Zu den Zustandssystemen $\text{Bi}_2Ch_3/\text{Bi}X_3$ und den ternären Phasen auf diesen Schnitten (*Ch* = S, Se, Te; *X* = Cl, Br, I). II: Bismutselenidhalogenide Bi₂Se₃/BiX₃ und Bismuttelluridhalogenide Bi₂Te₃/BiX₃

On the Pseudobinary Systems Bi_2Ch_3/BiX_3 and the Ternary Phases in these Systems (Ch = S, Se, Te; X = Cl, Br, I). II: Bismutselenidhalides Bi_2Se_3/BiX_3 and Bismuttelluridhalides Bi_2Te_3/BiX_3

Heinrich Oppermann^a, Uwe Petasch^b, Peer Schmidt^a, Egbert Keller^c und Volker Krämer^c

- ^b Fraunhofer Institut f
 ür Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe, Winterbergstr. 28, D-01277 Dresden
- ^c Kristallographisches Institut der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Hebelstr. 25, D-79104 Freiburg
- Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Dr. h.c. H. Oppermann. E-mail: ilona.salzmann@chemie.tu-dresden.de

Z. Naturforsch. 59b, 727-746 (2004); eingegangen am 20. Februar 2004

Herrn Professor Martin Jansen zum 60. Geburtstag gewidmet

In summary, the thermal behaviour of the ternary phases in the pseudo-binary systems Bi_2Ch_3/BiX_3 are described. The thermodynamic data of these phases have been analysed and the appropriate values are given here. The phase diagrams and barograms have been calculated with these data and they are compared with the diagrams that have been obtained experimentally. The crystal structures of the various phases are briefly described.

Key words: Bismutselenidhalides, Bismuttelluridhalides, Phase Diagrams, Thermodynamic Data, Crystal Structures

1. Einleitung

Im vorangegangenen 1. Teil dieser summarischen Beschreibung der ternären Phasen auf den quasibinären Schnitten Bi₂Ch₃/BiX₃ (Ch = S, Se, Te; X = Cl, Br, I) haben wir die Verbindungen der Bismutsulfidhalogenide vorgestellt [1]. Dabei bezogen sich die Darlegungen zu den Bismutsulfidchloriden und -bromiden auf unsere zuletzt gewonnenen experimentellen Ergebnisse. In diesem 2. Teil werden die Ergebnisse zu den Systemen der Bismutselenidhalogenide (Bi_2Se_3/BiX_3) und Bismuttelluridhalogenide (Bi2Te3/BiX3) zusammenfassend behandelt, die bezüglich der thermischen und thermodynamischen Eigenschaften vorwiegend in den Laboratorien von B. A. Popovkin, Moskau und den unseren untersucht wurden. Mit den abgeleiteten und empfohlenen thermodynamischen Daten der ternären Verbindungen werden die Zustandsdiagramme modelliert und mit den experimentell gewonnenen verglichen. Abschließend sind die Strukturen aller ternären Phasen Bi_2Ch_3/BiX_3 (Ch = S, Se, Te; X = Cl, Br, I) zusammengestellt.

2. Bismutselenidhalogenide

2.1. Das System Bi₂Se₃/BiCl₃

Auf dem quasibinären Schnitt $Bi_2Se_3/BiCl_3$ existieren die ternären Phasen BiSeCl und $Bi_8Se_9Cl_6$ [2] im thermodynamischen Gleichgewicht. Beide Phasen zersetzen sich peritektisch, BiSeCl bei 395 °C und $Bi_8Se_9Cl_6$ bei 540 °C. BiSeCl bildet mit BiCl_3 ein Eutektikum nahe der Zusammensetzung von 100 Mol.-% BiCl_3 bei einer Temperatur von 220 °C (Abb. 1). Bi_8Se_9Cl_6 bildet ein Homogenitätsgebiet zur BiCl_3-reicheren Seite aus, das von 60 Mol.-% bis 57 Mol.-% Bi_2Se_3 reicht und damit die Zusammensetzung Bi_{11}Se_{12}Cl_9 einschließt.

Die Kristallisation der BiCl₃-reichen Zusammensetzung Bi₁₁Se₁₂Cl₉ = Bi₈Se_{8,727}Cl_{6,546} wurde von Trifonov *et al.* [3] und Eggenweiler *et al.* [4] beschrieben. Aus dem Zustandsdiagramm (Abb. 1) und dem Zustandsbarogramm (Abb. 2) wird ersichtlich, dass sowohl eine Schmelzkristallisation (von BiSeCl ausgehend) als auch ein Kurzwegtransport mit BiCl₃ in der Gasphase zur Abscheidung von Kristallen der BiCl₃-

0932-0776 / 04 / 0700-0727 \$ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

^a Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden,

Mommsenstr. 13, D-01069 Dresden

	ΔH°_{298}	S°_{298}	$C_p = a + b \cdot T + c/T^2$			
	[kcal	[cal·mol ⁻¹	[cal·mol ^{−1} ·K	-1]	
	$\cdot \text{mol}^{-1}$]	$\cdot K^{-1}$]	а	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	Literatur
BiCl _{3(s)}	-95,9	42,3	19,83	13,990	0,000	[52-54]
BiCl ₃₍₁₎	-86, 8	48,7	34,3			[52]
BiCl _{3(g)}	-68,7	85,4	19,85	0,000	0,740	<i>H</i> *, <i>S</i> , <i>C</i> _p [53]
BiBr _{3(s)(RT)}	-66,0	46,7	20,09	13,446	0,000	[52-54]
BiBr _{3(s)(HT)}	-64, 6	50,0	21,0			[52]
BiBr _{3(l)}	-62,3	53,2	34,5			[52]
BiBr _{3(g)}	-37,5	91,9	19,91	-0,036	-0,437	[52-54]
BiI _{3(s)}	-36,0	53,7	9,55	26,300	0,710	H, S [29], C _p [56, 57]
BiI ₃₍₁₎	-30,5	58,8	36,0			[52]
BiI _{3(g)}	-3,9	97,6	19,88	-0,008	-0,229	<i>H</i> [54], <i>S</i> [55], <i>C</i> _p [54]
$Bi_2S_{3(s)}$	-48,2	47,9	7,36	6,620		[52, 54]
$Bi_2S_{3(1)}$	-39,1	48,8	45,0			[52]
$Bi_2Se_{3(s)}$	-33,5	57,3	28,33	4,600		[52, 54]
$Bi_2Se_{3(1)}$	-22,2	61,3	44,9			[52]
$Bi_2Te_{3(s)}$	-18,8	62,4	25,81	13,200		[52, 54]
Bi ₂ Te ₃₍₁₎	6,1	88,2	39,9			[52]
BiSCl _(s)	-49,8	30,3	15,73	6,87		[1]
Bi ₄ S ₅ Cl _{2(s)}	-144, 4	114,4	58,2	20,36		[1]
$Bi_{19}S_{27}Cl_{3(s)}$	-520,0	493,0	-	-		[1]
BiSBr _(s)	-40, 2	33,0	15,82	6,69	73,03	[1]
$Bi_{19}S_{27}Br_{3(s)}$	-493, 6	502,0	266,3			[1]
BiSI _(s)	-28,9	34,5	12,3	10,97	0,24	[1]
$Bi_{19}S_{27}I_{3(s)}$	-464,0	506,5	255,8	85,9	0,71	[1]
BiSeCl _(s)	-43,5	32,9	16,1	6,2		
Bi ₈ Se ₉ Cl _{6(s)}	-291,6	262,6	124,7	41,78		
BiSeBr _(s)	-34,2	36,0	16,14	6,02		
$Bi_3Se_4Br_{(s)}$	-68, 1	93,3	44,47	10,62		
BiSeI _(s)	-23,9	39,0	12,6	10,3	0,24	
BiTeCl _(s)	-38,5	33,4	15,2	9,06		
BiTeBr _(s)	-30, 3	36,3	15,3	8,88		
BiTeI _(s)	-20,0	38,7	11,79	13,2	0,24	

Tab. 1. Für die Berechnungen verwendete und empfohlene Werte der binären Verbindungen Bi $X_{3(s,1,g)}$ und Bi $_2Ch_{3(s,1)}$ und empfohlene thermodynamische Daten der ternären Bismutchalkogenidhalogenide Bi $_xCh_yX_z$ (*Ch* = S, Se, Te; *X* = Cl, Br, I).

* berechnet durch Subtraktion der Differenz $\Delta H^{\circ}_{298}(\text{BiCl}_{3(g)}) - \Delta H^{\circ}_{298}(\text{BiCl}_{3(s)})$ aus [53] von $\Delta H_{298}(\text{BiCl}_{3(s)})$ aus [54].



Abb. 1. Zustandsdiagramm des Systems $Bi_2Se_3/BiCl_3$ nach [2]. Schmelzpunkte: $S_1(BiCl_3)$, $S_2(Bi_2Se_3)$; Peritektika: $P_1(BiSeCl)$, $P_2(Bi_8Se_9Cl_6)$; Eutektikum: $E(BiCl_3-BiSeCl)$.

reichen Phasengrenzzusammensetzung führen muss und das durch Kristallisation erhaltene Material da-



Abb. 2. Zustandsbarogramm des Systems $Bi_2Se_3/BiCl_3$ nach [2]. 1-BiCl_3, 2-BiSeCl, 3-Bi_8Se_9Cl_6, 4-Bi_2Se_3, 5-97,5 Mol.-% Bi_2Se_3 ; $S_1(BiCl_3)$, $S_2(Bi_2Se_3)$; $P_1(BiSeCl)$, $P_2(Bi_8Se_9Cl_6)$; $E(BiCl_3-BiSeCl)$ (vgl. Abb. 1).

mit strukturanalytisch als $Bi_{11}Se_{12}Cl_9$ gefunden wird [3, 4]. Die einkristalline Darstellung der BiCl₃- armen

Tab. 2. Vergleich der nach unterschiedlichen Herleitungen bzw. aus der Literatur erhaltenen Bildungsenthalpien und Standardentropien der Bismutchalkogenidhalogenide.

