

# Zu den pseudobinären Zustandssystemen $\text{Bi}_2\text{Ch}_3\text{-BiX}_3$ und den ternären Phasen auf diesen Schnitten (Ch = S, Se, Te; X = Cl, Br, I), I: Bismutsulfidhalogenide

The Pseudobinary Systems  $\text{Bi}_2\text{Ch}_3\text{-BiX}_3$  and the Ternary Phases on their Boundary Lines (Ch = S, Se, Te; X = Cl, Br, I), I: Bismuth Sulfide Halides

Heinrich Oppermann<sup>a</sup> und Uwe Petasch<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden, Mommsenstr. 13, D-01069 Dresden

<sup>b</sup> Fraunhofer-IKTS, D-01277 Dresden

Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. Dr. h. c. H. Oppermann. E-mail: ilona.salzmann@chemie.tu-dresden.de

Z. Naturforsch. **58b**, 725 – 740 (2003); eingegangen am 31. März 2003

The phase diagrams of the systems  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-BiX}_3$  were constructed from results of DTA and total pressure measurements and x-ray analysis. The phases:  $\text{BiSCl}$ ,  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  and  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$  for X = Cl;  $\text{BiSBr}$  and  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_3$  for X = Br;  $\text{BiSI}$  and  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$  for X = I exist on the boundary lines. The enthalpies of formation and standard entropies of the phases follow from the coexistence decomposition pressure functions. The data are:

$\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{BiSCl}_{\text{f},298}) = -49,6 \pm 1,6 \text{ kcal/mol}$	$S^\circ(\text{BiSCl}_{\text{f},298}) = 30,3 \pm 2,5 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$
$\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,\text{f},298}) = -144,4 \pm 3 \text{ kcal/mol}$	$S^\circ(\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,\text{f},298}) = 114,0 \pm 4,6 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$
$\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_{3,\text{f},298}) = -520 \pm 10 \text{ kcal/mol}$	$S^\circ(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_{3,\text{f},298}) = 490 \pm 10 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$
$\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{BiSBr}_{\text{f},298}) = -40,2 \pm 1,4 \text{ kcal/mol}$	$S^\circ(\text{BiSBr}_{\text{f},298}) = 32,0 \pm 3 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$
$\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,\text{f},298}) = -493,6 \pm 6,7 \text{ kcal/mol}$	$S^\circ(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,\text{f},298}) = 499,8 \pm 17 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$
$\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{BiSI}_{\text{f},298}) = -27,8 \pm 1,4 \text{ kcal/mol}$	$S^\circ(\text{BiSI}_{\text{f},298}) = 36,1 \pm 2,5 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$
$\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_{3,\text{f},298}) = -464,4 \pm 15 \text{ kcal/mol}$	$S^\circ(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_{3,\text{f},298}) = 502,7 \pm 15 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$

*Key words:* Bismuth Sulfide Halides, Phase Diagrams, Barograms, Total Pressure Measurements, Thermodynamic Data

## Vorbemerkung

Nachdem wir in vorangegangenen Arbeiten das thermodynamische Verhalten der ternären Phasen auf den quasibinären Schnitten  $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-BiCl}_3$  [1],  $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-BiI}_3$  [2, 3],  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-BiCl}_3$  [4] und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-BiBr}_3$  [5] beschrieben haben, wollen wir hier unsere Untersuchungsergebnisse zu den Teilsystemen  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiCl}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiBr}_3$  vorstellen. Im Anschluss an die Auswertung dieser beiden Systeme sollten unsere und die Ergebnisse in der Literatur, die insbesondere aus dem Labor von Popovkin stammen, zu allen Systemen Bismuthalkogenid- Bismuthalogenid  $\text{Bi}_2\text{Ch}_3/\text{BiX}_3$  zusammenfassend beschrieben und ihre thermodynamischen Daten gesichtet, bewertet und die empfohlenen Daten vorgestellt werden.

## 1. Bismutsulfidhalogenide

### 1.1. Das System $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiCl}_3$

#### 1.1.1. Phasenbestand, Synthese, Charakterisierung

Aus der Literatur sind für das quasibinäre System  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiCl}_3$  die drei ternären Verbindungen  $\text{BiSCl}$  [6–9],  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  [9–12] und  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$  [10] bekannt.

$\text{BiSCl}$  wurde von Schneider [7] bereits 1860 beschrieben und Dönges [6] erhielt  $\text{BiSCl}$ -Kristalle durch gemeinsames Erhitzen molarer Mengen von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $\text{BiCl}_3$  in evakuierten Glasröhrchen auf 300 °C.

Krämer [10] erwähnte erstmals die Verbindung  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$ , deren poly- und einkristalline Darstellung [11] und deren Kristallstruktur [12] er später beschrieb.

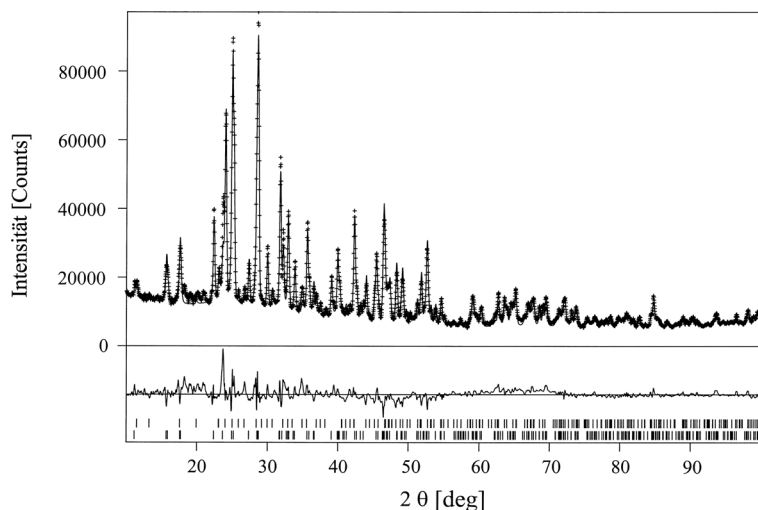


Abb. 1. Rietveld-Verfeinerung der Strukturen von  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , berechnetes (–) und beobachtetes (+) Röntgendiffraktogramm.

Die Darstellung von  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  gelang durch gemeinsames Tempern von  $\text{BiSCl}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  im molaren Verhältnis 2:1 bei  $340^\circ\text{C}$ . Als eine weitere Möglichkeit  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  darzustellen, gab er die isotherme Zersetzung von  $\text{BiSCl}$  bei  $340^\circ\text{C}$  an.

$\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$  konnte Krämer [10] darstellen, wenn er von einem Gemenge mit 71,4 Mol%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ausging, mit dem ein  $\text{BiCl}_3$ -Überschuss in der Ampulle erreicht wurde. Durch gemeinsames Tempern von  $\text{BiSCl}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  im molaren Verhältnis 2:1 bei  $560^\circ\text{C}$  bildeten sich auf dem Temperprodukt  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$ -Kristalle. Röntgenographische Untersuchungen an diesen Kristallen zeigten, dass  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$  isotyp zu  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_3$  und  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$  [13] kristallisiert.

Thermogravimetrische Untersuchungen ergaben, dass die thermische Zersetzung von  $\text{BiSCl}$  in Inertgasatmosphäre bei ca.  $350^\circ\text{C}$  beginnt und über zwei, wegen ihrer Überlagerung schwach erkennbaren Zwischenstufen verläuft [10, 14].

Vorobeva *et al.* [9] untersuchten das Phasendiagramm des Systems  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiCl}_3$  mit DTA, Gesamtdruckmessungen und Röntgenphasenanalyse. Als Ergebnis stellten sie das Zustandsdiagramm und das Zustandsbarogramm des Systems auf. Bei ihren Untersuchungen konnten sie nur die Existenz der beiden ternären Verbindungen  $\text{BiSCl}$  und  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  nachweisen. Beide Verbindungen schmelzen peritektisch bei Temperaturen von  $475$  bzw.  $560^\circ\text{C}$ . Aus den Gesamtdruckmessungen ging hervor, dass die Verbindung  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  erst oberhalb von  $350^\circ\text{C}$  existiert.

Zur Klärung des Phasenbestandes im System  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiCl}_3$  haben wir versucht, die drei ternären Ver-

bindungen  $\text{BiSCl}$ ,  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  und  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$  in polykristalliner Form über Festkörperreaktion darzustellen. Die Reaktionsprodukte wurden röntgenographisch charakterisiert, indem die erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme mit den Literaturangaben verglichen wurden. Zur Darstellung von  $\text{BiSCl}$  wurden  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $\text{BiCl}_3$  im molaren Verhältnis 1:1 unter Inertgasatmosphäre in einem Handschuhkasten miteinander vermischt und wie üblich in einer evakuierten und abgeschmolzenen Quarzglasampulle eine Woche bei  $350^\circ\text{C}$  getempert. Das Temperprodukt ließ sich als phasenreines  $\text{BiSCl}$  identifizieren.

Die Darstellung von  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  erfolgte aus  $\text{BiSCl}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , die im molaren Verhältnis 2:1 in einer Quarzglasampulle drei Wochen bei  $370^\circ\text{C}$  getempert wurden. Nach dem Tempern wurde die Ampulle mit kaltem Wasser abgeschreckt, da  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  nach Vorobeva *et al.* [9] unterhalb von  $350^\circ\text{C}$  nicht existiert und eine Zersetzung beim langsamen Abkühlen vermieden werden sollte. Röntgenographisch wurden neben  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  auch geringe Mengen  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $\text{BiSCl}$  im Reaktionsprodukt gefunden.

