

**Darstellung und Kristalldaten
des Wismut-Sulfid-Chlorids $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$**

Preparation and Crystal Data of the
Bismuth Sulphide Chloride $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$

VOLKER KRÄMER

Kristallographisches Institut
der Universität Freiburg

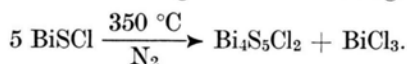
(Z. Naturforsch. **31b**, 1542–1543 [1976];
eingegangen am 18. August 1976)

Bismuth Sulphide Chloride, Preparation,
Crystal Data

The title compound was prepared for the first time by thermal dissociation of BiSCl as well as by sintering of $2 \text{ BiSCl} + \text{Bi}_2\text{S}_3$ at 340°C . $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$ crystallizes rhombohedrally, its hexagonal lattice parameters are $a = 19.804(5)$ and $c = 12.359(3)$ Å; X-ray powder diffraction data are listed.

In einer früheren Arbeit¹ wurde über Darstellung und kristallographische Daten des Wismut-Sulfid-Chlorids $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_3$ berichtet. Neben diesem und dem bekanntesten BiSCl existiert im System Bi_2S_3 - BiCl_3 eine weitere Verbindung, für die die Zusammensetzung $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2 \triangleq 5 \text{ Bi}_2\text{S}_3 \cdot 2 \text{ BiCl}_3$ ermittelt wurde. Ihre Präparation erfolgte auf zwei verschiedene Arten:

a) Polykristallin. Bei thermogravimetrischen Versuchen war festgestellt worden, daß sich BiSCl in Inertgasatmosphäre bei langsamer Temperaturerhöhung ab ca. 350°C zersetzt, bis bei ca. 500°C reines Bi_2S_3 vorliegt. Zwei wegen Überlagerung schwach erkennbare Zwischenstufen waren selbst bei einer Heizrate von $1^\circ\text{C}/\text{min}$ nicht zu trennen, so daß die Zersetzungsreaktionen zunächst nicht aufgeklärt werden konnten. Erst als BiSCl isotherm behandelt wurde, konnte die für die Entstehung der ersten Zwischenstufe verantwortliche Verbindung hergestellt werden. Durch chemischen Transport über die Gasphase dargestelltes BiSCl wurde auf einer Thermowaage (Mettler TA-1/2) in strömendem Stickstoff bei 350°C solange getempert, bis sich das Ende der ersten thermischen Dissoziation durch einen Knick in der registrierten Gewichtskurve bemerkbar machte. Das gasförmige Zersetzungsprodukt wurde an einem Kühlfinger kondensiert und röntgenographisch als BiCl_3 identifiziert. Aufgrund einer Massendifferenzberechnung wurde folgender Zersetzungsmechanismus abgeleitet:



Sonderdruckanforderungen an Dr. VOLKER KRÄMER,
Kristallographisches Institut der Universität Frei-
burg, Hebelstraße 25, D-7800 Freiburg.

b) Einkristallin. Ein Gemenge von 10 g BiSCl und Bi_2S_3 im Molverhältnis 2:1 wurde in einer evakuierten Duranglasampulle (Länge 15 cm, Durchmesser 15 mm) eine Woche bei 340°C getempert. Das gesinterte Reaktionsprodukt war röntgenographisch einphasig und enthielt auf der Oberfläche bis zu 1 mm lange prismatische Kristallnadeln dunkelgrauer Farbe.

Tab. I. Röntgen-Pulverdaten.