	$\Delta H^{\circ}_{\rm B}$ 298	S°_{298}	
Verbindung	[kcal·mol ⁻¹]	$[cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$	Referenz
BiSCl(s)	$-49,8\pm1,6$	$30,3 \pm 1,8$	[1]
(5)	$-49,2\pm 1,7$	$24,0\pm 2,3$	[59]
		$30, 1 \pm 2$	NK
$Bi_4S_5Cl_{2(s)}$	$-144,4\pm 3,0$	$114,0\pm 5,0$	[1]
(*)	$-142,3\pm 4,3$	$101,9 \pm 6,4$	[59]
		$108,0 \pm 5$	NK
Bi19S27Cl3(s)	$-520\pm10^*$	$493,0 \pm 10^{*}$	Wichtung
- (-)		$473,5 \pm 15$	NK
BiSBr(s)	$-40,2 \pm 1,4$	$32,0\pm 3$	[1]
~ /		$33,0 \pm 2*$	Wichtung
		$31,5 \pm 2,6$	NK
$Bi_{19}S_{27}Br_{3(s)}$	$-493, 6 \pm 7$	$499,8 \pm 17$	[1]
		$502,0 \pm 10^{*}$	Wichtung
		$477,8 \pm 15$	NK
BiSI(s)	$-27,8 \pm 1,4$	$36, 1 \pm 2, 5$	[1]
		$33,8\pm2$	NK
Bi19S27I3(s)	$-464, 4 \pm 15$	$502,7\pm5$	[1]
	$-464,0 \pm 15*$	$506,5\pm5^*$	Wichtung
		$484,8 \pm 15$	NK
BiSeCl _(s)	$-43,4\pm 1,5*$	$34,7\pm 2,2*$	[2]
		$33,2\pm 2$	NK
	-43,5	32,9	Opt.
Bi ₈ Se ₉ Cl _{6(s)}	$-292,7 \pm 6*$	$269,7\pm6^*$	
		$256,5\pm 6$	NK
	-291,6	262,6	Opt.
BiSeBr _(s)	$-34,2\pm1,3*$	$36,0\pm 2*$	([7])
		$34,7\pm2$	NK
Bi ₃ Se ₄ Br _(s)	-34 , 2	36,0	Opt.
	$-67, 6\pm 2, 2$	$93,8 \pm 4,8$	([7])
		$92,0\pm 5$	NK
	-68 , 1	93,3	Opt.
BiSeI _(s)	$-23,4\pm1,9*$	$38,7\pm 3,5*$	
	•••	$37,0\pm 2$	NK
	-23,9	39,0	Opt.
	$-27,2\pm 2,4$	$33,4\pm 2,5$	[16, 17]
BileCl _(s)	$-39,5\pm1,6^*$	$34,4\pm 2,7*$	[23]
	20 -	$34,9\pm 2$	NK
D'T D	-38,5	33,4	Opt.
BileBr(s)	$-30,4\pm1,4^{*}$	$36,2\pm 2,9*$	[28]
	20.2	$36,4\pm 2$	NK
D:T-1	-30,3	30 , 3	Opt.
Bilel(s)	$-20, 1 \pm 2, 8$	$41, 1 \pm 3, 7$	[55]
	20.0	$38,7\pm2$	NK
	-20,0	38,7	Opt.

NK: Berechnung der Standardentropien nach der Neumann-*Kopp*schen Regel $\Delta S^{\circ}_{R,298} = 0 \pm 2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; Opt.: Optimierung der Daten durch Modellierung der quasibinären Zustandsdiagramme im Programm Chemsage [5a]; * Herleitung der Daten in dieser Arbeit. Empfohlene Werte fett.

Phase mit der Zusammensetzung Bi8Se9Cl6 ist bislang nicht gelungen.

Das Zustandsbarogramm (Abb. 2) bildet die Koexistenzdrücke der Phasen und der Dreiphasenlinien



Abb. 3. Modelliertes Zustandsdiagramm des Systems Bi2Se3/BiCl3 [6].

eindeutig ab und korrespondiert mit dem Phasendiagramm (Abb. 1). Aus beiden Darstellungen folgt, dass auf dem Schnitt im thermodynamischen Gleichgewicht keine weiteren Phasen existieren. Die Zersetzungsdruckfunktionen von BiSeCl und Bi8Se9Cl6 zeigen jedoch einen gemeinsamen Schnittpunkt der Geraden bei 350 ± 50 K. Diese Charakteristik entspricht einer eutektoiden Phasenbildung von Bi8Se9Cl6 oberhalb von Raumtemperatur.

Nach den Mechanismen für den thermischen Abbau der Verbindungen

$$1/2Bi_8Se_9Cl_{6(s)} \rightleftharpoons 3/2Bi_2Se_{3(s)} + BiCl_{3(g)}$$
 (23)

und

$$BiSeCl_{(s)} \rightleftharpoons Bi_8Se_9Cl_{6(s)} + BiCl_{3(g)}$$
 (24)

wurden aus den Gesamtzersetzungsdruckfunktionen die in Tab. 2 angegebenen Standarddaten der beiden Phasen (bei Standardenthalpie 2. Wert für jeweilige Verbindung) hergeleitet [2]. Die Daten sind mit den Tab. 1 angegebenen und akzeptierten Werten berechnet.

$$\Delta H^{\circ}_{B}(\text{Bi}_{8}\text{Se}_{9}\text{Cl}_{6(s),298}) = -292, 7 \pm 6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$S^{\circ}(\text{Bi}_8\text{Se}_9\text{Cl}_{6(s),298}) = 269,7 \pm 6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$
$$\Delta H^{\circ}_{B}(\text{Bi}\text{Se}\text{Cl}_{(s),298}) = -43,4 \pm 1,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$S^{\circ}(BiSeCl_{(s),298}) = 34,7 \pm 2,2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Nach der Neumann-Koppschen Regel (NK) erhält man mit den Werten der binären Phasen (Tab. 1) und einer Reaktionsentropie $\Delta S^{\circ}_{R,298} = 0 \pm 2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ für die formalen Gleichgewichtsreaktionen:

$$3\operatorname{Bi}_2\operatorname{Se}_{3(s)} + 2\operatorname{Bi}\operatorname{Cl}_{3(s)} \rightleftharpoons \operatorname{Bi}_8\operatorname{Se}_9\operatorname{Cl}_{6(s)}$$
 (25)

$$1/3$$
Bi₂Se_{3(s)} + $1/3$ BiCl_{3(s)} \Leftrightarrow BiSeCl_(s) (26)

die Standardentropien der ternären Verbindungen:

$$S^{\circ}(\text{Bi}_8\text{Se}_9\text{Cl}_{6(s),298}) = 256, 5 \pm 6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S^{\circ}(\text{BiSeCl}_{(s),298}) = 33,2 \pm 2,6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Das binäre Phasendiagramm Bi₂Se₃/BiCl₃ ist mit den experimentell erhaltenen Daten der ternären Verbindungen im Programm CHEMSAGE [5a] berechnet worden (Abb. 3). Die aus den thermischen Analysen und den Druckmessungen abgeleiteten charakteristischen Punkte werden dabei korrekt wiedergegeben [6]. Die Berechnung erfolgte unter der Annahme einer diskreten Phase Bi₈Se₉Cl₆; deren Bildung erfolgt danach bei 70 °C eutektoid aus Bi₂Se₃ und BiSeCl. Das Eutektikum BiSeCl-BiCl₃ wurde bei 220 °C und 93 Mol.-% BiCl₃, die Peritektika P₁(BiSeCl) bei 395 °C und P₂(Bi₈Se₉Cl₆) bei 540 °C berechnet. Die im Verlauf der Optimierung erhaltenen thermodynamischen Daten:

$$\begin{split} &\Delta H^{\circ}{}_{B}(\text{Bi}_{8}\text{Se}_{9}\text{Cl}_{6(s),298}) = -291,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ &S^{\circ}(\text{Bi}_{8}\text{Se}_{9}\text{Cl}_{6(s),298}) = 262,6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \\ &\Delta H^{\circ}{}_{B}(\text{Bi}\text{Se}\text{Cl}_{(s),298}) = -43,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ &S^{\circ}(\text{Bi}\text{Se}\text{Cl}_{(s),298}) = 32,9 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{split}$$

liegen jeweils innerhalb der Fehlerbereiche der experimentellen Ergebnisse sowie der Ableitungen gemäß der *Neumann-Koppschen* Regel. Sie werden gemeinsam mit den tabellierten Standardwerten der binären Verbindungen $Bi_2Se_{3(s,1)}$ und $BiCl_{3(s,1)}$ als konsistenter Datensatz für weiterführende Berechnungen empfohlen (Tab. 1).

Die auf der Grundlage der optimierten Daten der festen Phasen mit dem Programm TRAGMIN [5b] berechnete, komplexe Gasphasenzusammensetzung über den Gleichgewichtsbodenkörpern BiSeCl/Bi₈Se₉Cl₆ und Bi₈Se₉Cl₆/Bi₂Se₃ (Abb. 4) zeigt, dass die Gasphase aus einer dominierenden Gasphasenspezies BiCl_{3(g)} besteht und die weiteren Spezies BiCl_(g), Se_{2(g)} usw. keinen wesentlichen Beitrag zum Gesamtdruck leisten. Die Partialdrücke dieser Spezies erreichen mit $p(i) \ge$



Abb. 4. Komplexe Gasphasenzusammensetzungen über den Gleichgewichtsbodenkörpern $BiSeCl/Bi_8Se_9Cl_6$ und $Bi_8Se_9Cl_6/Bi_2Se_3$.

