamtdruckmessungen mittels linearer Regression mehrerer Meßreihen in einem Temperaturbereich von 530 bis 670 K ausgewertet. Für die Zersetzungsreaktion

 $9 \operatorname{BiSeCl}_{f} \rightleftharpoons \operatorname{Bi}_{8} \operatorname{Se}_{9} \operatorname{Cl}_{6,f} + \operatorname{BiCl}_{3,g}$

ergab sich ein Gesamtdruckverlauf entsprechend der Geradengleichung

lg (p/atm) = $(8,39 \pm 0,33) - (5980 \pm 220)/T$

(Gerade 2 in Abb. 3). Daraus erhält man die Werte der Zersetzungsenthalpie und Zersetzungsentropie für eine mittlere Temperatur von 600 K.

 $\begin{array}{l} \Delta H^{o}_{Z,600} = 27.4 \pm 1.0 \; kcal/mol \\ \Delta S^{o}_{Z,600} = 38.4 \pm 1.5 \; cal/K \; \cdot \; mol \end{array}$

Über den Hess'schen Satz ergeben sich nach:

 $\begin{aligned} H^{\circ}(BiSeCl_{6}600) &= \\ {}^{1}/_{9} \left[H^{\circ}(Bi_{8}Se_{9}Cl_{6,6}600) + H^{\circ}(BiCl_{3,g},600) - \Delta H^{\circ}_{Z,600} \right] \\ und \ S^{\circ}(BiSeCl_{6}600) &= \\ {}^{1}/_{9} \left[S^{\circ}(Bi_{8}Se_{9}Cl_{6,6}600) + S^{\circ}(BiCl_{3,g},600) - \Delta S^{\circ}_{Z,600} \right] \end{aligned}$

die Bildungsenthalpie und die Standardentropie für das BiSe Cl_f bei einer mittleren Temperatur von 600 K:

 $H^{\circ}(BiSeCl_{f_{2}}600) = -37,7 \pm 0.9 \text{ kcal/mol},$ $S^{\circ}(BiSeCl_{f_{2}}600) = 47,9 \pm 0.8 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}.$

Dafür wurden die tabellierte Standardentropie von BiCl_{3,g} [8], die aus der Standardbildungsenthalpie $\Delta H^{\circ}_{B}(BiCl_{3,f_{2}}298) = -95,93 \pm 0.9 \text{ kcal/mol}$ [9] und der Enthalpiedifferenz H°(BiCl_{3,g},600) – $\Delta H^{\circ}_{B}(BiCl_{3,f_{2}}298) =$ 33,1 ± 0,3 kcal/mol [8] berechnete Standardenthalpie H°(BiCl_{3,g},600) = -62,8 ± 1,2 kcal/mol und die für Bi₈Se₉Cl_{6,f} bei 600 K berechnete Stadardenthalpie und -entropie:

$$\begin{split} &H^{\circ}(Bi_8Se_9Cl_{6,f}600) = -249,4 \pm 6,0 \; kcal/mol \\ &und \; S^{\circ}(Bi_8Se_9Cl_{6,f}600) = 370,5 \pm 5,0 \; cal/K \cdot mol \\ &verwendet. \end{split}$$

Für die Berechnung der Standardwerte des BiSeCl bei 298 K werden die Molwärmen wiederum über die *Neumann-Kopp*'sche-Regel abgeschätzt. Dazu wird die Festkörperreaktion

 $Bi_2Se_{3,f} + BiCl_{3,f} \rightleftharpoons BiSeCl_f$

herangezogen, für die $\Delta C_{p,T} = 0 \pm 2 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$ gelten soll. Mit den tabellierten Molwärmen $C_p(\text{Bi}_2\text{Se}_{3,6}600) =$ $31,1 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}, \quad C_p(\text{Bi}_2\text{Se}_{3,6}298) = 29,7 \text{ cal/K} \cdot \text{mol},$ $C_p(\text{Bi}_{Cl_{3,f}}298) = 24,0 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$ [8] und der abgeschätzten Molwärme $C_p(\text{Bi}_{Cl_{3,f}}600) = 28,2 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$ ergibt sich für das BiSeCl_{,f} eine mittlere Molwärme $\overline{C}_p(\text{Bi}_2\text{Se}_{1,f}) = 18,9 \pm 2,0 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$. Damit erhält man über:

$$\int_{298}^{600} \overline{C}_{p} dT = 5.7 \pm 0.6 \text{ cal/K} \cdot \text{mol} \text{ und}$$

$$\int_{298}^{600} (\overline{C}_{p}/T) dT = 13.2 \pm 1.4 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

die Standardbildungsenthalpie

 $\Delta H^{\circ}_{B}(BiSeCl_{f},298) = -43,4 \pm 1,5 \text{ kcal/mol}$

und die Standardentropie

 $S^{\circ}(BiSeCl_{f}, 298) = 34,7 \pm 2,2 \text{ cal/K} \cdot \text{mol.}$

5 Einordnung der Ergebnisse

Das Zustandsbarogramm und das Zustandsdiagramm des quasibinären Systems $Bi_2Se_3/BiCl_3$ wurden erstmals beschrieben und die Koexistenzzersetzungsdrükke von BiSeCl und der neuen Phase $Bi_8Se_9Cl_6$ quantitativ ausgewertet und erste thermodynamische Daten für beide Verbindungen hergeleitet. Will man die hergeleiteten Daten vergleichend betrachten, so kann eine Zusammenstellung der Reaktionsenthalpien und -entropien für die Bildung der zwei ternären festen Phasen aus ihren festen Nachbarphasen oder den Randphasen sinnvoll sein. In Tabelle 1 sind die möglichen Reaktionen und die tabellierten und hergeleiteten Daten bei 298 K und die damit folgenden Reaktionsenthalpien und -entropien zusammengestellt (Einzelwerte siehe Abhandlung).