Die Darstellung von phasenreinem  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$  ist uns nicht gelungen. Die Existenz von  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$  konnte aber röntgenographisch nachgewiesen werden. Ein Gemenge von  $\text{BiSCl}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  im molaren Verhältnis 8:3 wurde eine Woche bei  $400^\circ\text{C}$  und anschließend eine Woche bei  $550^\circ\text{C}$  in einer evakuierten Quarzglasampulle getempert. Nach dem Tempern wurde die Ampulle mit kaltem Wasser abgeschreckt. Das entstandene Temperprodukt ließ sich als ein Gemenge aus  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  identifizieren. Nach

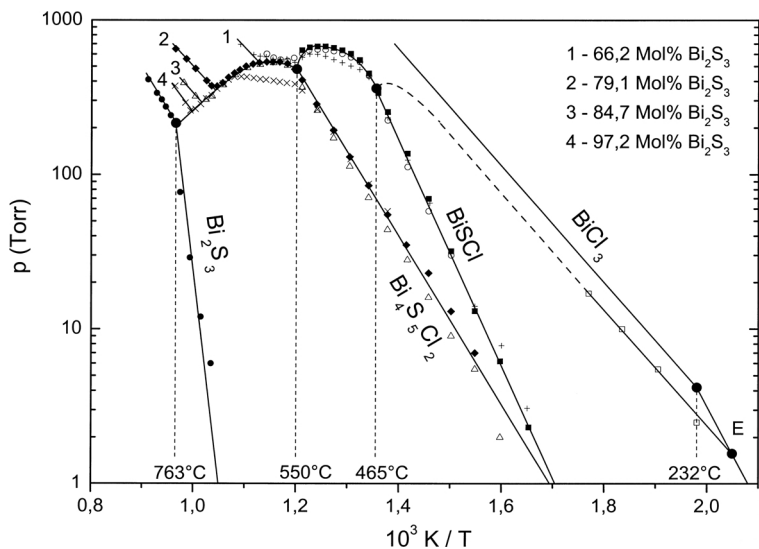
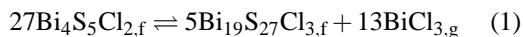


Abb. 2. Zustandsbarogramm des Systems  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiCl}_3$ . 232 °C-Schmelzpunkt von  $\text{BiCl}_3$ ; 763 °C-Schmelzpunkt von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ; 465 °C-peritektischer Schmelzpunkt von  $\text{BiSCl}$ ; 550 °C-peritektischer Schmelzpunkt von  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$ ; E: Eutektikum zwischen  $\text{BiSCl}$  und  $\text{BiCl}_3$ ; Ausgangsbodenkörperzusammensetzungen: + 60; ♦ 71,4 ( $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$ ); △ 80; × 95 Mol%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ; Bodenkörperzusammensetzungen am Liquiduspunkt: + 66,2; ♦ 79,1 ( $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$ ); △ 84,7; × 97,2 Mol%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

dem Homogenisieren wurde das Gemenge nochmals für zwei Wochen bei 570 °C getempert. Im Reaktionsprodukt konnte danach neben  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  auch  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$  nachgewiesen werden. In Abb. 1 ist das Ergebnis einer Rietveld-Verfeinerung an den gemessenen Röntgenpulverdiffraktometerdaten des Reaktionsproduktes dargestellt. Das Röntgendiffraktogramm wurde in Kapillartechnik (Stadi-Pulverdiffraktometer, Fa. STOE) gemessen. Die Probe wurde im Mengenverhältnis von 1:1 mit Bor verdünnt, um eine Absorption der Röntgenstrahlung zu verringern. Bei der Verfeinerung wurden  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$  als Hauptphase und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  als Nebenphase angepasst. Nähere Angaben zur Verfeinerung sind in der Arbeit von Petasch [15] enthalten.

Ein weiterer Versuch zur Darstellung von  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$  bestand in der thermischen Zersetzung von  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$ . Dabei wurde ausgehend von den gemessenen Zersetzungsdrücken im Zustandsbarogramm des Systems  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiCl}_3$  (Abb. 2) in eine Ampulle mit einem definierten Volumen soviel  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  eingefüllt, dass die Zersetzungsreaktion



bei 560 °C vollständig ablaufen sollte. Die Ampulle wurde evakuiert, verschlossen und eine Woche bei 560 °C gehalten. Anschließend wurde die entstandene Gasphase getrennt vom Bodenkörper in der Ampulle kondensiert und der Bodenkörper röntgenographisch analysiert. Der entstandene Bodenkörper war ein Gemenge aus  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , d. h. bei

560 °C ist  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$  die thermodynamisch stabile Nachbarphase zu  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  unter gegebenem  $\text{BiCl}_3$ -Zersetzungsdruck. Für weitere Untersuchungen zum Phasendiagramm des Systems  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiCl}_3$  wurden Gemenge aus  $\text{BiSCl}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  mit unterschiedlichen Zusammensetzungen dargestellt. Diese wurden eine Woche bei Temperaturen zwischen 350 und 400 °C in evakuierten Quarzglasampullen getempert. Die röntgenographische Charakterisierung der Temperprodukte erbrachte keine weitere ternäre Verbindung im System.

### 1.1.2. Das Zustandsbarogramm des Systems $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiCl}_3$

Das Zustandsbarogramm des Systems  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiCl}_3$  wurde aus Gesamtdruckmessungen an den beiden Randphasen und an verschiedenen vorgetemperten Gemengen aus  $\text{BiSCl}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  aufgestellt und ist in Abb. 2 dargestellt. Zur Methodik siehe [1–5].

Die gefundenen Gesamtdruckverläufe über  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $\text{BiCl}_3$  begrenzen das Zustandsdiagramm auf beiden Seiten. Der Druckverlauf über  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  setzt sich aus der Zersetzungsdruckgeraden über festem  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und der Verdampfungsdruckgeraden über flüssigem  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  zusammen. Für  $\text{BiCl}_3$  ist bis zum Schmelzpunkt bei 232 °C die Sublimationsdruckgerade von festem  $\text{BiCl}_3$  und oberhalb dieser Temperatur die Verdampfungsdruckgerade von flüssigem  $\text{BiCl}_3$  dargestellt. Beide Druckverläufe sind mit Literaturangaben [16, 17] identisch, vgl. [1, 4]. Bei Druckmessungen über  $\text{BiSCl}_f$  wurde bis zur peritektischen Zersetzung bei 465 °C eine Temperaturabhängigkeit des Zersetzungsdruckes

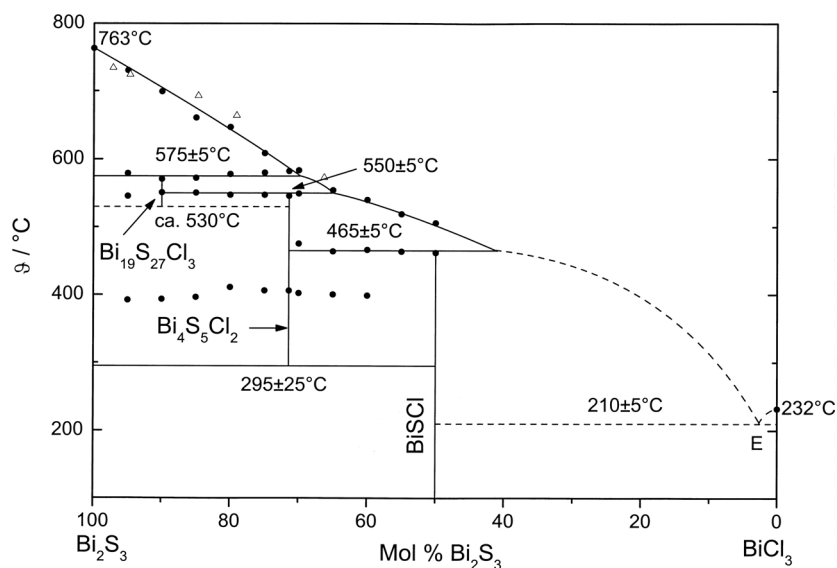
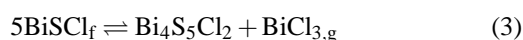


Abb. 3. Zustandsdiagramm des Systems  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiCl}_3$  • DSC-Messungen,  $\Delta$  aus Gesamtdruckmessungen;  $575^\circ\text{C}$ -peritektischer Schmelzpunkt von  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$ ; die übrigen Angaben wie in Abb. 2.

entsprechend der in Torr gemessenen Geradengleichung

$$\lg\left(\frac{p}{\text{Torr}}\right) = (12,13 \pm 0,33) - \frac{7080 \pm 220}{T} \quad (2)$$

gefunden. Analog zu Vorobeva *et al.* [9] wurde für die thermische Zersetzung von  $\text{BiSCl}_f$  die Reaktionsgleichung



angenommen. Dass sich in der Gasphase nur  $\text{BiCl}_{3,g}$  befindet, konnte durch Druckmessungen der von Messtemperatur abgeschreckten Gasvolumina bestätigt werden. Alle Gemenge mit Zusammensetzungen zwischen  $\text{BiSCl}$  und  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  zeigten bis zum peritektischen Punkt bei  $465^\circ\text{C}$  den gleichen Druckverlauf. Oberhalb dieses Punktes ändert sich der Druckverlauf und läuft in Form einer Dreiphasenlinie auf den peritektischen Zersetzungspunkt von  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  bei  $550^\circ\text{C}$  zu. Die Dreiphasenlinie entspricht dem Dreiphasengebiet  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2/\text{Schmelze}/\text{Gasphase}$  im Zustandsdiagramm, vgl. Abb. 3.

Gesamtdruckmessungen über  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f}$  entsprechend 71,4 Mol%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ergaben, dass der Zersetzungsdruck der thermischen Zersetzung von  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f}$  bis zum peritektischen Punkt bei  $550^\circ\text{C}$  entsprechend der Geradengleichung

$$\lg\left(\frac{p}{\text{Torr}}\right) = (9,04 \pm 0,33) - \frac{5330 \pm 220}{T} \quad (4)$$

verläuft. Oberhalb von diesem Punkt läuft der Gesamtdruck entlang einer Dreiphasenlinie auf den Schmelzpunkt von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  bei  $763^\circ\text{C}$  zu. Bei der Temperatur des Liquiduspunktes für die entsprechende Bodenkörperzusammensetzung wird die Dreiphasenlinie verlassen und es erfolgt ein starker Druckanstieg, Gemenge 1–4, Abb. 2. Der Schmelzpunkt der Verbindung  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$  konnte aus dem Verlauf der Dreiphasenlinie nicht erkannt werden. Er müsste oberhalb der peritektischen Temperatur von  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  ( $550^\circ\text{C}$ ) zur Dreiphasenlinie hin liegen, die Auflösung in den Gesamtdruckmessungen bildet diesen Verlauf nicht ab.

Auf Grund des flacheren Anstiegs der Zersetzungsdruckfunktion für  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f}$  gegenüber der Zersetzungsdruckfunktion für  $\text{BiSCl}_f$  schneiden sich beide Funktionen bei einem Druck, der kleiner als 1 Torr ist. Aus den beiden Geradengleichungen ergibt sich für den Schnittpunkt eine Temperatur von  $295 \pm 25^\circ\text{C}$ . Das bedeutet,  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  ist nur bei Temperaturen oberhalb  $295^\circ\text{C}$  thermodynamisch stabil. Der Unterschied in der Angabe der Temperatur des Geradenschnittpunktes im Vergleich zu Vorobeva *et al.* [9] ist bedingt durch den von uns flacher gefundenen Anstieg der Zersetzungsdruckgeraden für  $\text{BiSCl}_f$ . Die beiden Zersetzungsdruckfunktionen für  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f}$  weichen nur wenig voneinander ab. Vorobeva *et al.* [9] fanden für die thermische Zersetzung von  $\text{BiSCl}_f$  die Zersetzungsdruckfunktion:

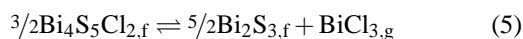
$$\lg\left(\frac{p}{\text{Torr}}\right) = (13,70 \pm 0,39) - \frac{8130 \pm 30}{T} \quad (2^*)$$

und für die Zersetzung von  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f}$ :

$$\lg\left(\frac{p}{\text{Torr}}\right) = (9,15 \pm 0,24) - \frac{5390 \pm 170}{T} \quad (4^*)$$

Letztere Funktion ist mit der von uns gefundenen im Rahmen der Fehlerbereiche identisch, s. Gl. (4).