 10^{-5} atm die untere Grenze der Drücke, die für einen chemischen Transport der Phasen benötigt werden.

2.2. Das System Bi₂Se₃/BiBr₃

Auf dem quasibinären Schnitt Bi₂Se₃/BiBr₃ sind zwei ternäre Phasen Bi₃Se₄Br und BiSeBr im thermodynamischen Gleichgewicht existent. Deren thermisches Verhalten wurde von Vorobeva *et al.* [7] durch Gesamtdruckmessungen und Thermische Analysen bestimmt. Die Synthese und Struktur von BiSeBr wurde erstmals von Dönges [8] beschrieben, Nitsche und Merz [9] gelang die einkristalline Darstellung von BiSeBr aus der Schmelze, während Horak *et al.* [10] BiSeBr-Einkristalle aus der Gasphase abschieden. Den Mechanismus der thermischen Zersetzung von BiSeBr haben Kulieva und Kuliev [11] zunächst unter der Annahme der Existenz nur einer ternären Phase auf dem binären Schnitt mit dem Gleichgewicht:

$$3 \operatorname{BiSeBr}_{(s)} \rightleftharpoons \operatorname{Bi}_2 \operatorname{Se}_{3(s)} + \operatorname{BiBr}_{3(g)}$$
 (27)

beschrieben. Der von ihnen gefundene Druckabfall und bei weiterer Temperaturerhöhung folgende Wiederanstieg ist nicht, wie sie annehmen, mit einer Reaktion des $BiBr_{3(g)}$ mit $Bi_2Se_{3(s)}$ unter Bildung von $BiBr_{(g)}$ und $Se_{(g)}$ in der Gasphase, sondern mit der Existenz einer weiteren festen Phase Bi_3Se_4Br , wie von Vorobeva *et al.* [7] beschrieben, verbunden. Die Struktur dieser Verbindung wurde von Petasch *et al.* vor kurzem veröffentlicht [12].

Die Synthese von phasenreinem BiSeBr gelingt über die Festkörperreaktion stöchiometrischer Gemenge Bi₂Se₃/BiBr₃ bei 300 bis 400 °C und die von Bi₃Se₄Br bei 400 bis 500 °C nach einigen Tagen im geschlossenen Rohr. Einkristalle erhält man aus



Abb. 5. Zustandsdiagramm des Systems Bi₂Se₃/BiBr₃ nach Vorobeva *et al.* [7].

der Schmelze unter Berücksichtigung des Zustandsdiagrammes (Abb. 5) und durch Kurzwegtransport unter Beachtung des Zustandsbarogrammes (Abb. 6). Aus beiden Diagrammen folgt, dass BiSeBr bei 510 °C und Bi3Se4Br bei 570 °C peritektisch schmelzen und BiSeBr mit BiBr3 ein Eutektikum bildet, das bei etwa 96 Mol.-% BiBr3 und 215 °C liegt. Das im Zustandsdiagramm (Abb. 5) von Vorobeva et al. [7] angegebene Gebiet einer festen Lösung von BiBr₃ in Bi₂Se₃ kann auch mit der Existenz einer weiteren ternären Phase interpretiert werden. In Analogie zum Verhalten im System Bi₂S₃/BiCl₃ und der Existenz von Bi₁₉S₂₇Cl₃, vergl. [1], könnte eine Verbindung Bi19Se27Br3 oberhalb 530 °C eutektoid aus Bi₃Se₄Br und Bi₂Se₃ gebildet werden und sich bei 600 °C wieder peritektisch in Bi₂Se₃ und Schmelze zersetzen.

In Auswertung der Gesamtzersetzungsdruckmessungen von Vorobeva *et al.* [7] für den thermischen Abbau nach

$$4\operatorname{BiSeBr}_{(s)} \leftrightarrows \operatorname{Bi}_{3}\operatorname{Se}_{4}\operatorname{Br}_{(s)} + \operatorname{BiBr}_{3(g)}$$
(28)

und

$$3\operatorname{Bi}_3\operatorname{Se}_4\operatorname{Br}_{(s)} \rightleftharpoons 4\operatorname{Bi}_2\operatorname{Se}_{3(s)} + \operatorname{Bi}_{3(g)}$$
(29)

können die Funktionen berechnet werden:

$$\lg\left(\frac{p}{atm}\right) = (8,0\pm0,2) - \frac{6300\pm100}{T}$$
(30)

und

$$\lg\left(\frac{p}{\mathrm{atm}}\right) = (7, 2 \pm 0, 2) - \frac{6200 \pm 200}{T}.$$
 (31)

Für die Zersetzung der ternären Verbindungen folgt

$$\Delta H^{\circ}_{Z}(\text{BiSeBr}_{(s),700}) = 28,8 \pm 0,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\circ}_{Z}(\operatorname{BiSeBr}_{(s),700}) = 36, 1 \pm 1 \operatorname{cal} \cdot \operatorname{mol}^{-1} \cdot \operatorname{K}^{-1}$$

sowie

$$\Delta H^{\circ}_{Z}(\text{Bi}_{3}\text{Se}_{4}\text{Br}_{(s),700}) = 28,4 \pm 1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S^{\circ}_{Z}(\text{Bi}_{3}\text{Se}_{4}\text{Br}_{(s),700}) = 33,0 \pm 1 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Die in [7] angegebenen Werte für die Zersetzungsentropien und Standardentropien wurden aus den Druckangaben in Pascal berechnet und fallen als Zersetzungsentropien entsprechend zu hoch und als Standardentropien um den entsprechenden Betrag zu niedrig aus.

Aus den berechneten Werten folgen mit den Molwärmefunktionen für BiSeBr und Bi₃Se₄Br (Tab. 1) und den angegebenen Daten der binären Randphasen (Tab. 1) die Bildungsenthalpien und Standardentropien:

$$\Delta H^{\circ}_{B}(BiSeBr_{(s),298}) = -34, 2 \pm 1, 3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

S°(BiSeBr_{(s),298}) = 36, 0 ± 2, 7 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}

sowie

$$\Delta H^{\circ}{}_{\rm B}({\rm Bi}_{3}{\rm Se}_{4}{\rm Br}_{({\rm s}),298}) = -67, 6 \pm 2, 2 \, \rm kcal \cdot mol^{-1},$$

$$S^{\circ}(\text{Bi}_{3}\text{Se}_{4}\text{Br}_{(s),298}) = 93,8 \pm 4,8 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Mit den in Tab. 1 akzeptierten Werten sind über die formalen Festkörperreaktionen:

$$\frac{4}{3}Bi_2Se_{3(s)} + \frac{1}{3}BiBr_{3(s)} \Longrightarrow Bi_3Se_4Br_{(s)}$$
 (32)

$$1/3\operatorname{Bi}_2\operatorname{Se}_{3(s)} + 1/3\operatorname{Bi}_{3(s)} \Longrightarrow \operatorname{Bi}_{3(s)} \operatorname{EiseBr}_{(s)}$$
 (33)

die Entropiewerte nach Neumann-Kopp (NK)

$$S^{\circ}(\text{BiSeBr}_{(s),298}) = 34,7 \pm 2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$
$$S^{\circ}(\text{Bi}_{3}\text{Se}_{4}\text{Br}_{(s),298}) = 92,0 \pm 5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

zu berechnen, die mit den aus den Druckmessungen hergeleiteten sehr gut übereinstimmen.

Die freien Reaktionsenthalpien für die Festkörperreaktionen der Bildung aus den Nachbarphasen (berechnet aus obigen Werten)

$$\begin{split} &\text{Bi}_2\text{Se}_{3(s)} + \text{Bi}\text{SeBr}_{(s)} \leftrightarrows \text{Bi}_3\text{Se}_4\text{Br}_{(s)}, \\ &\Delta G^\circ_{\text{R},298} = -0,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ &1/4\text{Bi}_3\text{Se}_4\text{Br}_{(s)} + 1/4\text{Bi}\text{Br}_{3(s)} \leftrightarrows \text{Bi}\text{SeBr}_{(s)} \end{split}$$



Abb. 6. Zustandsbarogramm des Systems Bi₂Se₃/BiBr₃ nach Vorobeva *et al.* [7].



Abb. 7. Komplexe Gasphasenzusammensetzungen über den Gleichgewichtsbodenkörpern $BiSeBr/Bi_3Se_4Br$ und Bi_3Se_4Br/Bi_2Se_3 [41].

$$\Delta G^{\circ}_{R 298} = -8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

besagen, dass beide Phasen bei Raumtemperatur thermodynamisch stabil sind. Das durch Modellierung mit dem Programm CHEMSAGE [5a] aus den thermodynamischen Daten der binären und ternären Phasen berechnete Zustandsdiagramm entspricht dem experimentell bestimmten (Abb. 5) ohne Einschränkungen [6]. Die im Verlauf der Optimierung erhaltenen thermodynamischen Daten:

 $\Delta H^{\circ}{}_{B}(BiSeBr_{(s),298}) = -34, 2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$ $S^{\circ}(BiSeBr_{(s),298}) = 36, 0 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$ $\Delta H^{\circ}{}_{B}(Bi_{3}Se_{4}Br_{(s),298}) = -68, 1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$ $S^{\circ}(Bi_{3}Se_{4}Br_{(s),298}) = 93, 3 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

liegen jeweils innerhalb der Fehlerbereiche der experimentellen Ergebnisse sowie der Ableitungen gemäß der *Neumann-Kopp*schen Regel. Sie werden gemeinsam mit den tabellierten Standardwerten der binären Verbindungen $Bi_2Se_{3(s,1)}$ und $BiBr_{3(s,1)}$ als konsistenter Datensatz für weiterführende Berechnungen empfohlen (Tab. 1).