Für die aufgeführten Reaktionen liegen die so gebildeten Reaktionsenthalpien und -entropien und

Tabelle 1 Reaktionsenthalpien und -entropien für möglicheReaktionen bei 298 K (Enthalpien in kcal/mol; Entropien in
cal/K \cdot mol)

Reaktionen	ΔH_r°	ΔS_r°	ΔG°_{298}
$\frac{1) \operatorname{Bi}_2\operatorname{Se}_3 + \operatorname{Bi}\operatorname{Cl}_3 \to 3\operatorname{Bi}\operatorname{Se}\operatorname{Cl}}{1}$	-0,8	4,5	-2,1
2) $3 \operatorname{Bi}_2 \operatorname{Se}_3 + 2 \operatorname{Bi} \operatorname{Cl}_3 \to \operatorname{Bi}_8 \operatorname{Se}_9 \operatorname{Cl}_6$	-0,4	13,2	-4,4
3) $Bi_2Se_3 + 6 BiSeCl \rightarrow Bi_8Se_9Cl_6$	+1,2	4,2	-0,1
4) $Bi_8Se_9Cl_6 + BiCl_3 \rightarrow 9 BiSeCl$	-2,0	0,3	-2,1

damit die freien Reaktionsenthalpien nahe Null und die ternären Phasen sollten bei Raumtemperatur thermodynamisch stabil sein. Betrachtet man die Fehlerbreiten der Werte, insbesondere der ternären Phasen, so ergeben sich für die Reaktionsenthalpien und -entropien obiger Reaktionen bei 298 K größere Fehler-Beträge, als die Werte selbst sind, was die Fehlerbreite der hergeleiteten Daten noch einmal unterstreicht. Die Werte der ternären Phasen bei 298 K ergeben sich damit als Summe der Werte der Nachbarphasen. Für oxidische Systeme werden als (exotherme) Reaktionsenthalpien für 298 K bei Umsätzen von einem Mol zu einem Mol von wenigen kcal/mol bis -10 kcal/mol gefunden, während für die Reaktionsentropien die Regel

 $\Delta S_{298}^{\circ} = 0 \pm 2 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$

gilt. Letztere wäre in unserem Fall mit den Reaktionen 3 und 4 in Tabelle 1 gut erfüllt.

Schätzt man die Standardentropien über obige Regel für die Reaktionen

 $3 \operatorname{Bi}_2 \operatorname{Se}_{3,f} + 2 \operatorname{Bi}_{3,f} \rightleftharpoons \operatorname{Bi}_8 \operatorname{Se}_9 \operatorname{Cl}_{6,f}$ und $\operatorname{Bi}_2 \operatorname{Se}_{3,f} + \operatorname{Bi}_{3,f} \rightleftharpoons 3 \operatorname{Bi}_8 \operatorname{Se}_1$

ab, so erhält man mit

 $S^{\circ}(Bi_2Se_{3,f}298) = 57,3 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$ und $S^{\circ}(BiCl_{3,f}298) = 42,3 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$ [8]

die Werte

 $S^{\circ}(Bi_8Se_9Cl_{6,f}, 298) = 256,5 \pm 7 \text{ cal/K} \cdot \text{mol und}$ $S^{\circ}(BiSeCl_{f}, 298) = 33,2 \pm 2 \text{ cal/K} \cdot \text{mol},$

die mit den aus den Messungen hergeleiteten Werten gut korrespondieren.

Die Stabilität der ternären Phasen in bezug auf ihre Nachbarphasen ist gering, das geht auch aus den Zersetzungsdrucken hervor, die nur wenig voneinander verschieden sind und nur schwach unterhalb des Sättigungsdruckes von BiCl₃ liegen.

Die Untersuchungen wurden aus Mitteln der DFG gefördert. Für diese Unterstützung danken wir.

Literatur

- [1] R. Schneider, Poggendorffs Ann. 1855, 94, 630.
- [2] E. Dönges, Z. Anorg. Allg. Chem. 1950, 263, 280.
- [3] R. Nitsche, W. Merz, J. Phys. Chem. Solids 1960, 13, 154.
- [4] V. I. Popolitov, B. N. Litvin, A. N. Lobachev, Phys. Status Solidi 1970, A 3 (1), K1–K4.
- [5] G. P. Voutsas, R. J. Rentzerperis, D. Siapkas, Z. Kristalllogr. 1986, 177(1-2), 117.
- [6] H. Oppermann, R. Krauße, U. Bruhn, M. Balarin, Z. Anorg. Allg. Chem. 1994, 620, 1110.
- [7] H. Oppermann, W. Ludwig, Z. Anorg. Allg. Chem. 1990, 590, 161.
- [8] I. Barin, Thermochemical data of pure substances, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1989).
- [9] C. Hennig, H. Oppermann, in Vorbereitung.