Der gemessene Gesamtdruck über einem Gemenge mit 95 Mol%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  Einwaage verlief bis zu einer Temperatur von 530 °C entlang der Zersetzungsdruckfunktion für  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f}$ , Abb. 2, Kurve 4. Bei dieser Temperatur knickt der Gesamtdruckverlauf von der Geraden ab und es wird Gasausdehnung gemessen. Eine Einwaage von 2,5 g des Gemenges reichte nicht aus, um vollständig in der Sättigung zu bleiben! Nach Erreichen der Dreiphasenlinie sinkt der Gesamtdruck bis zu einer Temperatur von 735 °C ab. Bei dieser Temperatur ist der Liquiduspunkt für den resultierenden Bodenkörper mit 97,2 Mol%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  erreicht und der Gesamtdruck steigt wieder an. Aus der entsprechenden Bodenkörperzusammensetzung und dem gemessenen Gesamtdruck ergibt sich die thermische Zersetzung von  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  nach



analog [9]. Der Gesamtdruckverlauf über diesem Gemenge und das Röntgendiffraktogramm belegen auch, dass  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$  nur oberhalb 530 °C existieren kann. Die Dreiphasenlinie eines Gemenges zwischen  $\text{BiSCl}$  und  $\text{BiCl}_3$ , vergl. Abb. 2, zeigt, dass zwischen  $\text{BiCl}_3$  und  $\text{BiSCl}$  ein Eutektikum existiert, dessen Temperatur zu  $210 \pm 5$  °C extrapoliert werden kann.

#### 1.1.3. Das Zustandsdiagramm des Systems $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiCl}_3$

Das Zustandsdiagramm des Systems  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiCl}_3$  wurde durch DSC-Messungen für den Bereich zwischen 50 und 100 Mol%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  beschrieben, vgl. [1–4]. Dazu wurden Gemenge aus  $\text{BiSCl}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  der entsprechenden Zusammensetzungen in 5 Mol%-Schritten in kleine Quarzglasampullen eingebracht, bei Temperaturen zwischen 350 und 400 °C getempert und anschließend mit Aufheizraten von 10 K/min gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 gezeigt.

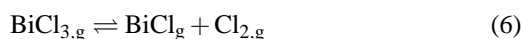
Der Bereich zwischen  $\text{BiSCl}$  und  $\text{BiCl}_3$  ist entsprechend den Angaben von Vorobeva *et al.* [9] und den Ergebnissen der Druckmessungen extrapoliert und gestrichelt dargestellt. Aus den Messungen folgt die Existenz von drei ternären Phasen auf dem Schnitt  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-BiCl}_3$ :  $\text{BiSCl}$ ,  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  und  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$ . Die

1:1-Phase  $\text{BiSCl}$  schmilzt peritektisch bei  $465 \pm 5$  °C,  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  (71,4 Mol%) schmilzt ebenfalls peritektisch bei  $550 \pm 25$  °C. Die Bildung letzterer nahe 300 °C kann durch Aufheiz- (exo-Signale) oder Abkühlzyklen (endo-Signale) nicht nachgewiesen werden. Die Bildungstemperatur von  $295 \pm 25$  °C wurde aus dem Barogramm, Abb. 2, entnommen. Bei 400 °C werden für Gemenge zwischen 60–95 Mol% schwache endotherme Signale registriert, die zu  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  hin größer werden, sie könnten einer endothermen Umwandlung von  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  bei  $400 \pm 5$  °C zugeordnet werden.

Für Gemenge von 95 bis 70 Mol%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  wurden zwei stärkere endotherme Effekte registriert, einer bei  $575 \pm 5$  °C und einer bei  $550 \pm 5$  °C. Der Effekt bei  $575 \pm 5$  °C nimmt von 90 bis 70 Mol%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ab, wohingegen der Effekt bei  $550 \pm 5$  °C zunimmt. Der Effekt bei  $575 \pm 5$  °C wurde der peritektischen Zersetzung von  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$  und der Effekt bei  $550 \pm 5$  °C der peritektischen Zersetzung von  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  zugeordnet. Durch Gesamtdruckmessungen wurde gezeigt, dass  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$  erst oberhalb einer Temperatur von 530 °C existieren kann. Aus unseren Untersuchungen zum Phasenbestand und dem Zustandsdiagramm des Systems  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiCl}_3$  geht hervor, dass  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$  nur in einem schmalen Temperaturbereich thermodynamisch stabil und zugänglich und aus Schmelzen der Zusammensetzung 66–70 Mol%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  durch langsames Abkühlen einkristallin erhältlich ist, wie von Krämer [10] gefunden.

#### 1.1.4. Ableitung der thermodynamischen Daten für die Bismutsulfidhalogenide aus Gesamtdruckmessungen

Beim thermischen Abbau der Bismutsulfidhalogenide  $\text{BiSCl}$  in  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  und  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  in  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  bzw.  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$  entsteht hauptsächlich  $\text{BiCl}_3$  in der Gasphase. Die Dissoziation von gasförmigem  $\text{BiCl}_3$  nach



spielt in den betrachteten Temperaturbereichen nur eine untergeordnete Rolle, wie schon für die Systeme  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{BiCl}_3$  [1] und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{BiCl}_3$  [4] gezeigt wurde. Damit lassen sich die thermodynamischen Daten der Phasen aus den Gesamtzersetzungsdruckfunktionen herleiten.

#### $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$

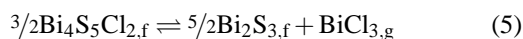
Im Temperaturbereich von 300 bis 530 °C (573 bis 803 K) zersetzt sich  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f}$  nach Reaktionsglei-

	$\Delta H^\circ_{298}$ [kcal/mol]	$S^\circ_{298}$ [cal/mol·K]	$C_p = A + B \cdot T + \frac{C}{T^2}$			Literatur
			[cal/mol·K]			
			A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^{-5}$	
$\text{BiBr}_{3,f}$	$-66,0 \pm 0,5$	$46,7 \pm 0,2$	20,089	13,446	0,000	H, S, $C_p$ [26, 3, 27]
$\text{BiBr}_{3,g}$	$-37,5 \pm 0,2$	$91,9 \pm 0,2$	19,912	-0,036	-0,437	H, $C_p$ , S [26–28]
$\text{BiCl}_{3,f}$	$-95,9 \pm 0,9$	$42,3 \pm 0,2$	19,832	13,990	0,000	H, $C_p$ [3, 27]
$\text{BiCl}_{3,g}$	$-68,7 \pm 1,1$	$85,4 \pm 0,2$	19,850	0,000	0,740	H*, S, $C_p$ [27]
$\text{BiI}_{3,f}$	$-36,0 \pm 1,0$	$53,7 \pm 0,2$	9,550	26,300	0,710	H, S[29], $C_p$ [30]
$\text{BiI}_{3,g}$	$-3,9 \pm 1,1$	$97,6 \pm 0,2$	19,875	-0,008	-0,229	H [21], S [28], $C_p$ [27]
$\text{Bi}_2\text{S}_{3,f}$	$-48,2 \pm 0,5$	$47,9 \pm 1,5$	27,360	6,620	0,000	[26, 31]

Tab. 1. Verwendete thermodynamische Daten.

\* Berechnet durch Subtraktion der Differenz  $\Delta H^\circ_{298}(\text{BiCl}_{3,g}) - \Delta H^\circ_{298}(\text{BiCl}_{3,f})$  aus [27] von  $\Delta H^\circ_{298}(\text{BiCl}_{3,f})$  aus [3].

chung (5)



Aus dem gemessenen Gesamtdruckverlauf wurde als Zersetzungsdruckfunktion die Geradengleichung (Druck in atm)

$$\lg\left(\frac{p}{\text{atm}}\right) = (6,16 \pm 0,33) - \frac{5330 \pm 220}{T} \quad (4')$$

erhalten. Für eine mittlere Temperatur von 700 K erhält man daraus die Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie

$$\Delta H^\circ_{Z,700} = 24,4 \pm 1,0 \text{ kcal/mol,}$$

$$\Delta S^\circ_{Z,700} = 28,2 \pm 1,5 \text{ cal/mol·K.}$$

Mit den thermodynamischen Daten für  $\text{Bi}_2\text{S}_{3,f}$  und  $\text{BiCl}_{3,g}$  aus Tab. 1 wird über den Hess'schen Satz die molare Standardenthalpie

$$\begin{aligned} H^\circ(\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f,700}) &= 5/3H^\circ(\text{Bi}_2\text{S}_{3,f,700}) \\ &+ 2/3H^\circ(\text{BiCl}_{3,g,700}) - 2/3\Delta H^\circ_{Z,700} \end{aligned}$$

$$H^\circ(\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f,700}) = -116,7 \pm 2,2 \text{ kcal/mol}$$

und die molare Standardentropie

$$\begin{aligned} S^\circ(\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f,700}) &= 5/3S^\circ_{700}(\text{Bi}_2\text{S}_{3,f,700}) \\ &+ 2/3S^\circ(\text{BiCl}_{3,g,700}) - 2/3\Delta S^\circ_{Z,700} \end{aligned}$$

$$S^\circ(\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f,700}) = 172,4 \pm 2,9 \text{ cal/mol·K.}$$

Nach Neumann-Kopp ergibt sich aus den  $C_p$ -Funktionen für  $\text{Bi}_2\text{S}_{3,f}$  und  $\text{BiCl}_{3,g}$  für  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f}$  als  $C_p$ -Funktion

$$\begin{aligned} C_p(\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f}) &= \\ &[(58,82 + 20,36 \cdot 10^{-3} \cdot T) \pm 2,0] \text{ cal/mol·K.} \end{aligned}$$

Damit ergeben sich die Standardbildungsenthalpie für  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f}$  zu

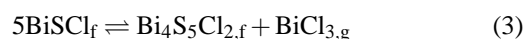
$$\Delta H^\circ_B(\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f,298}) = -144,4 \pm 3,0 \text{ kcal/mol,}$$

die Standardentropie zu

$$S^\circ(\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f,298}) = 114,4 \pm 4,6 \text{ cal/mol·K.}$$