Die in Abb. 7 dargestellte komplexe Gasphasenzusammensetzung über den Gleichgewichtsbodenkörpern BiSeBr/Bi₃Se₄Br und Bi₃Se₄Br/Bi₂Se₃ zeigt, dass neben der dominierenden Gasphasenspezies BiBr_{3(g)} sowohl Bismutmonobromid BiBr_(g) und Selendibromid SeBr_{2(g)} als auch dimeres Selen Se_{2(g)} transportwirksame Partialdrücke $p(i) \ge 10^{-5}$ atm erreichen. Die anderen in die Rechnung einbezogenen Gasphasenspezies der Komponenten Bi, Se und Br spielen eine untergeordnete Rolle im Gesamtsystem.

2.3. Das System Bi₂Se₃/BiI₃

Aus eigenen Untersuchungen zum Zustandsdiagramm und Zustandsbarogramm des Systems Bi₂Se₃/BiI₃ geht hervor, dass nur eine Phase BiSeI im thermodynamischen Gleichgewicht existiert [13]. In der Literatur gibt es widersprüchliche Aussagen zum Phasenbestand [14-17]. Turjanica et al. [14] und Belotskii et al. [15] beschreiben die Existenz zweier Phasen: Bi₁₉Se₂₇I₃ und BiSeI, während nach Dolgikh et al. [16,17] nur BiSeI auf dem Schnitt existiert. Entsprechend unterschiedlich sind die Angaben zum Zustandsdiagramm; nach Belotskii et al. [15] und Turjanica et al. [14] schmilzt BiSeI kongruent bei 535 bzw. 540 °C, nach Dolgikh et al. [16,17] schmilzt BiSeI peritektisch bei 532 °C. Bei Kenntnis dieser Angaben wurde von Petasch et al. [13] das in Abb. 8 dargestellte Zustandsdiagramm aus DTA-Messungen



Abb. 8. Zustandsdiagramm des Systems Bi₂Se₃/BiI₃ nach Petasch *et al.* [13]. Schmelzpunkte: S₁(BiI₃), S₂(Bi₂Se₃); Peritektikum: P(BiSeI); Eutektikum: E(BiI₃-BiSeI).



Abb. 9. Zustandsbarogramm des Systems Bi_2Se_3/BiI_3 nach Petasch *et al.* [13]. 1-BiI_3, 2-BiSeI, 3-Bi_2Se_3, 5-8: 48,5; 65,8; 86,8; 93,1 Mol.-% Bi_2Se_3 ; $S_1(BiI_3)$, $S_2(Bi_2Se_3)$; P(BiSeI); E(BiI_3-BiSeI) (vgl. Abb. 8).

und Gesamtdruckmessungen aufgestellt. Danach schmilzt BiSeI bei 545 °C peritektisch, die peritektische Zusammensetzung liegt bei 50 Mol.-% BiI₃. BiSeI bildet mit BiI₃ ein Eutektikum bei 400 °C und etwa 95 Mol.-% BiI₃. Hinweise auf die Existenz einer weiteren ternären Phase auf dem Schnitt wurden nicht gefunden. Auch das Zustandsbarogramm (Abb. 9) gibt keine Belege für die Existenz von Bi₁₉Se₂₇I₃ (90 Mol.-% Bi₂Se₃); die Gesamtdrücke über Gemengen von Bi₂Se₃ und BiI₃ mit Anteilen von mehr als 90 Mol.-% Bi₂Se₃ verlaufen stets entlang der Gesamtdruckzersetzungsfunktion von BiSeI. Die Schmelzpunkte von BiI₃ und Bi₂Se₃, das Peritektikum und Eutektikum sowie die Dreiphasenlinien werden durch die Druckmessungen gut beschrieben.

Die Darstellung der ternären Verbindung BiSeI erfolgt in Festkörperreaktion aus stöchiometrischen Gemengen Bi₂Se₃ und BiI₃ bei 350 bis 400 °C in wenigen Tagen im geschlossenen Rohr. Die Gewinnung von BiSeI-Einkristallen gelingt sowohl aus der Schmelze [9, 18], vergl. Abb. 8, als auch durch Kurzwegtransport [19–22] unter Beachtung des Zustandsbarogrammes (Abb. 9).

Die Auswertung der Gesamtdruckfunktion für die thermische Zersetzung von BiSeI nach Gl. (34):

$$3 \operatorname{BiSeI}_{(s)} \rightleftharpoons \operatorname{Bi}_2 \operatorname{Se}_{3(s)} + \operatorname{BiI}_{3(g)}$$
(34)

mit

$$lg\left(\frac{p}{atm}\right) = (7,82\pm0,33) - \frac{6820\pm220}{T} \quad (35)$$



Abb. 10. Komplexe Gasphasenzusammensetzung über dem Gleichgewichtsbodenkörper BiSeI/BiI₃ [41].

liefert über

$$\Delta H^{\circ}_{Z}(\text{BiSeI}_{(s),750}) = 31,2 \pm 1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S^{\circ}_{Z}(\text{BiSeI}_{(s),750}) = 35,8 \pm 1,5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

unter Zuhilfenahme der Molwärmefunktion $C_p(\text{BiSeI}_{(s)})$ und mit den Daten der binären Randphasen (Tab. 1) die Bildungsenthalpie

$$\Delta H^{\circ}_{B}(\text{BiSeI}_{(s),298}) = -23.4 \pm 1.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

und die Standardentropie

$$S^{\circ}(\text{BiSeI}_{(s),298}) = 38,7 \pm 3,5 \text{ cal} \cdot \text{mol} - 1 \cdot \text{K}^{-1}.$$

Mit den akzeptierten Werten der binären Verbindungen (Tab. 1) erhält man für die Standardentropie nach *Neuman-Kopp (NK)*:

$$S^{\circ}(\text{BiSeI}_{(s) 298}) = 37,0 \pm 2,7 \text{ cal} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

Dolgikh *et al.* [16, 17] haben für die Bildungsenthalpie $-27,2\pm2,4$ kcal·mol⁻¹ und die Standardentropie $33,4\pm2,5$ cal·mol⁻¹· K^{-1} angegeben.

Das mit dem Programm CHEMSAGE [5a] aus den thermodynamischen Daten der binären und ternären Phasen berechnete Zustandsdiagramm des Systems Bi₂Se₃/BiI₃ entspricht dem experimentell ermittelten (Abb. 8) ohne Einschränkungen [6]. Die im Verlauf der Optimierung erhaltenen thermodynamischen Daten:

$$\Delta H^{\circ}{}_{\mathbf{B}}(\mathbf{BiSeI}_{(s),298}) = -23,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$S^{\circ}(\mathbf{BiSeI}_{(s),298}) = 39,0 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

liegen innerhalb der Fehlerbereiche der experimentellen Ergebnisse sowie der Ableitung gemäß der *Neumann-Koppschen* Regel. Sie werden gemeinsam mit den tabellierten Standardwerten der binären Verbindungen $Bi_2Se_{3(s,1)}$ und $BiI_{3(s,1)}$ als konsistenter Datensatz für weiterführende Berechnungen empfohlen (Tab. 1).

Die komplexe Gasphasenzusammensetzung über BiSeI/Bi₂Se₃-Bodenkörpern (Abb. 10) zeigt, dass die Partialdrücke p(i) von Bismutmonoiodid BiI_(g) und dimerem Iod I_{2(g)} bei der peritektischen Temperatur etwa 10 Torr betragen, während die Drücke $p(Se_2)$ und $p(i) \ge 10^{-5}$ atm die Grenze der Transportwirksamkeit erreichen. In der Bilanz des Gesamtdruckes spielen letztere aber keine Rolle und können somit bei der Herleitung der thermodynamischen Daten für BiSeI vernachlässigt werden.

3. Bismuttelluridhalogenide

3.1. Das System Bi₂Te₃/BiCl₃

In Übereinstimmung der Autoren Petasch *et al.* [23], Protskaya [24] und Shevelkov *et al.* [25] existiert auf dem quasibinären Schnitt Bi₂Te₃/BiCl₃ nur eine ternäre Phase im thermodynamischen Gleichgewicht, die 1:1-Verbindung BiTeCl [23–25]. Die optimale Synthesetemperatur von BiTeCl durch Festkörperreaktion nach Gl. (38) liegt gemäß dem Phasendiagramm und dem Zustandsbarogramm im Bereich von 350 ℃. Kristalle der Verbindung können im Temperaturgefälle von 410 nach 390 ℃ durch Kurzwegtransport erhalten werden.

BiTeCl schmilzt nach eigenen Untersuchungen [23] peritektisch bei 425 °C (Abb. 11), die peritektische Li-



Abb. 11. Zustandsdiagramm des Systems Bi₂Te₃/BiCl₃ nach Petasch *et al.* [23]. Schmelzpunkte: S₁(BiCl₃), S₂(Bi₂Te₃); Peritektikum: P(BiTeCl); Eutektikum: E(BiCl₃-BiTeCl).