| d_{beob} | d_{ber} | $h k l$ | I/I_1 | |
|-------------------|------------------|---------|---------|----|
| 9,840 | 9,9018 | 1 1 0 | 2 | |
| 7,023 | 7,0453 | 0 2 1 | 4 | |
| 5,817 | 5,8134 | 0 1 2 | 16 | |
| 5,733 | 5,7405 | 2 1 1 | 27 | |
| 5,011 | 5,0133 | 2 0 2 | 3 | |
| 4,956 | 4,9509 | 2 2 0 | 10 | |
| 4,474 | 4,4727 | 1 2 2 | 10 | |
| 4,435 | 4,4392 | 1 3 1 | 8 | |
| 4,120 | 4,1195 | 0 0 3 | 8 | |
| 3,8061 | 3,8035 | 1 1 3 | 49 | |
| 3,7468 | 3,7492 | 3 2 1 | 100+ | |
| | 3,7425 | 4 1 0 | | |
| 3,3419 | 3,3422 | 3 0 3 | 49 | |
| 3,3205 | 3,3189 | 2 3 2 | 28 | |
| 3,1700 | 3,1667 | 2 2 3 | 100 | |
| | 2,9990 | 5 0 2 | 3 | |
| 2,9884 | 2,9887 | 5 1 1 | | |
| | 2,8691 | 4 2 2 | 10 | |
| | 2,7865 | 2 1 4 | 10 | |
| | 2,7698 | 4 1 3 | 54 | |
| | 2,7471 | 4 3 1 | 30 | |
| | 2,5895 | 1 3 4 | 7 | |
| | 2,5769 | 3 3 3 | 63 | |
| | 2,5592 | 1 6 1 | 7 | |
| | 2,4291 | 2 2 4 | 11 | |
| | 2,4026 | 2,4033 | 3 5 1 | 6 |
| | 2,3753 | 2,3750 | 2 0 5 | 1 |
| | 2,3485 | 2,3484 | 6 0 3 | 11 |
| | 2,3354 | 2,3355 | 6 2 1 | 12 |
| | 2,3067 | 2,3095 | 1 2 5 | 3 |
| | 2,2816 | 2,2850 | 5 2 3 | 44 |
| | | 2,2776 | 0 7 2 | |
| | 2,2720 | 2,2716 | 7 1 0 | 9 |
| | 2,2357 | 2,2363 | 2 4 4 | 8 |
| | 2,2187 | 2,2196 | 2 6 2 | 7 |
| | 2,1930 | 2,1933 | 3 1 5 | 4 |
| | 2,1804 | 2,1814 | 5 1 4 | 1 |
| | 2,1618 | 2,1620 | 5 4 1 | 41 |
| | | 2,1607 | 6 3 0 | |
| | 2,1220 | 2,1218 | 4 4 3 | 7 |
| | 2,0940 | 2,0930 | 2 3 5 | 1 |
| | 2,0826 | 2,0827 | 4 3 4 | 2 |
| | 2,0601 | 2,0598 | 0 0 6 | 21 |
| | 2,0157 | 2,0166 | 1 1 6 | 1 |
| | 1,9896 | 1,9892 | 7 1 3 | 25 |
| | 1,9804 | 1,9804 | 5 5 0 | 9 |
| | 1,9375 | 1,9378 | 3 0 6 | 5 |
| | 1,9135 | 1,9135 | 6 3 3 | 21 |
| | 1,9022 | 1,9017 | 2 2 6 | 5 |
| | 1,8846 | 1,8846 | 6 2 4 | 6 |
| | 1,8719 | 1,8713 | 8 2 0 | 12 |
| | 1,8593 | 1,8586 | 3 4 5 | 2 |
| | 1,8417 | 1,8419 | 3 7 2 | 6 |
| | 1,8049 | 1,8045 | 4 1 6 | 27 |

Von einem ausgewählten Einkristall wurden Weißenberg-Aufnahmen angefertigt, deren Auswertung die ungefähren Gitterkonstanten und die möglichen rhomboedrischen Raumgruppen $R\bar{3}2$, $R3m$ oder $R\bar{3}m$ lieferte. Die Pulverdaten enthält Tab. I. Die Reflexe wurden mit einer Guinier—de-Wolff-Kamera (Enraf-Nonius) und Cu-Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) unter Verwendung von As_2O_3 (kubisch, $a = 11,0810 \text{ \AA}$) als innerem Standard aufgenommen. Die Reflexintensitäten wurden photometrisch bestimmt. Mit Hilfe eines Rechenprogramms, basierend auf der Methode der kleinsten Quadrate, wurden die Reflexe hexagonal indiziert und die Gitterkonstanten verfeinert (s. Tab. II).

Tab. II. Kristalldaten.

| | | |
|-------|---|--------------------------------------|
| a | = | 19,804(5) \AA |
| c | = | 12,359(3) \AA |
| V | = | 4197,4 \AA^3 |
| Z | = | 15 |
| D_x | = | 6,33 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |

Verschiedene Synthesversuche, die entsprechende Brom- oder Jodverbindung herzustellen, schlugen fehl. Thermogravimetrische Untersuchungen an $BiSBr$ und $BiSJ$ lieferten ebenfalls keine Hinweise auf die Existenz von Verbindungen mit der gesuchten Stöchiometrie. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen an Antimon-Sulfid-Halogeniden, bei denen ebenfalls nur die Chlorverbindung $Sb_4S_5Cl_2$ ² gefunden wurde. Ein Vergleich der Röntgendaten offenbarte außerdem, daß $Bi_4S_5Cl_2$ nicht mit $Sb_4S_5Cl_2$ isotyp ist. Kristallstrukturanalysen beider Verbindungen sind in Vorbereitung.

Herrn Dr. G. BRANDT, Institut für Angewandte Festkörperphysik in Freiburg, sei für die Photometrierung der Intensitäten herzlich gedankt. Das Rechenzentrum der Universität Freiburg stellte Rechenzeit zur Verfügung. Die Unterstützung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird dankbar vermerkt.

¹ V. KRÄMER, Z. Naturforsch. **29b**, 688 [1974].

² E. DÖNGES, Z. Anorg. Allg. Chem. **263**, 112 [1950].