*BiSCl*

Im Temperaturbereich von 300 bis 465 °C (573 bis 738 K) zersetzt sich *BiSCl* nach Gl. (3)



in die nächst stabile feste Phase  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  und gasförmiges  $\text{BiCl}_3$ . Die Geradengleichung (2', Druck in atm)

$$\lg\left(\frac{p}{\text{atm}}\right) = (9,25 \pm 0,33) - \frac{7080 \pm 220}{T} \quad (2')$$

liefert die Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie bei mittlerer Temperatur:

$$\Delta H^\circ_{Z,650} = 32,4 \pm 1 \text{ kcal/mol,}$$

$$\Delta S^\circ_{Z,650} = 42,3 \pm 1,5 \text{ cal/mol·K.}$$

Damit können über den Hess'schen Satz die molare Standardenthalpie

$$\begin{aligned} H^\circ(\text{BiSCl}_{2,f,650}) &= 1/5[H^\circ(\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f,650}) \\ &+ H^\circ(\text{BiCl}_{3,g,650}) - \Delta H^\circ_{Z,650}] \end{aligned}$$

$$H^\circ(\text{BiSCl}_{f,650}) = -42,9 \pm 0,9 \text{ kcal/mol}$$

und die molare Standardentropie

$$\begin{aligned} S^\circ(\text{BiSCl}_{f,650}) &= 1/5[S^\circ(\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f,650}) \\ &+ S^\circ(\text{BiCl}_{3,g,650}) - \Delta S^\circ_{Z,650}] \end{aligned}$$

$$S^\circ(\text{BiSCl}_{f,650}) = 45,0 \pm 1,0 \text{ cal/mol·K}$$

für 650 K berechnet werden. Dazu wurden die Daten für  $\text{BiCl}_{3,g}$  aus Tab. 1 und die berechnete molare Standardenthalpie und -entropie für  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f}$  bei 650 K

$$\begin{aligned} H^\circ(\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f,650}) &= -120,3 \pm 2,3 \text{ kcal/mol} \\ S^\circ(\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f,650}) &= 167,0 \pm 3,0 \text{ cal/mol} \cdot \text{K} \end{aligned}$$

herangezogen. Über die Neumann-Kopp'sche Regel wird mit den  $C_p$ -Funktionen von  $\text{Bi}_2\text{S}_{3,f}$  und  $\text{BiCl}_{3,f}$  für  $\text{BiSCl}_f$  die Molwärmefunktion

$$\begin{aligned} C_p(\text{BiSCl}_f) &= [(15,73 + 6,87 \cdot 10^{-3} \cdot T) \\ &\quad \pm 2,0] \text{ cal/mol} \cdot \text{K}. \end{aligned}$$

Damit erhält man die Standardbildungsenthalpie

$$\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{BiSCl}_{f,298}) = -49,8 \pm 1,6 \text{ kcal/mol}$$

die Standardentropie für  $\text{BiSCl}_f$

$$S^\circ(\text{BiSCl}_{f,298}) = 30,3 \pm 2,5 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}.$$

Nach Neumann-Kopp folgen über die Festkörperreaktionen



und



mit

$$\Delta S^\circ_{\text{R},298} = 0 \pm 2 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$$

mit den in Tabelle 1 angegebenen Werten die Standardentropien

$$S^\circ(\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f,298}) = 108,0 \pm 4,6 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$$

und

$$S^\circ(\text{BiSCl}_{f,298}) = 30,4 \pm 2,6 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}.$$

Vorobeva *et al.* [9] geben  $\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{BiSCl}_{f,298}) = -49,2 \pm 1,7 \text{ kcal/mol}$  und  $S^\circ(\text{BiSCl}_{f,298}) = 24,0 \pm 2,3 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$  sowie  $\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f,298}) = -142,3 \pm 4,3 \text{ kcal/mol}$  und  $S^\circ(\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f,298}) = 101,9 \pm 6,4 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$  an. In dieser Arbeit [9] scheinen die Werteangaben in Torr nicht auf atm umgerechnet zu sein, woraus zu niedrige Standardentropiewerte resultieren.

## 1.2. Das System $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiBr}_3$

### 1.2.1. Phasenbestand, Synthese, Charakterisierung

In dem System  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiBr}_3$  sind aus der Literatur die Phasen  $\text{BiSBr}$  und  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_3$  bekannt, thermodynamische Daten liegen jedoch nicht vor.

Die Synthese und Kristallstruktur von  $\text{BiSBr}$  wurde zuerst von Dönges [6] beschrieben und von Voutsas und Rentzeperis [18] bestätigt. Kulieva *et al.* [19] haben für die Zersetzungsreaktion von  $\text{BiSBr}$  einen Abbau in  $\text{Bi}_2\text{S}_{3,f}$  und  $\text{BiBr}_{3,g}$  angenommen, während Krämer [14] fand, dass der Abbau über  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,f}$  zu  $\text{Bi}_2\text{S}_{3,f}$  und gasförmiges  $\text{BiBr}_{3,g}$  erfolgt. Die ternäre Phase  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,f}$  wurde erstmals von Krämer und Nitsche [20] erwähnt, Krämer [21] und Mariolacos [22] bestimmten die Kristallstruktur und ersterer gab für die peritektische Zersetzung eine Temperatur von  $680 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  an. Im Phasendiagramm von Vorobeva *et al.* [23] werden für  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_3$  eine peritektische Zersetzung bei  $700 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  und für  $\text{BiSBr}$  bei  $550 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  angegeben. Nach letzteren Autoren bildet  $\text{BiSBr}$  mit  $\text{BiBr}_3$  ein Eutektikum nahe  $\text{BiBr}_3$  bei  $210 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , vgl. Abb. 6.

Für unsere Untersuchungen erfolgte die Darstellung von  $\text{BiSBr}$  aus äquimolaren Mengen  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $\text{BiBr}_3$  in geschlossenen Quarzglasampullen durch Tempern bei  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  über mehrere Tage. Für die Darstellung von phasenreinem  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_3$  wurde  $\text{BiSBr}$  mit  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  im äquimolaren Verhältnis (8:3) eine Woche bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  in Quarzglasampullen getempert und in Wasser abgeschreckt. Die erhaltenen Produkte sind phasenrein, wie ein Vergleich der gemessenen Röntgenbeugungsdiagramme mit Literaturangaben [18, 22] zeigt, Abb. 4.

Die Darstellung der Gemenge für die Untersuchungen zum Phasendiagramm im Bereich von 50 bis 100 Mol%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  erfolgte bei  $350\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die röntgenographische Charakterisierung dieser Gemenge brachte keinen Hinweis auf die Existenz weiterer Phasen auf dem Schnitt  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{--BiBr}_3$ .

### 1.2.2. Das Zustandsbarogramm des Systems $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiBr}_3$

Das Zustandsbarogramm des System  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiBr}_3$  (Abb. 5) wurde durch Gesamtdruckmessungen über  $\text{BiSBr}$ ,  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_3$  und vorgetemperten Gemengen mit Zusammensetzungen zwischen  $\text{BiSBr}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  erhalten. Für die Aufstellung des Zustandsbarogrammes wurden die bereits für die Systeme  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiCl}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{BiBr}_3$  [5] gemessenen Gesamtdruckverläufe

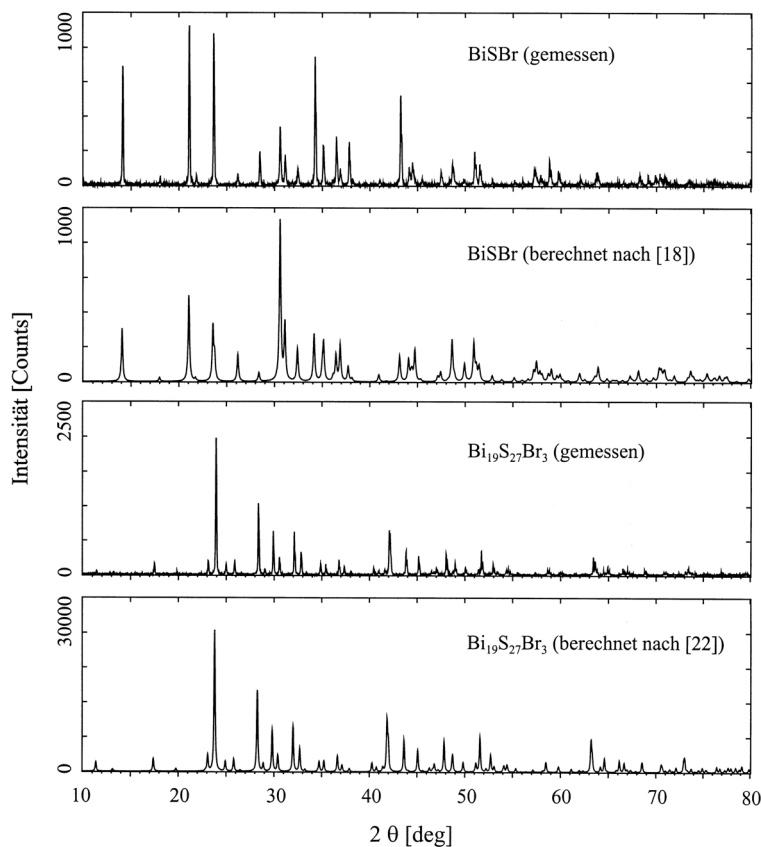


Abb. 4. Vergleich von gemessenen und mit dem Programm POWDER CELL [P2] berechneten Röntgenbeugungsdiagrammen für BiSBr nach [18] und  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_3$  nach [22].

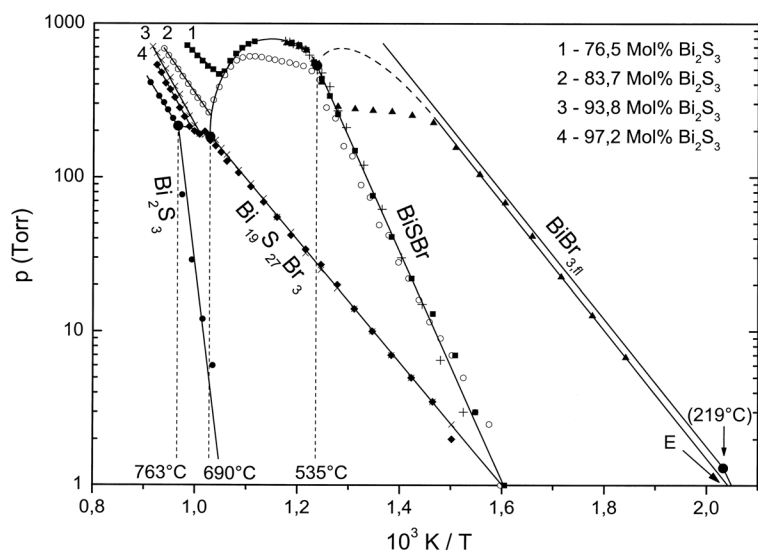


Abb. 5. Zustandsbarogramm des Systems  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiBr}_3$ . 219 °C-Schmelzpunkt von  $\text{BiBr}_3$ ; 763 °C-Schmelzpunkt von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ; 535 °C-peritektischer Schmelzpunkt von BiSBr; 690 °C-peritektischer Schmelzpunkt von  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_3$ ; E: Eutektikum zwischen BiSBr und  $\text{BiBr}_3$ . Ausgangsbodenkörperzusammensetzungen: ■ 70; ○ 80; × 90; ◆ 90 Mol%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Bodenkörperzusammensetzungen am Liquiduspunkt: ■ 76,5; ○ 83,7; × 93,8; ◆ 97,2 Mol%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $\text{BiBr}_3$  herangezogen, deren Druckverläufe das Zustandsbarogramm auf beiden Seiten begrenzen.