Abb. 12. Zustandsbarogramm des Systems $Bi_2Te_3/BiCl_3$ nach Petasch *et al.* [23]. 1-93,7 Mol.-% Bi_2Te_3 ; 2-89 Mol.-% Bi_2Te_3 ; 3-BiCl_3, 4-BiTeCl, 5-Bi_2Te_3; S_1(BiCl_3), S_2(Bi_2Te_3); P(BiTeCl); E(BiCl_3-BiTeCl) (vgl. Abb. 11).

nie erstreckt sich bis *ca.* 10 Mol.-% Bi₂Te₃. Daraus resultierend fällt die Liquiduslinie zu BiCl₃ hin steil ab. Das Eutektikum zwischen BiTeCl und BiCl₃ liegt nahe BiCl₃ (bei 1 bis 2 Mol.-% Bi₂Te₃ und 230 °C) und wurde extrapoliert. Ein schwacher endothermer Effekt wird bei 405 °C für Gemenge von Bi₂Te₃ und BiTeCl angegeben. Das thermische Signal ist in seiner Intensität unabhängig von der Zusammensetzung und wird geringen Anteilen Te und somit nicht dem quasibinären Schnitt zugeordnet. Das von *Protska-ya* [14] aufgestellte Phasendiagramm gibt das Peritektikum P(BiTeCl) bei 450 °C und das Eutektikum bei 225 °C an, der thermische Effekt für Gemenge von Bi₂Te₃ + BiTeCl wurde mit 410 °C ohne Erläuterung angegeben [14].

Das Zustandsbarogramm (Abb. 12) bestätigt und ergänzt das Zustandsdiagramm. Die Dreiphasenlinie E-P schneidet die Zersetzungsdruckgerade von BiTeCl bei der peritektischen Temperatur von 425 °C, der Gesamtdruck verläuft von diesem Punkt im steilen Bogen als Dreiphasenlinie P-S₂ auf den Schmelzpunkt S₂ von Bi₂Te₃ bei 585 °C zu. Die Druckverläufe über Bi₂Te₃₍₁₎ und BiCl₃₍₁₎, den Begrenzungslinien des Barogramms, stimmen mit anderen Angaben [26, 27] überein, vergl. auch [23]. Das Zustandsbarogramm belegt zudem, dass die thermische Zersetzung nach

$$3 \operatorname{BiTeCl}_{(s)} \rightleftharpoons \operatorname{Bi}_2 \operatorname{Te}_{3(s)} + \operatorname{BiCl}_{3(g)}$$
 (36)

erfolgt. Die Geradenfunktion ergibt sich zu

$$\lg\left(\frac{p}{atm}\right) = (8,66\pm0,33) - \frac{6320\pm220}{T}, \quad (37)$$



Abb. 13. Komplexe Gasphasenzusammensetzung über dem Gleichgewichtsbodenkörper BiTeCl/Bi₂Te₃ [41].

woraus die Daten der Zersetzungsfunktion folgen:

$$\Delta H^{\circ}_{\mathrm{Z}}(\mathrm{BiTeCl}_{(\mathrm{s}),630}) = 28,9 \pm 1 \,\mathrm{kcal} \cdot \mathrm{mol}^{-1},$$

$$S^{\circ}_{Z}(\text{BiTeCl}_{(s),630}) = 39,6 \pm 1,5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Mit den Standardwerten der binären Randphasen und der Molwärmefunktion $C_p(\text{BiTeCl}_{(s)})$ (Tab. 1) ergeben sich die Standardbildungsenthalpie und Standardentropie bei 298 K:

$$\Delta H^{\circ}_{B}(\text{BiTeCl}_{(s),298}) = -39,5 \pm 1,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$S^{\circ}(\text{BiTeCl}_{(s),298}) = 34,4 \pm 2,7 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Über die Festkörperreaktion (38)

$$1/3\operatorname{Bi}_2\operatorname{Te}_{3(s)} + 1/3\operatorname{Bi}\operatorname{Cl}_{3(s)} \leftrightarrows \operatorname{Bi}\operatorname{Te}\operatorname{Cl}_{(s)}$$
 (38)

folgt nach NK mit $\Delta S^{\circ}_{R.298} = 0 \pm 2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$S^{\circ}(\text{BiTeCl}_{(s),298}) = 34,9 \pm 2,2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Das binäre Phasendiagramm Bi₂Te₃/BiCl₃ ist mit den experimentell erhaltenen Daten der ternären Verbindung im Programm CHEMSAGE [5a] berechnet worden. Die aus den thermischen Analysen und den Druckmessungen abgeleiteten charakteristischen Punkte sind dabei korrekt zu berechnen [6]; das Eutektikum BiTeCl-BiCl₃ liegt gemäß der Berechnung bei 234 °C und 99 Mol.-% BiCl₃, das Peritektikum P(BiTeCl) bei 425 °C [6]. Die im Verlauf der Optimierung erhaltenen thermodynamischen Daten:

$$\Delta H^{\circ}{}_{\mathbf{B}}(\operatorname{BiTeCl}_{(s),298}) = -38,5 \operatorname{kcal} \cdot \operatorname{mol}^{-1}$$

$$S^{\circ}(BiTeCl_{(s),298}) = 33,4 \text{ cal} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1},$$

liegen innerhalb der Fehlerbereiche der experimentellen Ergebnisse sowie der Ableitung gemäß der *Neumann-Koppschen* Regel. Sie werden gemeinsam mit den tabellierten Standardwerten der binären Verbindungen Bi₂Te_{3(s,1)} und BiCl_{3(s,1)} als konsistenter Datensatz für weiterführende Berechnungen empfohlen (Tab. 1).

Die Berechnung der komplexen Gasphasenzusammensetzung über BiTeCl_(s)/Bi₂Te_{3(s)} (Abb. 13) weist nach, dass die Gasphase von BiCl_{3(g)} dominiert wird und daneben nur BiCl_(g) und TeCl_{2(g)} transportwirksame Partialdrücke $p(i) \ge 10^{-5}$ atm erreichen.

3.2. Das System Bi₂Te₃/BiBr₃

Das Zustandsdiagramm des quasibinären Systems $Bi_2Te_3/BiBr_3$ (Abb. 14) zeigt, dass auf dem Schnitt nur die Phase BiTeBr im thermodynamischen Gleichgewicht zu existieren vermag [28]. Die ternäre Phase wurde von Dönges [29] sowie von Shevelkov *et al.* [25] in ihrer Struktur beschrieben. Onopko *et al.* [30] berichten über einkristalline Abscheidungen von BiTeBr aus der Gasphase. Die thermische Zersetzung nach Gl. (39)

$$3 \operatorname{BiTeBr}_{(s)} \rightleftharpoons \operatorname{Bi}_2 \operatorname{Te}_{3(s)} + \operatorname{BiBr}_{3(g)}$$
 (39)

wurde bereits von Kulieva und Kuliev [31] beschrieben, die dafür als Zersetzungsenthalpie $\Delta H^{\circ}_{Z,T} = 35,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und als Zersetzungsentropie $\Delta S^{\circ}_{Z,T} = 45,4 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ angaben.

Die Verbindung schmilzt dystektisch bei 526 °C und bildet mit Bi₂Te₃ ein flaches Eutektikum E_2 nahe der 1:1-Zusammensetzung des Schnittes bei 520 °C und



Abb. 14. Zustandsdiagramm des Systems $Bi_2Te_3/BiBr_3$ nach Petasch *et al.* [28]. Schmelzpunkte: $S_1(BiBr_3)$, $S_2(BiTeBr)$, $S_3(Bi_2Te_3)$; Eutektika: $E_1(BiBr_3-BiTeBr)$, $E_2(BiTeBr-Bi_2Te_3)$.



Abb. 15. Zustandsbarogramm des Systems $Bi_2Te_3/BiBr_3$ nach Petasch *et al.* [28]. 1-81,4; 85,6 Mol.-% Bi_2Te_3 ; 2-92,8 Mol.-% Bi_2Te_3 ; 3-BiBr_3, 4-BiTeBr, 5-Bi_2Te_3; $S_1(BiBr_3)$, $S_2(BiTeBr)$, $S_3(Bi_2Te_3)$; $E_1(BiBr_3-BiTeBr)$, $E_2(BiTeBr-Bi_2Te_3)$ (vgl. Abb. 14).

mit BiBr₃ ein Eutektikum E₁ nahe BiBr₃ bei 217 °C. Ein schwaches endothermes Signal (vgl. [28]) scheint von Te-Spuren in den Proben herzurühren und dem Schnitt nicht zuzuordnen zu sein. Das Zustandsbarogramm (Abb. 15) belegt in Übereinstimmung mit dem Zustandsdiagramm die Existenz nur einer ternären Verbindung; der Schmelzpunkt der Phase BiTeBr kann aus den Druckmessungen nicht abgeleitet werden. Der Verlauf der Dreiphasenlinien E₁-S₂ und E₂-S₃ belegt die zwei eutektischen Teilbereiche des Schnittes. Die Gesamtdrücke über Bi₂Te₃₍₁₎ und BiBr₃₍₁₎ stimmen mit Literaturangaben gut überein [26, 32], vgl. [28].

Aus dem Zustandsbarogramm ist eine optimale Synthesetemperatur von etwa 400 °C für die äquimolare Umsetzung von Bi₂Te₃ mit BiBr₃ zu BiTeBr abzuleiten. Für den Transport bzw. Kurzwegtransport folgt ein Gradient von $T_2 = 450$ nach $T_1 = 400$ °C.

Aus dem Gesamtdruckverlauf für die thermische Zersetzung nach Gl. (40) erhält man nach [28] mit:

$$\lg\left(\frac{p}{\text{atm}}\right) = (8,74\pm0,33) - \frac{6990\pm220}{T} \quad (40)$$

1

die Werte für die mittlere Messtemperatur

$$\Delta H^{\circ}_{Z,700} = 32,0 \pm 1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$$
$$\Delta S^{\circ}_{Z,700} = 40,0 \pm 1,5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Aus diesen Werten findet man mit den Werten für $Bi_2Te_{3(s,1)}$ und $BiBr_{3(g)}$ sowie mit der Molwärmefunktion $C_p(BiTeBr_{(s)})$ (Tab. 1) die Standardwerte:

$$\Delta H^{\circ}_{B}(\text{BiTeBr}_{(s),298}) = -30.4 \pm 1.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$$



Abb. 16. Komplexe Gasphasenzusammensetzung über dem Gleichgewichtsbodenkörper BiTeBr/Bi₂Te₃/Te [41].

$$S^{\circ}(\text{BiTeBr}_{(s),298}) = 36, 2 \pm 2,9 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Über die formale Festkörperreaktion

$$\frac{1}{3}\operatorname{Bi}_{2}\operatorname{Te}_{3(s)} + \frac{1}{3}\operatorname{Bi}_{3(s)} \rightleftharpoons \operatorname{Bi}_{7(s)} = \operatorname{Bi}_{7(s)}$$
(41)

folgt nach *NK* mit $\Delta S^{\circ}_{R,298} = 0 \pm 2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ und mit den Werten in Tab. 1

$$S^{\circ}(\text{BiTeBr}_{(s),298}) = 36,4 \pm 2,7 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Das durch Modellierung mit dem Programm CHEMSAGE [5a] aus den thermodynamischen Daten der binären Verbindungen und der ternären Phase berechnete Zustandsdiagramm entspricht dem experimentell bestimmten ohne Einschränkungen [6]. Die im Verlauf der Optimierung erhaltenen thermodynamischen Daten:

$$\Delta H^{\circ}{}_{B}(BiTeBr_{(s),298}) = -30, 3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

S^{\circ}(BiTeBr_{(s),298}) = 36, 3 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},

liegen jeweils innerhalb der Fehlerbereiche der experimentellen Ergebnisse sowie der Ableitung gemäß der *Neumann-Kopp*schen Regel. Sie werden gemeinsam mit den tabellierten Standardwerten der binären Verbindungen $Bi_2Te_{3(s,1)}$ und $BiBr_{3(s,1)}$ als konsistenter Datensatz für weiterführende Berechnungen empfohlen (Tab. 1).

Die berechnete komplexe Gasphasenzusammensetzung über einem Bodenkörper BiTeBr/Bi₂Te₃ (Abb. 16) belegt die Dominanz der Gasphasenspezies BiBr_{3(g)}, die Spezies BiBr_(g) und Te_{2(g)} erreichen transportwirksame Partialdrücke $p(i) \ge 10^{-5}$. Dagegen ist der Partialdruck von TeBr_{2(g)} unbedeutend



Abb. 17. Zustandsdiagramm des Systems Bi₂Te₃/BiI₃ nach Valitova *et al.* [33].



Abb. 18. Zustandsdiagramm des Systems Bi_2Te_3/BiI_3 nach Valitova *et al.* [33].

und de facto unwirksam für Chemische Transportreaktionen.

3.3. Das System Bi₂Te₃/BiI₃

Das Zustandsdiagramm (Abb. 17) und das Zustandsbarogramm (Abb. 18) des Systems Bi₂Te₃/BiI₃ wurden von Valitova *et al.* [33] in Zusammenfassung der Ergebnisse von thermischen Analysen, Röntgenphasenanalysen und Gesamtdruckmessungen beschrieben. Bei ihren Untersuchungen ermittelten sie für die ternäre Verbindung BiTeI einen dystektischen Schmelzpunkt bei 555 °C, der auch schon von Horak und Rodot [34] gefunden wurde. Ein von Belotskij *et al.* [35] angegebener Schmelzpunkt von BiTeI bei 470 °C erwies sich dagegen als nicht zutreffend. Bei DTA-Messungen an Gemengen zwischen 35 und 85 Mol.-% Bi₂Te₃ fanden Valitova *et al.* [33] einen



Abb. 19. Komplexe Gasphasenzusammensetzung über dem Gleichgewichtsbodenkörper $BiTeI/Bi_2Te_3/Te$.

kleinen endothermen Effekt bei 470 °C, den sie einer Phasenumwandlung von BiTeI zuschrieben. In einem Zustandsdiagramm von Tomokiyo et al. [36] ist der dystektische Schmelzpunkt von BiTeI bei 560 °C angegeben. Nach ihren Untersuchungen liegt die exakte Zusammensetzung von BiTeI bei 49 Mol.-% Bi2Te3 (Maximum der Schmelztemperatur), und die Verbindung zeigt eine Phasenbreite bis 47 Mol.-% Bi2Te3 sowie eine Phasenumwandlung bei 470 °C. Auch Valitova et al. [33] nehmen eine Phasenbreite an. Anhand der Differenzthermoanalysen ist eine Phasenbreite $Bi_{(1\pm x/3)}TeI_{(1\pm x)}$ wegen der Konstanz des endothermen Signals bei 470 °C beidseitig von BiTeI (Abb. 17) allerdings nicht wahrscheinlich. In der Regel springt die Umwandlungstemperatur T_U bei Vorliegen einer Phasenbreite bis zu einigen 10 Grad von der oberen bis zur unteren Phasengrenzenzusammensetzung. Aus den Druckmessungen von Valitova et al. [33] gibt es ebenfalls keinen Hinweis auf eine Phasenbreite. Die thermischen Effekte, die im Zustandsdiagramm [33] angegeben sind, könnten der Tatsache geschuldet sein, dass mit der Ausbildung der Gasphase Tellur im Bodenkörper auftritt, wodurch ein dreiphasiger Bodenkörper BiTeI/Bi2Te3/Te vorliegt, der bei den DTA-Messungen zusätzliche Effekte, z.T. durch Ungleichgewichtszustände, bedingt.

Für die Synthese der Phase durch Festkörperreaktion im geschlossenen Rohr nach Gl. (44) ergibt sich eine optimale Temperatur von 450 °C; die einkristalline Abscheidung ist über Autotransport im Temperaturgefälle von $T_2 = 500$ bis 450 °C nach $T_1 = 450$ bis 400 °C möglich, vergl. Abb. 18 und Abb. 19.

Der Mechanismus der thermischen Zersetzung von $BiTeI_{(s)}$ ergibt sich aus Gesamtdruckmessungen und

massenspektroskopischen Untersuchungen [33]:

$$3\operatorname{BiTeI}_{(s)} \leftrightarrows \operatorname{Bi}_2\operatorname{Te}_{3(s)} + \operatorname{BiI}_{3(g)}$$
(42)

mit der Zersetzungsdruckfunktion:

$$\lg\left(\frac{p}{\text{atm}}\right) = (7,59\pm0,23) - \frac{6600\pm180}{T}.$$
 (43)

Das führt zu folgender Zersetzungsenthalpie und Zersetzungsentropie:

$$\Delta H^{\circ}_{Z,700} = 30, 2 \pm 0, 8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S^{\circ}_{Z,700} = 34, 7 \pm 1 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Man gewinnt daraus mit den in Tab. 1 akzeptierten Werten nach dem *Hess*'schen Satz die Werte bei 700 K:

$$\begin{aligned} H^{\circ}(BiTeI_{(s),700}) &= -10, 7 \pm 1, 3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ S^{\circ}(BiTeI_{(s),700}) &= 56, 5 \pm 11, 7 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

Mit der nach *NK* und den Werten in Tab. 1 gebildeten Molwärmefunktion $C_p(\text{BiTeI}_{(s)})$ ergeben sich die Bildungsenthalpie und Standardentropie für BiTeI bei 298 K zu:

$$\Delta H^{\circ}_{B}(\text{BiTeI}_{(s),298}) = -20,7 \pm 2,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$S^{\circ}(\text{BiTeI}_{(s),298}) = 41,1 \pm 3,7 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Über die formale Festkörperreaktion

$$\frac{1}{3}\operatorname{Bi}_{2}\operatorname{Te}_{3(s)} + \frac{1}{3}\operatorname{Bi}_{3(s)} \leftrightarrows \operatorname{Bi}_{2(s)}$$
(44)

erhält man mit $\Delta S^{\circ}_{R}(BiTeI_{298}) = 0 \pm 2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ und den Werten in Tab. 1 die Standardentropie

$$S^{\circ}(\text{BiTeI}_{(s),298}) = 38,7 \pm 2,7 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Das mit dem Programm CHEMSAGE [5a] aus den thermodynamischen Daten der binären Randphasen und der ternären Verbindung berechnete Zustandsdiagramm des Systems Bi₂Te₃/BiI₃ entspricht dem experimentell ermittelten ohne Einschränkungen [6]. Die im Verlauf der Optimierung erhaltenen thermodynamischen Daten:

$$\Delta H^{\circ}{}_{\mathbf{B}}(\mathbf{BiSeI}_{(\mathbf{s}),\mathbf{298}}) = -20,0 \ \mathbf{kcal} \cdot \mathbf{mol}^{-1},$$

$$S^{\circ}(\text{BiSeI}_{(s),298}) = 38,7 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

liegen innerhalb der Fehlerbereiche der experimentellen Ergebnisse sowie der Ableitung gemäß der *Neumann-Koppschen* Regel. Sie werden gemeinsam mit den tabellierten Standardwerten der binären Verbindungen $Bi_2Te_{3(s,1)}$ und $BiI_{3(s,1)}$ als konsistenter Datensatz für weiterführende Berechnungen empfohlen (Tab. 1).

Die komplexe Gasphasenzusammensetzung über einem Bodenkörper BiTeI/Bi₂Te₃ (Abb. 19) zeigt, dass der Partialdruck $p(BiI_{3(g)})$ dominierend ist, während die Drücke von Bismutmonoiodid BiI_(g) und dimerem Iod I_{2(g)} sowie $p(Te_2)$ und $p(i) = 10^{-5}$ atm im Bereich der Transportwirksamkeit liegen. In der Bilanz des Gesamtdruckes spielen letztere aber keine Rolle; sie können somit bei der Herleitung der thermodynamischen Daten für BiTeI entsprechend Gl. (42) vernachlässigt werden.