Für die thermische Zersetzung von BiSBr wurde zwischen 350 und 535 °C als Zersetzungsdampfdruckfunktion die in Torr gemessene Geradengleichung



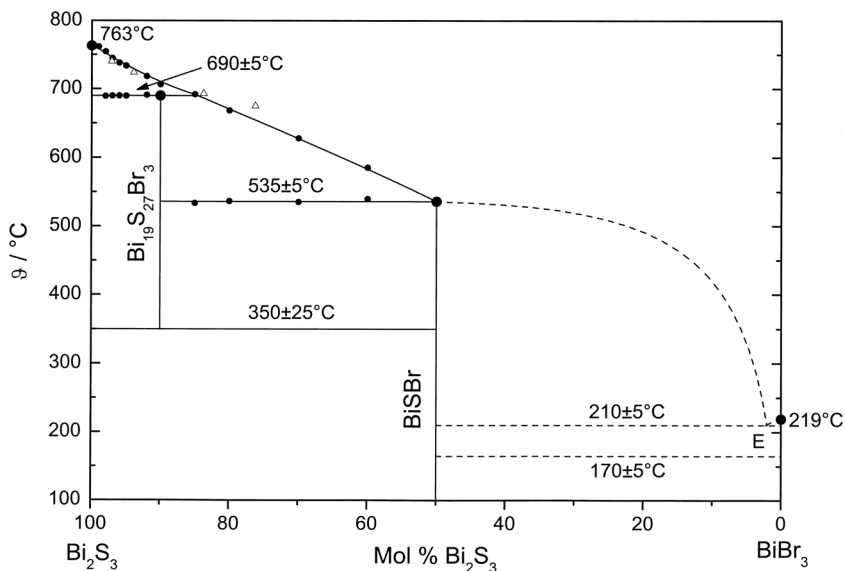
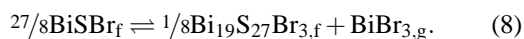


Abb. 6. Zustandsdiagramm des Systems  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiBr}_3$ . • DSC-Messungen,  $\Delta$  aus Gesamtdruckmessungen; alle Temperaturangaben wie in Abb. 5.

$$\lg\left(\frac{p}{\text{Torr}}\right) = (11,75 \pm 0,33) - \frac{7320 \pm 220}{T} \quad (7)$$

ermittelt. Alle Gemenge mit Zusammensetzungen zwischen  $\text{BiSBr}$  und  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_3$  zeigen bis zum peritektischen Punkt von  $\text{BiSBr}$  bei  $535^\circ\text{C}$  den gleichen Gesamtdruckverlauf wie  $\text{BiSBr}$ . Oberhalb von  $535^\circ\text{C}$  läuft der Gesamtdruck für diese Gemenge entlang einer Dreiphasenlinie auf den peritektischen Punkt von  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_3$  bei  $690^\circ\text{C}$  zu. Die Dreiphasenlinie entspricht dem Dreiphasengebiet  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_3/\text{Schmelze}/\text{Gasphase}$  im Zustandsdiagramm (Abb. 6). Am Liquiduspunkt für die jeweilige Bodenkörperzusammensetzung wird die Dreiphasenlinie verlassen, worauf der Gesamtdruck stark ansteigt.

Bei Verwendung eines Ausgangsbodenkörpers mit 80 Mol%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (bezogen auf den quasi-binären Schnitt  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiBr}_3$ ) und wenig Einwaage wird die Zersetzungsdruklinie von  $\text{BiSBr}_f$  bereits vor dem Erreichen des peritektischen Punktes von  $535^\circ\text{C}$  verlassen und Gasausdehnung gemessen. Aus der Berechnung der Bodenkörperzusammensetzung aus Einwaage, Volumen und Druck für den Bereich der Gasausdehnung konnte das Zersetzungsverhalten für  $\text{BiSBr}_f$  abgeleitet werden. Demnach zersetzt sich  $\text{BiSBr}_f$  in  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,f}$  und gasförmiges  $\text{BiBr}_3$  entsprechend:

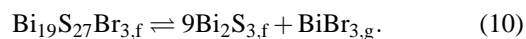


Bei Gesamtdruckmessungen über  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_3$  wurde

zwischen 350 und  $690^\circ\text{C}$  ein Druckverlauf entsprechend der Geradengleichung

$$\lg\left(\frac{p}{\text{Torr}}\right) = (6,34 \pm 0,33) - \frac{3970 \pm 220}{T} \quad (9)$$

gefunden. Dieser ist deutlich flacher als der Druckverlauf über  $\text{BiSBr}_f$ . Beide Geraden schneiden sich bei  $350 \pm 25^\circ\text{C}$  und einem Druck von ca. 1 Torr. Das bedeutet, dass die Verbindung  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_3$  erst oberhalb dieser Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht existiert. Für Gemenge zwischen  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  wurde bis zum peritektischen Punkt von  $535^\circ\text{C}$  der gleiche Druckverlauf wie für  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_3$  gefunden. Oberhalb dieser Temperatur läuft der Gesamtdruck entlang einer Dreiphasenlinie auf den Schmelzpunkt von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  bei  $763^\circ\text{C}$  zu. Die Dreiphasenlinie entspricht in diesem Bereich dem Dreiphasengebiet  $\text{Bi}_2\text{S}_{3,f}/\text{Schmelze}/\text{Gasphase}$  im Zustandsdiagramm. Da zwischen  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  keine weitere ternäre Verbindung existiert, erfolgt die Zersetzung von  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,f}$  direkt in  $\text{Bi}_2\text{S}_{3,f}$  und gasförmiges  $\text{BiBr}_3$  entsprechend



Ein Teil der Dreiphasenlinie zwischen  $\text{BiBr}_3$  und  $\text{BiSBr}$  wird erfasst, indem ein Gemenge mit 60 Mol%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nach der ersten Messung schnell abgekühlt und ein zweites Mal aufgeheizt wird. Dabei bildet der Ge-

samtdruck über BiSBr und BiBr<sub>3</sub> die Dreiphasenlinie ab. Diese liegt etwas unterhalb der Verdampfungsdruckgeraden von BiBr<sub>3</sub> und weist auf die Existenz eines Eutektikums zwischen BiBr<sub>3</sub> und BiSBr bei einer Temperatur etwas unterhalb des Schmelzpunktes von BiBr<sub>3</sub> (bei 219 °C) hin und kann zu 210 ± 5 °C angenommen werden.

### 1.2.3. Das Zustandsdiagramm des Systems Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/BiBr<sub>3</sub>

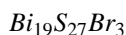
Das Zustandsdiagramm des Systems Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/BiBr<sub>3</sub> wurde für den Bereich von 50 bis 100 Mol% Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> durch DSC-Messungen beschrieben, die in Abb. 6 eingetragenen Punkte stellen onset-Temperaturen dar. Dazu wurden die entsprechenden Gemenge in Messampullen eingeschmolzen und bei Temperaturen zwischen 350 und 400 °C vorgetempert. Das erhaltene Zustandsdiagramm ist in Abb. 6 dargestellt. Die gestrichelt gezeichneten Kurven zwischen BiBr<sub>3</sub> und BiSBr sind der Arbeit von Vorobeva *et al.* [23] entnommen bzw. folgen aus den Druckmessungen.

Aus den Messungen folgt die Temperatur der peritektischen Zersetzung von BiSBr zu 535 ± 5 °C. Aus dem Verlauf der Liquiduslinie in diesem Bereich wurde darauf geschlossen, dass der peritektische Punkt auf der Zusammensetzung BiSBr oder wenig daneben zum BiBr<sub>3</sub> hin liegt. Für Bi<sub>19</sub>S<sub>27</sub>Br<sub>3</sub> beträgt die peritektische Temperatur 690 ± 5 °C. Aus den Gesamtdruckmessungen ging hervor, dass Bi<sub>19</sub>S<sub>27</sub>Br<sub>3</sub> erst oberhalb von 350 ± 25 °C existiert. Das so ermittelte Zustandsdiagramm weist nur wenige Unterschiede zu dem von Vorobeva *et al.* [23] auf. Diese Autoren haben die peritektische Temperatur für BiSBr zu 550 ± 5 °C und die von Bi<sub>19</sub>S<sub>27</sub>Br<sub>3</sub> zu 700 ± 5 °C gefunden und die Existenz von Bi<sub>19</sub>S<sub>27</sub>Br<sub>3</sub> auch bei Raumtemperatur angenommen. Krämer [21] hat den peritektischen Zersetzungspunkt dieser Phase mit 680 ± 5 °C angegeben.

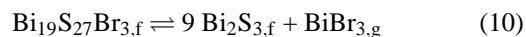
### 1.2.4. Ableitung der thermodynamischen Daten von Bi<sub>19</sub>S<sub>27</sub>Br<sub>3</sub> und BiSBr aus Gesamtdruckmessungen

Druckmessungen außerhalb der Sättigung zeigten, dass bei der thermischen Zersetzung von BiSBr und Bi<sub>19</sub>S<sub>27</sub>Br<sub>3</sub> nur BiBr<sub>3</sub> in der Gasphase gebildet wird. Andere Gasphasenspezies spielen in den betrachteten Temperaturbereichen nur eine untergeordnete Rolle (vergleiche Kapitel 1.4). Die Auswertung der Gesamtdruckgeraden beschreibt also die Zersetzung in einer unabhängigen Reaktion und liefert über die jeweilige Zersetzungsenthalpie und Zersetzungsentropie die

Bildungsenthalpie und Standardentropie der ternären Phase.



Für die thermische Zersetzung von Bi<sub>19</sub>S<sub>27</sub>Br<sub>3</sub> nach



wurde für den Temperaturbereich von 350 bis 690 °C (623 bis 963 K) die Zersetzungsdruckfunktion (in atm)

$$\lg \left( \frac{p}{\text{atm}} \right) = (3,46 \pm 0,33) - \frac{3970 \pm 220}{T} \quad (9')$$

erhalten. Daraus ergeben sich die Zersetzungsenthalpie und Zersetzungsentropie bei 800 K zu

$$\Delta H^\circ_{\text{Z},800} = 18,2 \pm 1,0 \text{ kcal/mol}$$

und

$$\Delta S^\circ_{\text{Z},800} = 15,8 \pm 1,5 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}.$$

Über den Hess'schen Satz erhält man die molare Standardenthalpie

$$\begin{aligned} H^\circ(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,\text{f},800}) &= 9H^\circ(\text{Bi}_2\text{S}_{3,\text{f},800}) \\ &+ H^\circ(\text{BiBr}_{3,\text{g},800}) - \Delta H^\circ_{\text{Z},800} \end{aligned}$$

$$H^\circ(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,\text{f},800}) = -339,8 \pm 5,7 \text{ kcal/mol}$$

und die molare Standardentropie

$$\begin{aligned} S^\circ(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,\text{f},800}) &= 9S^\circ(\text{Bi}_2\text{S}_{3,\text{f},800}) \\ &+ S^\circ(\text{BiBr}_{3,\text{g},800}) - \Delta S^\circ_{\text{Z},800} \end{aligned}$$

$$S^\circ(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,\text{f},800}) = 799,5 \pm 15 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$$

bei 800 K. Die thermodynamischen Daten für Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und BiBr<sub>3</sub> sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die C<sub>p</sub>-Funktion für Bi<sub>19</sub>S<sub>27</sub>Br<sub>3,f</sub> wurde über die formale Festkörperreaktion



abgeschätzt. Mit den Werten in Tab. 1 erhält man die Funktion

$$\begin{aligned} C_p(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,\text{f}}) &= \\ &[(266,3 + 73,03 \cdot 10^{-3} \cdot T) \pm 2,0] \text{ cal/mol} \cdot \text{K}. \end{aligned}$$

Damit ergeben sich die Bildungsenthalpie von Bi<sub>19</sub>S<sub>27</sub>Br<sub>3</sub> bei 298 K zu

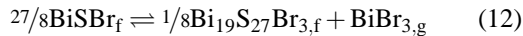
$$\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,\text{f},298}) = -493,6 \pm 6,7 \text{ kcal/mol}$$

und die Standardentropie zu

$$S^\circ(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,f,298}) = 499,8 \pm 17 \text{ cal/mol} \cdot \text{K.}$$

*BiSBr*

Für die thermische Zersetzung nach



gilt im Temperaturbereich von 350 bis 535 °C (623 bis 808 K) die Zersetzungsdruckfunktion (Druck in atm):

$$\lg\left(\frac{p}{\text{atm}}\right) = (8,87 \pm 0,33) - \frac{7320 \pm 220}{T}. \quad (13)$$

Daraus erhält man die Werte bei einer mittleren Temperatur von 700 K:

$$\Delta H^\circ_{Z,700} = 33,5 \pm 1,0 \text{ kcal/mol}$$

und

$$\Delta S^\circ_{Z,700} = 40,6 \pm 1,5 \text{ cal/mol} \cdot \text{K.}$$

Zur Berechnung der molaren Standardenthalpie und -entropie von  $\text{BiSBr}_f$  bei 700 K über den Hess'schen Satz werden die entsprechenden Werte für  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_3$ :

$$H^\circ(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,f,700}) = -371,9 \pm 5,9 \text{ kcal/mol}$$

und

$$S^\circ(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,f,700}) = 756,6 \pm 15,4 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$$

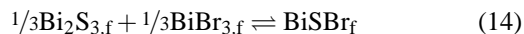
benötigt. Damit folgen für die Enthalpie

$$\begin{aligned} H^\circ(\text{BiSBr}_{f,700}) &= 1/27H^\circ(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,f,700}) \\ &+ 8/27H^\circ(\text{BiBr}_{3,g,700}) - 8/27\Delta H^\circ_{Z,700} \\ H^\circ(\text{BiSBr}_{f,700}) &= -32,5 \pm 0,6 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

und die molare Standardentropie

$$\begin{aligned} S^\circ(\text{BiSBr}_{f,700}) &= 1/27S^\circ(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,f,700}) \\ &+ 8/27S^\circ(\text{BiBr}_{3,g,700}) - 8/27\Delta S^\circ_{Z,700} \\ S^\circ(\text{BiSBr}_{f,700}) &= 48,2 \pm 1,1 \text{ cal/mol} \cdot \text{K.} \end{aligned}$$

Die Abschätzung der  $C_p$ -Funktion für  $\text{BiSBr}_f$  über die Reaktionsgleichung



mit  $\Delta C_{p,T} = 0 \pm 2 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$  ergibt

$$\begin{aligned} C_p(\text{BiSBr}_f) &= \\ &[(15,82 + 6,69 \cdot 10^{-3} \cdot T) \pm 2,0] \text{ cal/mol} \cdot \text{K.} \end{aligned}$$

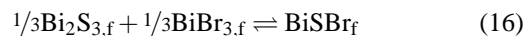
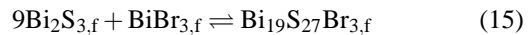
Damit wird die Standardbildungsenthalpie:

$$\Delta H^\circ_B(\text{BiSBr}_{f,298}) = -40,2 \pm 1,4 \text{ kcal/mol}$$

und die Standardentropie von  $\text{BiSBr}_f$  bei 298 K

$$S^\circ(\text{BiSBr}_{f,298}) = 32,0 \pm 3 \text{ cal/mol} \cdot \text{K.}$$

Nach Neumann-Kopp folgen über die formalen Festkörperreaktionen



mit  $\Delta S_{R,298} = 0 \pm 2 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$  mit den in Tab. 1 angegebenen Standardentropien die Werte:

$$S^\circ(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,f,298}) = 477,8 \pm 16 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$$

$$S^\circ(\text{BiSBr}_{f,298}) = 31,5 \pm 2,6 \text{ cal/mol} \cdot \text{K.}$$

### 1.3. Zum System $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiI}_3$

#### 1.3.1. Phasenbestand, Synthese, Zustandsdiagramm

Ausführliche Untersuchungen zum Zustandsdiagramm und Zustandsbarogramm des Systems  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiI}_3$  mit DTA, Röntgenphasenanalyse und Gesamtdruckmessungen liegen von Ryazantsev *et al.* [24] vor. Aus den Untersuchungen ergab sich die Existenz der beiden ternären Verbindungen  $\text{BiSI}$  und  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$ . Beide Verbindungen schmelzen peritektisch, erstere bei  $535 \pm 2$  °C und letztere bei  $717 \pm 2$  °C. Zustandsdiagramm und Zustandsbarogramm sind in den Abbildungen 7 und 8 dargestellt. Die thermische Zersetzung von  $\text{BiSI}$  im Stickstoffstrom verläuft nach Krämer [14] über die Zwischenstufe  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$  zum  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Die Kristallstruktur von  $\text{BiSI}$  wurde erstmals von Döniges [6] beschrieben, die von  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$  stammt von Míche und Kupčik [13], die fanden, dass die von Otto und Strunz [25] beschriebene Verbindung  $\text{Bi}_{6,3}\text{S}_9\text{I}$  in Eigenschaft und Struktur mit  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$  identisch ist. Die Synthese der Phasen erfolgt in Festkörperreaktion aus stöchiometrischen Gemengen von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $\text{BiI}_3$  bei 300 bis 400 °C.  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$  kann auch aus  $\text{BiSI}$  durch thermischen Abbau im Stickstoffstrom [14] oder im Vorvakuum bei 500 °C erhalten werden.

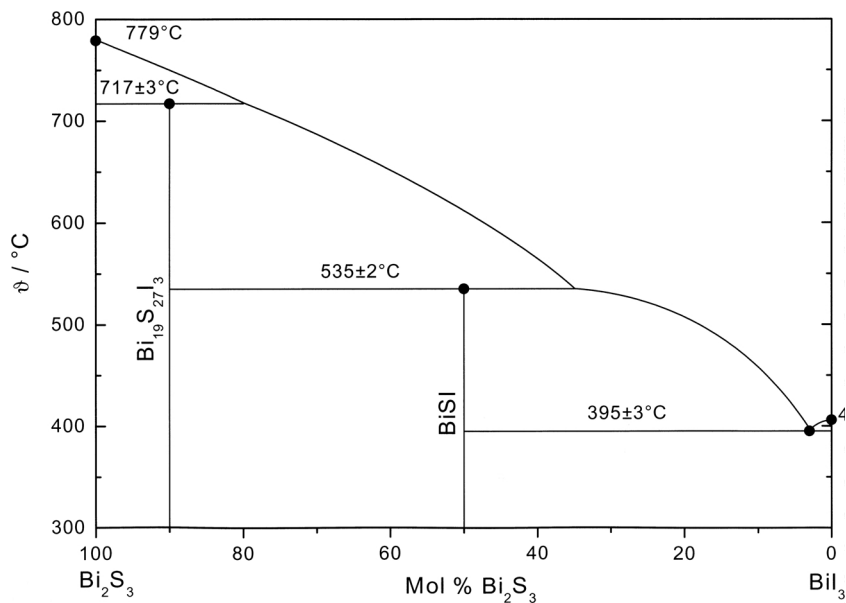


Abb. 7. Zustandsdiagramm  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiI}_3$  nach Ryazantsev *et al.* [24].

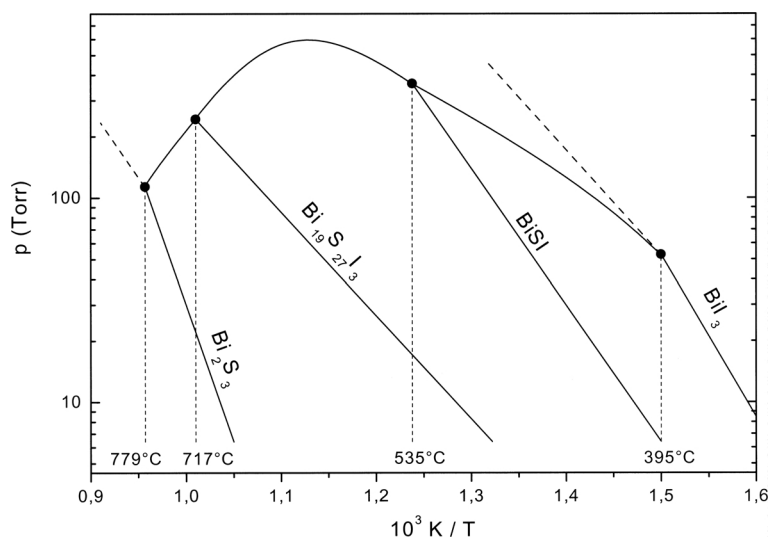
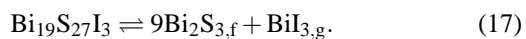


Abb. 8. Zustandsbarogramm  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiI}_3$  nach Ryazantsev *et al.* [24].

### 1.3.2. Thermodynamische Daten von $\text{BiSI}$ ableiten:

und  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$

Der thermische Abbau von  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$  erfolgt, wie Krämer [14] fand, in  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und gasförmiges  $\text{BiI}_3$ , entsprechend



Als Geradengleichung für die Gesamtdruckfunktion kann man aus den Angaben von Ryazantsev *et al.* [24]

$$\lg\left(\frac{p}{\text{atm}}\right) = (4,62 \pm 0,4) - \frac{5060 \pm 400}{T}, \quad (18)$$

die für den Temperaturbereich von 500 bis 720 °C ermittelt wurde. Daraus ergeben sich für die Zersetzung folgende Werte:

$$\Delta H^\circ_{Z,900} = 23,2 \pm \text{kcal/mol und}$$

$$\Delta S^\circ_{Z,900} = 21,1 \pm \text{cal/mol}\cdot\text{K}.$$

Mit den Werten in Tab. 1 erhält man über

$$H^\circ(\text{Bi}_{19}\text{S}_{23}\text{I}_{3,\text{f},900}) = 9 H^\circ(\text{Bi}_2\text{S}_{3,\text{f},900}) + H^\circ(\text{BiI}_{3,\text{g},900}) - \Delta H^\circ_{\text{Z},900}$$

die Enthalpie der Phase

$$H^\circ(\text{Bi}_{19}\text{S}_{23}\text{I}_{3,\text{f},900}) = -279,3 \pm 12 \text{ kcal/mol}$$

und die Entropie über

$$S^\circ(\text{Bi}_{19}\text{S}_{23}\text{I}_{3,\text{f},900}) = 9 S^\circ(\text{Bi}_2\text{S}_{3,\text{f},900}) + S^\circ(\text{BiI}_{3,\text{g},900}) - \Delta S^\circ_{\text{Z},900}$$

zu

$$S^\circ(\text{Bi}_{19}\text{S}_{23}\text{I}_{3,\text{f},900}) = 836,8 \pm 12 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}.$$