4. Strukturen der Bismutchalkogenidhalogenide

In Ergänzung zu den thermischen Eigenschaften der Bi_p Ch_qX_r -Phasen (mit Ch = S, Se, Te; X = Cl, Br, I) soll im Folgenden auch kurz auf ihre Kristallstrukturen und deren Bestimmung eingegangen werden. Die Synthese der kristallinen Phasen und von Einkristallen ist vorstehend beschrieben, so dass hier nur ein kurzer Hinweis erfolgen soll, wie und an welchem Material die Strukturen gelöst wurden. Wegen der häufig zu beobachtenden Strukturverwandtschaften zwischen Phasen analoger Zusammensetzung ordnen wir die Verbindungen hier – anders als in den vorangegangenen Kapiteln – primär nach ihrer Stöchiometrie, d. h., nach dem Verhältnis n:1, welches sich aus der Schreibweise (n · Bi₂ Ch_3):BiX₃ ergibt.

4.1. Phasen der Stöchiometrie 1:1

Die 9 Phasen der Zusammensetzung 1:1 zerfallen strukturchemisch gesehen in zwei Gruppen, die Sulfidund Selenidphasen und die Telluridphasen.

4.1.1. Sulfid- und Selenidphasen

Dönges untersuchte mittels Drehkristall-, Weissenberg- und Pulveraufnahmen 1950 als erster die Strukturen der sechs sulfidischen und selenidischen 1:1-Phasen [8]. Er bestimmte die Strukturen von fünf Vertretern und wies auf die Isotypie dieser Phasen untereinander und mit SbSBr und SbSI hin. Er erkannte auch, dass die sechste Verbindung (BiSeCl) zu einem anderen Strukturtyp gehört. Die Strukturanalyse dieser



BiTeCl



BiSeCl



BiTeBr



Bi11Se12Cl9



Bi₃Se₄Br



BiSeI

Abb. 20. Tafel, durch Chemische Transportreaktionen abgeschiedene Kristalle der Bismutchalkogenidhalogenide; Maßstab 3:1.

Phase wurde aber erst 1986 von Voutsas *et al.* durchgeführt [37]. Die Strukturen der anderen fünf Verbindungen wurden seit den Siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts auf der Grundlage einkristall-diffraktometrisch gewonnener Daten oder mittels Rietveld-Methode verfeinert (Tab. 3).

Alle sechs Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe *Pnma*, einige der sechs Strukturen wurden allerdings in der nicht-konventionell aufgestellten Raumgruppe *Pnam* beschrieben. Die in Tab. 3 angegebenen Gitterparameter und die unten verwendeten Flächen- und Richtungssymbole beziehen sich aber grundsätzlich auf die konventionelle Aufstellung (Raumgruppe *Pnma*). Die sechs Strukturen können als Packungen von eindimensional unendlichen Bi₂*Ch*₂*X*₂-,,Doppelbändern" [8] mit sechs

Verbdg.	$x: y^a$	RG ^b	RG ^c	Ζ	a [Ă]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	β [°]	Autor(en)	Jahr	Lit	Bemerk.
BiSCl	1:1	Pnam	Pnma	4	7.00	4.00	9.87		Dönges	1950	[8]	
		Pnma		4	7.751(2)	3.9955(5)	9.9920(5)		Voutsas, Rentzeperis	1980	[38]	
BiSBr	1:1	Pnam	Pnma	4	8.02	4.01	9.70		Dönges	1950	[8]	
		Pnam	Pnma	4	8.1666(9)	4.0492(6)	9.8532(9)		Voutsas, Rentzeperis	1984	[39]	
BiSI	1:1	Pnam	Pnma	4	8.46	4.14	10.15		Dönges	1950	[8]	
		Pnam	Pnma	4	8.519(5)	4.172(6)	10.177(8)		Haase-Wessel	1973	[40]	
BiSeCl ^{d,e}	1:1	[Pmmm]	[Pmmm]		[12.3]	[4.0]	[13.1]		Dönges	1950	[8]	
		Pnam		4	8.0787(8)	4.2182(4)	9.3046(6)		Voutsas et al.	1986	[37]	Pulver
		Pnma	Pnma	4	8.0755(3)	4.2160(2)	9.2967(2)		Petasch	1999	[41]	1 urver
BiSeBr	1:1	Pnam	Pnma	4	8.16	4.11	10.47		Dönges	1950	[8]	Pulver
		Pnma		4	8.2003(3)	4.1085(1)	10.4745(4)		Petasch	1999	[41]	1 urver
BiSeI	1:1	Pnam	Pnma	4	8.71	4.19	10.54		Dönges	1950	[8]	Pulver
		Pnma		4	8.6935(5)	4.2152(3)	10.5705(8)		Petasch	1999	[41]	1 urver
		Pnma		4	8.697(2)	4.221(1)	10.574(2)		Braun, DiSalvo	2000	[42]	
BiTeCl	1:1	$P6_3mc$		2	4.2426(1)		12.397(1)		Shevelkov et al.	1995	[25]	Pulver
BiTeBr	1:1	$P\bar{3}m1$		1	4.23		6.47		Dönges	1951	[29]	
		$P\bar{3}m1$		1	4.2662(1)		6.487(1)		Shevelkov et al.	1995	[25]	
BiTeI ^e	1:1	$[P\bar{3}m1]$		1	4.31		6.83		Dönges	1951	[29]	fragliche
		[P3]	P3m1	1	4.346(3)		6.835(4)		Tomokiyo et al.	1977	[36]	Te-Lage
		[P3]	P3m1	1	4.336		6.84		Keramidas et al.	1993	[43]	Pulver
		P3m1		1	4.3392(1)		6.854(1)		Shevelkov et al.	1995	[25]	
Bi11Se12Cl9	4/3:1	Cm	Am	2	12.073(2)	4.0844(6)	36.444(5)	91.16(1)	Trifonov et al.	1997	[3]	
		C2/m		8	24.182(2)	8.1656(4)	36.362(3)	91.21(1)	Eggenweiler et al.	1999	[4]	
Bi ₄ S ₅ Cl ₂	5/2:1	RĪ		15	19.804(5)		12.359(3)		Krämer	1979	[44]	
Bi ₃ Se ₄ Br	4:1	C2/m		4	20.539(1)	4.0626(2)	12.0259(7)	115.342(4)	Petasch	1999	[41]	Pulver
		C2/m		4	20.529(4)	4.0625(8)	12.024(2)	115.334(3)	Petasch et al.	2000	[12]	
Bi ₁₉ S ₂₇ Cl ₃	9:1	$P6_3^{f}$		2/3	15.403(3)		4.015(2)		Krämer	1974	[45]	Pulver
$Bi_{19}S_{27}Br_3$	9:1	$P6_3^{f}$		2/3	15.486(2)		4.018(1)		Krämer	1973	[46]	Pulver
		$P6_3^{f}$		2/3	15.545(3)		4.019(1)		Mariolacos	1976	[47]	
$Bi_{19}S_{27}I_3$	9:1	$P6_3^{\tilde{f}}$		2/3	15.637(5)		4.018(2)		Otto, Strunz	1968	[48]	Pulver?
		$P6_3^{f}$		2/3	15.63		4.02		Miehe, Kupcik	1971	[49]	Dulvar
		$P6_3^{\rm f}$		2/3	15.640(2)		4.029(2)		Krämer	1973	[46]	i uivei

Tab. 3. Kristallographische Daten von Bismutchalkogenidhalogeniden. Gruppen isotyper oder strukturverwandter Phasen stehen jeweils zwischen zwei Doppellinien.

^a Stöchiometrisches Verhältnis Bi₂Ch₃:BiX₃; ^b publizierte Raumgruppe; ^c Raumgruppe in alternativer Aufstellung, auf welche sich die hier angegebenen Gitterparameter beziehen, bzw. korrigierte Raumgruppe (P3m1); ^d nicht isotyp zu den anderen Phasen dieser Gruppe; ^e in Klammern gesetzte Daten sind (vermutlich) falsch; ^f oder $P6_3/m$).

(3Ch + 2X + X) oder siebenfacher (3Ch + 2X + 2X) Koordination der Bi-Atome aufgefasst werden. In einem solchen Doppelband bilden die Bi- und Ch-Atome eine Art "gefaltete Leiter" (Abb. 21a). Die Leiterachsen verlaufen parallel [010]. In der Packung alternieren jeweils zwei unterschiedlich orientierte Versionen der Leitern (bzw. Doppelbänder), die durch Gleitspiegelung an (001) ineinander übergehen (Abb. 21b, c). Die Struktur von BiSeCl unterscheidet sich trotz gleicher Raumgruppe und ähnlicher Gitterkonstanten deutlich von denen der fünf anderen. Hier erscheint eine der beiden Versionen der Leiter im Vergleich zu den entsprechenden Leitern in den anderen fünf Strukturen um etwa 160° gedreht (mit [010] als Drehachse; Abb. 21c).

4.2.1 Telluridphasen

Ganz anders als die bisher besprochenen Phasen kristallisieren die Verbindungen BiTeX. Ihre Strukturen gehören zur hexagonalen Kristallfamilie und bestehen aus BiTeX-Schichten trigonaler Symmetrie mit oktaedrischer Koordination (3Te + 3X) der Bi-Atome. Die BiTeX-Schichten enthalten eine Bismut-Schicht zwischen zwei Anionenschichten.