Mit den Werten in Tab. 1 erhält man die Molwärmefunktion für  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{23}\text{I}_3$  zu

$$C_p(\text{Bi}_{19}\text{S}_{23}\text{I}_3) = 255,8 + 85,9 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,71 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$$

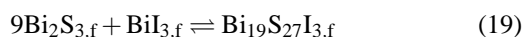
und gewinnt die Standardbildungsenthalpie

$$\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{Bi}_{19}\text{S}_{23}\text{I}_{3,\text{f},298}) = -464,4 \pm 15 \text{ kcal/mol}$$

und die Standardentropie

$$S^\circ(\text{Bi}_{19}\text{S}_{23}\text{I}_{3,\text{f},298}) = 502,7 \pm 15 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}.$$

Die Werte reflektieren, dass nach der formalen Festkörperreaktion



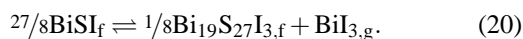
mit  $\Delta H^\circ_{\text{R},298} = +6 \text{ kcal/mol}$  und  $\Delta S^\circ_{\text{R},298} = +17,5 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$  und damit der freien Reaktionsenthalpie von  $\Delta G^\circ_{\text{R},298} = +1 \text{ kcal/mol}$  die Phase bei Raumtemperatur thermodynamisch nicht stabil ist. Das bedeutet auch, die Daten sind besser, als dies durch ihre Fehlerbereiche zum Ausdruck kommt. Nach Neumann-Kopp würden mit  $\Delta S^\circ_{\text{R},298} = 0$  für

$$S^\circ(\text{Bi}_{19}\text{S}_{23}\text{I}_{3,\text{f},298}) = 484,8 \pm 16 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$$

folgen.

### BiSI

BiSI zersetzt sich im Gleichgewicht in  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_{3,\text{f}}$  und  $\text{BiI}_{3,\text{g}}$  nach:



Aus den Angaben von Ryazantsev *et al.* [24] gewinnt man die Gesamtdruckfunktion

$$\lg\left(\frac{p}{\text{atm}}\right) = (7,97 \pm 0,4) - \frac{6690 \pm 400}{T}, \quad (21)$$

woraus die Werte bei der mittleren Temperatur von 700 K folgen:

$$\Delta H^\circ_{\text{Z},700} = 30,6 \pm 2 \text{ kcal/mol}$$

und

$$\Delta S^\circ_{\text{Z},700} = 36,5 \pm 2 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}.$$

Über

$$H^\circ(\text{BiSI}_{\text{f},700}) = 1/27 H^\circ(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_{3,\text{f},700}) + 8/27 H^\circ(\text{BiI}_{3,\text{g},700}) - 8/27 \Delta H^\circ_{\text{Z},700}$$

wird mit den Werten in Tab. 1

$$H^\circ(\text{BiSI}_{\text{f},700}) = -20,6 \pm 0,6 \text{ kcal/mol}$$

und analog über

$$S^\circ(\text{BiSI}_{\text{f},700}) = 1/27 S^\circ(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_{3,\text{f},700}) + 8/27 S^\circ(\text{BiI}_{3,\text{g},700}) - 8/27 \Delta S^\circ_{\text{Z},700}$$

die Entropie

$$S^\circ(\text{BiSI}_{\text{f},700}) = 51,1 \pm 1 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}.$$

Die Molwärmefunktion ergibt sich mit den Werten in Tab. 1 nach NK zu

$$C_p(\text{BiSI}) = 12,3 + 10,97 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,24 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$$

und man erhält die Werte bei 298 K:

$$\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{BiSI}_{\text{f},298}) = -27,8 \pm 1,4 \text{ kcal/mol}$$

$$S^\circ(\text{BiSI}_{\text{f},298}) = 36,1 \pm 2,5 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}.$$

Über die formale Festkörperreaktion



wird  $\Delta H^\circ_{\text{R},298} = -2,5 \text{ kcal/mol}$  und  $\Delta S^\circ_{\text{R},298} = 6,7 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ . Die Phase ist also bei Raumtemperatur thermodynamisch stabil. Als Schnittpunkt der Geradenfunktion nach Gl. (18) und Gl. (21) ergibt sich  $Z = 475 \text{ K}$ , d.h. die Phase  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$  ist oberhalb  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  thermodynamisch stabil.

Ein Vergleich der Stabilitäten der drei Phasen  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$ ,  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_3$  und  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$  zeigt, dass alle nur oberhalb Raumtemperatur thermodynamisch stabil sind und in ihren Existenzbereichen eingeschränkt sind:

$\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$	existiert von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
$\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_3$	existiert von $350 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $690 \text{ }^\circ\text{C}$ und
$\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$	existiert von $530 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $570 \text{ }^\circ\text{C}$ .

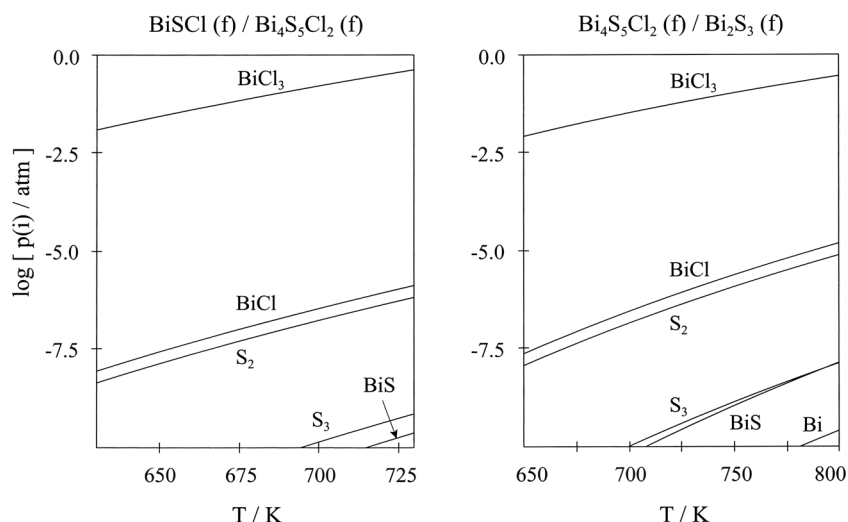


Abb. 9. Gasphasenzusammensetzung über BiSCl/Bi<sub>4</sub>S<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> und Bi<sub>4</sub>S<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

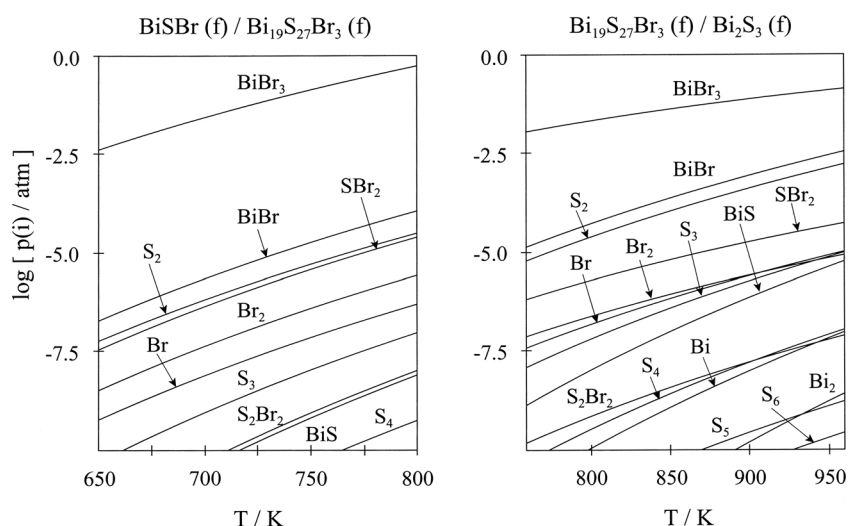


Abb. 10. Gasphasenzusammensetzung über BiSBr/Bi<sub>19</sub>S<sub>27</sub>Br<sub>3</sub> und Bi<sub>19</sub>S<sub>27</sub>Br<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Aus dem Vergleich der für die ersten beiden Verbindungen hergeleiteten thermodynamischen Daten und den Ergebnissen der DTA-Untersuchungen zur Stabilität von Bi<sub>19</sub>S<sub>27</sub>Cl<sub>3</sub> kann

$$\Delta H^{\circ}_{\text{B}}(\text{Bi}_{19}\text{S}_{23}\text{Cl}_{3,\text{f},298}) = -520 \pm 10 \text{ kcal/mol}$$

und

$$S^{\circ}(\text{Bi}_{19}\text{S}_{23}\text{Cl}_{3,\text{f},298}) = 490 \pm 10 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$$

abgeschätzt werden.

#### 1.4. Komplexe Gasphasenzusammensetzung für die Systeme Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/BiX<sub>3</sub>

Unter Verwendung der für die ternären Phasen Bi<sub>4</sub>S<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> und BiSCl, Bi<sub>19</sub>S<sub>27</sub>Br<sub>3</sub> und BiSBr so-

wie Bi<sub>19</sub>S<sub>27</sub>I<sub>3</sub> und BiSI hergeleiteten thermodynamischen Daten wurden die Gasphasenzusammensetzungen und die Zusammensetzungen der Gleichgewichtsbodenkörper bei der thermischen Zersetzung dieser Phasen mit dem Programm TRAGMIN [32] berechnet. Für die Berechnungen wurden außer den Daten der ternären Phasen Daten der kondensierten Phasen Bi<sub>2</sub>S<sub>3,f</sub>, BiX<sub>3,fl</sub>, Bi<sub>fl</sub>, S<sub>fl</sub> und Daten der Gasspezies X<sub>2</sub>, X, BiX<sub>3</sub>, BiX, S<sub>n</sub> (n = 1–8), SX<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>X<sub>2</sub>, BiS und Bi<sub>2</sub> einbezogen, deren Angaben dem Tabellenwerk von Knacke *et al.* [26] entnommen wurden.

Die Berechnungen erfolgten für die Temperaturbereiche, in denen die Gesamtdruckmessungen vorgenommen wurden. Die Darstellung erfolgte nur für Gas-

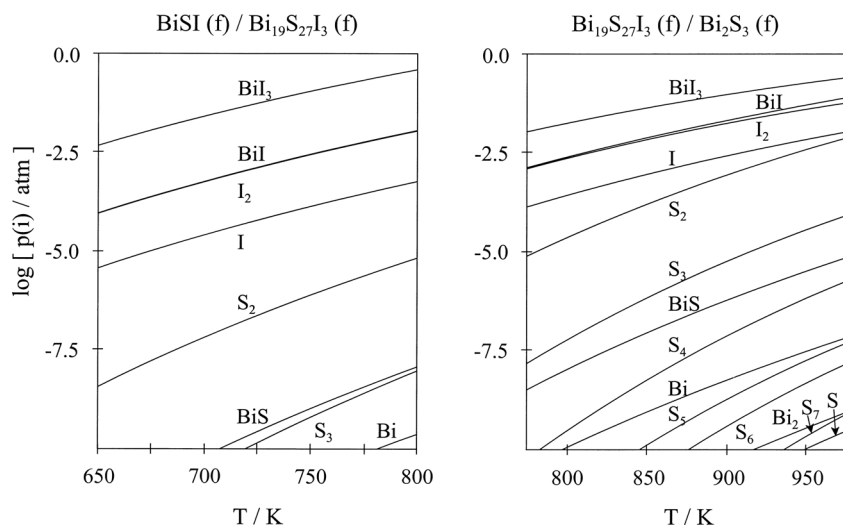


Abb. 11. Gasphasenzusammensetzung über  $\text{BiSI}/\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$  und  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

phasenspezies, deren Partialdrücke größer als  $10^{-10}$  atm liegen. Die Ergebnisse sind in den Abb. 9–11 dargestellt, denen man die folgenden Aussagen entnehmen kann.

Bei der thermischen Zersetzung von  $\text{BiSCl}_f$  bildet sich laut Abb. 9 im Temperaturbereich von 630 bis 730 K ein Gleichgewichtsbodenkörper  $\text{BiSCl}_f/\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f}$ . Die Gasphase über diesem Bodenkörper wird von  $\text{BiCl}_{3,g}$  dominiert. Der  $\text{BiCl}_3$ -Partialdruck ist um einige Größenordnungen größer als die Partialdrücke der anderen Gasphasenspezies. Er entspricht dem gemessenen Gesamtdruck.

Für die thermische Zersetzung von  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f}$  ergab die Rechnung im Temperaturbereich von 650 bis 800 K für die Gasphase ein ähnliches Bild. Auch hier wird die Gasphase von  $\text{BiCl}_{3,g}$  bestimmt, dessen Partialdruck praktisch dem gemessenen Gesamtdruck entspricht. Das Ergebnis der Berechnungen bestätigt noch einmal die mit den Reaktionsgleichungen (3) und (1) angenommenen Zersetzungsmechanismen für  $\text{BiSCl}_f$  und  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_{2,f}$ .

Bei der thermischen Zersetzung von  $\text{BiSBr}_f$  bildet sich im Bodenkörper  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,f}$ . Bei einer genügend großen Ausgangsmenge an  $\text{BiSBr}$  erhält man dadurch einen Gleichgewichtsbodenkörper aus  $\text{BiSBr}_f$  und  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,f}$ . Die Gasphase über diesem Bodenkörper besteht hauptsächlich aus  $\text{BiBr}_{3,g}$ . Der  $\text{BiBr}_3$ -Partialdruck ist um einige Größenordnungen größer als die Partialdrücke der anderen Gasphasenspezies (Abb. 10).

Auch bei der thermischen Zersetzung von  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,f}$  entsteht in der Gasphase hauptsäch-

lich  $\text{BiBr}_{3,g}$ . Erst bei sehr hohen Temperaturen liegen die Partialdrücke von  $\text{BiBr}_g$  und  $\text{S}_{2,g}$  zwischen 1 und 3 Torr. Sie sind aber um zwei Größenordnungen kleiner als der Partialdruck von  $\text{BiBr}_{3,g}$ . Im Bodenkörper bildet sich bei dieser Zersetzung  $\text{Bi}_2\text{S}_{3,f}$ , das heißt der Gleichgewichtsbodenkörper besteht aus  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,f}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_{3,f}$ .

Die Ergebnisse der Gleichgewichtsberechnungen zeigen, dass auch das thermische Zersetzungsverhalten von  $\text{BiSBr}_f$  und  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_{3,f}$  in guter Näherung mit den Reaktionsgleichungen (8) und (10) beschrieben werden kann.

Die Gasphasenzusammensetzung über  $\text{BiSI}/\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$ , Abb. 11 zeigt, dass die Partialdrücke von  $\text{BiI}$  und  $\text{I}_2$  nur um zwei bzw. eineinhalb Größenordnungen unter dem von  $\text{BiI}_3$  liegen und bei 800 K ( $525^\circ\text{C}$ )  $10^{-2}$  atm erreichen, d. h. im Gesamtdruck bei der peritektischen Temperatur von  $535^\circ\text{C}$  10 bis 14 Torr betragen. Zur Dissoziation von  $\text{BiI}_{3,g}$  in  $\text{BiI}_g + \text{I}_2$  siehe [33].

Im Gesamtdruck über  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3$  liegen die Partialdrücke von  $\text{BiI}$  und  $\text{I}_2$  nur noch bis eine halbe Größenordnung unter dem von  $\text{BiI}_3$ . Die Berücksichtigung dieser Partialdrücke bei der Auswertung des Zersetzungsgleichgewichtes (17) bedeutet, dass  $\Delta H$  und  $\Delta S$  um 10% zu hoch erfasst sein können und damit die Bildungsenthalpie und Standardentropie um wenige kcal/mol bzw. cal/mol·K zu niedrig ausgefallen sind, aber auf Grund des ohnehin hohen Fehlers die hergeleiteten Werte im Fehlerbereich liegen dürften.

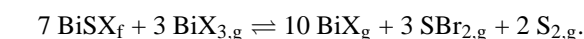
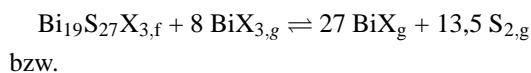
Aus der komplexen Gasphasenzusammensetzung über  $\text{BiSCl}/\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  und  $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ , Abb. 9,

folgt, dass ein chemischer Transport der Phasen in endlicher Zeit nicht zu erwarten ist. Die Partialdrücke von BiCl und S<sub>2</sub> liegen unter 10<sup>-6</sup> atm, die transportwirksame Grenze im Autotransport ist erfahrungsgemäß 10<sup>-5</sup> atm.

Über BiSBr/Bi<sub>19</sub>S<sub>27</sub>Br<sub>3</sub> erreichen die Partialdrücke von BiBr und S<sub>2</sub> bei 800 K diese Grenze von 10<sup>-5</sup> atm. Ein schwacher Transporteffekt ist von heiß nach kalt im Bereich von 500 bis 690 °C nach T<sub>1</sub> (unter Beachtung der Koexistenzdrücke in Abb. 5) zu erwarten. Die Partialdrücke über BiSBr/Bi<sub>19</sub>S<sub>27</sub>Br<sub>3</sub> ermöglichen einen Transport im Temperaturbereich von 400 bis 535 °C nach T<sub>1</sub> unter Beachtung der Dreiphasenlinie E-P<sub>1</sub> in Abb. 5.

Die Partialdrücke in Abb. 11 demonstrieren, dass die transportwirksame Konzentration für den Transport

der Phasen Bi<sub>19</sub>S<sub>27</sub>I<sub>3</sub> und BiSI hinreichend hoch ist und Bi<sub>19</sub>S<sub>27</sub>I<sub>3</sub> von 500 bis 700 °C nach T<sub>1</sub> und BiSI von 400 bis 535 °C nach T<sub>1</sub> unter Beachtung der Koexistenzdrücke transportiert werden kann. Die transportwirksamen Reaktionen sollten analog den für die Systeme Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/BiX<sub>3</sub> und Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/BiX<sub>3</sub> formulierten, vergl. 2. und 3., beschreibbar sein mit



*Dank*

Für die Mittelbereitstellung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft Bonn. Für die experimentelle Mitarbeit danken wir Frau Jutta Krug, Frau Hannelore Dallmann und Frau Hannelore Kempe.

- [1] U. Petasch, H. Oppermann, Z. Anorg. Allg. Chem. **623**, 169 (1997).
- [2] U. Petasch, H. Göbel, H. Oppermann, Z. Anorg. Allg. Chem. **624**, 1767 (1998).
- [3] H. Oppermann, H. Göbel, U. Petasch, J. Thermal Anal. **47**, 595 (1996).
- [4] U. Petasch, C. Hennig, H. Oppermann, Z. Naturforsch. **546**, 234 (1999).
- [5] U. Petasch, H. Oppermann, Z. Naturforsch. **546**, 487 (1999).
- [6] E. Dönges, Z. Anorg. Allg. Chem. **263**, 112 (1950).
- [7] R. Schneider, Pogg. Ann. **110**, 150 (1960); Pogg. Ann. **94**, 630 (1955).
- [8] G. V. Voutsas, P.J. Rentzeperis, Z. Kristallogr. **152**, (1–2), 109 (1980).
- [9] T. A. Vorobeva, A. M. Pantchenko, V. A. Trifonov, B. A. Popovkin, A. V. Novoselova, Zh. Neorg. Khim. **24** (3), 767 (1979).
- [10] V. Krämer, Z. Naturforsch. **29b**, 688 (1974).
- [11] V. Krämer, Z. Naturforsch. **31b**, 1582 (1976).
- [12] V. Krämer, Acta Crystallogr. B **35**, 139 (1979).
- [13] G. Miehe, V. Kupčik, Naturwissenschaften **58** (4), 219 (1971).
- [14] V. Krämer, J. Thermal Anal. **16**, 303 (1979).
- [15] U. Petasch, Dissertation TUD, 1999.
- [16] G. P. Ustyugov, E. N. Vigdorovich, I. A. Timoshin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **5** (1), 166 (1969).
- [17] D. N. Tarasenkov, V. P. Afinogenov, Zh. Fiz. Khim. **9**, 889 (1973).
- [18] G. P. Voutsas, P.J. Rentzeperis, Z. Kristallogr. **166**, 153 (1984).
- [19] S. A. Kulieva, A. A. Kuliev, S. H. Gadzhiev, Azerb. Khim. Zh. **4**, 131 (1974).
- [20] V. Krämer, R. Nitsche, J. Cryst. Growth **15**, 309 (1972).
- [21] V. Krämer, J. Appl. Crystallogr. **6**, 499 (1973).
- [22] K. Mariolacos, Acta Crystallogr. B **32** (7), 1947 (1976).
- [23] T. A. Vorobeva, V. A. Trifonov, B. A. Popovkin, Neorg. Mater. **26** (1), 51 (1990).
- [24] T. A. Ryazantsev, L. M. Varekha, B. A. Popovkin, A. V. Novoselova, Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater. **6** (6), 1175 (1970).
- [25] H. H. Otto, H. Strunz, Neues Jahrb. Miner. Abh. **118**, 1 (1968).
- [26] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, Thermochemical Prop. Inorg. Substances, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1991).
- [27] L. B. Pankratz, Bull. US Bur. Mines **674** (1984).
- [28] T. R. Manley, D. A. Williams, Spectrochim. Acta **21**, 1467 (1965).
- [29] D. Cubicciotti, Inorg. Chem. **7**, 211 (1968).
- [30] D. Cubicciotti, H. Eding, J. Phys. Chem. **65**, 521 (1961).
- [31] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, P. J. Spencer, Materials Thermochemistry 6<sup>th</sup> Edition, Pergamon Press Oxford (1993).
- [32] G. Krabbes, W. Bieger, K. H. Sommer, T. Söhnle, GMIN- Version 4.01 im Programmpaket TRAGMIN zur Gleichgewichtsberechnung, IFW Dresden, Inst. f. Anorg. Chem. der TUD.
- [33] H. Oppermann, K. Witte, K. Zacher, H. Brückner, Z. Anorg. Allg. Chem. **601**, 83 (1991).