Dönges hatte 1951 mittels röntgenographischer Pulver- und Einkristallaufnahmen die Strukturen von BiTeBr und BiTeI untersucht und deren Verwandtschaft mit der PbI₂-Struktur postuliert, wobei er annahm, dass Te und X statistisch auf der Iod-Lage von PbI₂ verteilt seien. Dieses Modell (Raumgruppe $P\bar{3}m1$, *eine* BiTeX-Schicht pro Translation *c*) wurde 1995



Abb. 21. Blick aus Richtung [100] (oben) und [010] (Mitte) auf die Struktur von BiSCl; (unten) Blick aus Richtung [010] auf die Struktur von BiSeCl (Richtungssymbole auf die mit der RG Pnma kompatible Aufstellung bezogen). Die "gefalteten Leitern" sind jeweils grau unterlegt. Die Elementarzelle von BiSeCl wurde in der Bildebene um 11 Grad gedreht, so dass die zentralen Leitern in Abb. 21b und c gleich orientiert sind. In Abb. 21a sind die Chloratome der Übersichtlichkeit halber nur klein gezeichnet. Wie auch in den meisten folgenden Abbildungen sind weiter hinten liegende Atome blasser ausgeführt.

für BiTeBr von Shevelkov *et al.* [25] mittels einer Rietveld-Verfeinerung bestätigt.



Abb. 22. Struktur von BiTeI (oben) und BiTeCl (unten) [25]. Die Struktur von BiTeBr entspricht derjenigen von BiTeI, aber mit Te und Br statistisch auf den Anionenplätzen verteilt.

Für BiTeI fanden diese Autoren jedoch ein verwandtes geordnetes Modell in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Abb. 22a) mit einem Bi-Te-Abstand von 3.04 Å (s. u.). Zuvor schon (1977) hatten Tomikiyo *et al.* [36] aus Einkristall-Filmaufnahmen ein ebenfalls geordnetes, ähnliches Modell in der Raumgruppe *P*3 abgeleitet, welches 1993 von Keramidas *et al.* [43] anhand röntgendiffraktometrisch gewonnener Intensitätsdaten verfeinert wurde. Die Bi-Te-Abstände in diesem Modell (welches eigentlich ebenfalls zur Raumgruppe *P*3*m*1 gehört) sind aber mit 3.88 Å ungewöhnlich groß (man erwartet für die Bi-Te-Bindungslängen aufgrund der Unterschiede in den Valenzen von Bi-Teund Bi-*X*-Bindungen eine *Verkleinerung* gegenüber der 3.24 Å betragenden Bi/Te-Ionenradiensumme), die Te-I-Abstände ungewöhnlich klein, so dass die Richtigkeit des Modells bezweifelt werden muss.

Shevelkov *et al.* [25] bestimmten mittels Rietveld-Verfeinerung auch die Struktur von BiTeCl (RG $P6_{3}mc$) mit *zwei* gegeneinander um 60° verdrehten BiTeCl-Schichten pro Translation *c* (Abb. 22b). Sie beschrieben die Struktur als dichteste Packung der Anionen mit (hc)₂ – Schichtenfolge, in der Bi jede zweite Oktaederlücken-Schicht besetzt.

4.2. Phasen im mittleren Stöchiometriebereich (3/2:1 bis 4:1)

Die bekannten Phasen im mittleren Stöchiometriebereich sind alle von verschiedener Zusammensetzung. Isotypien sind hier daher ausgeschlossen.

4.2.1. Bi₈Se₉Cl₆ (3/2:1) / Bi₁₁Se₁₂Cl₉ (4/3:1)

Trifonov et al. [3] berichteten 1997 über die Kristallstruktur einer Verbindung Bi11Se12Cl9. Die Einkristalle für ihre Untersuchungen hatten sie durch Abkühlen einer Schmelze einer äquimolaren Mischung aus Bi2Se3 und BiCl3 von 527 °C auf 447 °C erhalten. Sie folgerten daraus (offenbar in Unkenntnis der oben erwähnten Strukturanalyse von BiSeCl durch Voutsas et al. [37]), dass die wahre Zusammensetzung der "1:1"-Verbindung "BiSeCl" Bi11Se12Cl9 sei. Ihr Strukturmodell für Bi₁₁Se₁₂Cl₉ (Raumgruppe Cm) beinhaltet drei Bi-Lagen mit den – nicht näher begründeten - nicht ganzzahligen Besetzungen 0,56, 0,57 und 0,86. Die (Bi, Se)-Substruktur wird als aus "Doppel-Zickzack-Ketten" (= "gefalteten Leitern") und komplexeren "polyedrischen" Konstrukten bestehend beschrieben.

Wie bereits erwähnt, stellt Bi11Se12Cl9 die obere Phasengrenzzusammensetzung von Bi₈Se₉Cl₆ dar. Eggenweiler et al. [4] bestimmten 1999 die Struktur von Kristallen der vermuteten Zusammensetzung Bi₈Se₉Cl₆, die von Petasch [41] durch chemischen Transport hergestellt worden waren (s. 2.1). Das resultierende Strukturmodell (Raumgruppe C2/m) entsprach jedoch ebenfalls der Zusammensetzung Bi₁₁Se₁₂Cl₉. Es kann näherungsweise und nach Vertauschen von a und c als vierfache Überstruktur des Strukturmodells von Trifonov et al. [3] aufgefasst werden. Das Modell weist eine eindimensionale Fehlordnung auf, die dazu führt, dass 3 Bi-Lagen nur halb besetzt sind (Abb. 23). Teilbereiche des Modells zeigen eine deutliche Verwandtschaft mit der Struktur von BiSeCl. Die (Bi, Se)-Substruktur enthält als wesentli-



Abb. 23. Strukturmodell für Bi₁₁Se₁₂Cl₉ nach Eggenweiler et al. [4], aus Richtung [010] gesehen. Die gestrichelten Linien grenzen ein Viertel der Elementarzelle ab. Mit "*" bezeichnete Bi-Lagen sind jeweils nur halb besetzt. "Gefaltete Leitern" sind grau unterlegt. In einer vergleichbaren Darstellung des von Trifonov et al. [3] abgeleiteten Strukturmodells würden die Paare von Bi-Atomen in der Nähe der beiden vertikalen Geraden (eine davon gestrichelt) jeweils direkt übereinander zu liegen kommen, und anstelle der mit "*" wären die mit "x" bezeichneten Bi-Lagen teilbesetzt.

che Strukturmotive "gefaltete Leitern" sowie ein Konstrukt, das als Kondensat aus zwei solchen gefalteten Leitern beschrieben werden kann.

4.2.2. Bi₄S₅Cl₂ (5/2:1)

Die Struktur des von ihm entdeckten Bi₄S₅Cl₂ wurde 1979 von Krämer beschrieben [44]. Die Darstellung der Kristalle erfolgte durch Tempern von Mischungen aus BiSCl und Bi₂S₃ im molaren Verhältnis 2:1 bei 340 °C. In dem abgeleiteten Strukturmodell sind die Cl- und S-Atome statistisch auf sechs allgemeine Lagen der Raumgruppe $R\bar{3}$ verteilt (Abb. 24). Dies steht einer präzisen Beschreibung der kristallchemischen Gegebenheiten entgegen. Der Vergleich mit Abb. 26 zeigt aber, dass charakteristische Motive aus den Strukturen der 9:1-Verbindungen Bi₁9S₂₇X₃ (s.u.) sich im Strukturmodell von Bi₄S₅Cl₂ wiederfinden.

4.2.3. Bi₃Se₄Br (4:1)

Petasch *et al.* bestimmten im Jahre 2000 an durch chemischen Transport hergestellten Kristallen die Struktur von Bi₃Se₄Br in der Raumgruppe C2/m [12]. Das zentrale Motiv dieser Struktur sind eindimensional unendliche [Bi₆Se₈]²⁺-Bänder, wie sie in kondensierter Form auch in Bi₁₉S₂₇X₃ (s. u.) und in β -Bi₂S₃ zu beobachten sind (Abb. 25). Die Bänder enthalten einen zentralen, der NaCl-Struktur nachempfundenen



Abb. 24. Strukturmodell für Bi₄Se₅Cl₂, aus Richtung [001] gesehen. Vernachlässigt man die Unterschiede in den *z*-Koordinaten der Atome, so ergibt sich die andere Hälfte der Elementarzelle durch Drehung um 60 Grad um eine der Ecken des Dreiecks. Teile der Struktur sind zum Zwecke des Vergleichs mit Abb. 36 grau unterlegt.



Abb. 25. (oben) Strukturmodell für Bi_3Se_4Br , aus Richtung [010] gesehen. Die senkrecht zur Bildebene verlaufenden [Bi_4Se_6]-Bänder sind grau, die flankierenden "gefalteten Leitern" hellgrau unterlegt; (unten) ein [Bi_6Se_8]²⁺-Band mit anhängenden, der Übersichtlichkeit halber sehr klein gezeichneten, Cl-Atomen, aus Richtung [203] gesehen.

Teil ($[Bi_4Se_6]$), der von "gefalteten Leitern" flankiert wird, analog denen, die in den Strukturen von BiSX, BiSeX und Bi₁₁Se₁₂Cl₉ gefunden werden.



Abb. 26. Strukturmodell für $Bi_{19}S_{27}Br_3$, aus Richtung [001] gesehen. Vernachlässigt man die Unterschiede in den z-Koordinaten der Atome, so ergibt sich die andere Hälfte der Elementarzelle durch Drehung um 60 Grad um eine der Ecken des Dreiecks. Die senkrecht zur Bildebene verlaufenden [Bi₄S₆]-Bänder sind grau unterlegt.

4.3. Phasen der Stöchiometrie 9:1

Die halogenärmsten Vertreter der Bismut-Chalkogenid-Halogenide sind die drei isotypen sulfidischen 9:1-Phasen $Bi_{19}S_{27}X_3$. Otto und Strunz stellten 1968 erste röntgenographische Untersuchungen an dem von ihnen entdeckten und als Bi_{6.3}IS₉ bezeichneten Bi19S27I3 an [48]. Miehe und Kupcik bestimmten 1971 mittels Einkristallstrukturanalyse die Struktur dieser Phase in der Raumgruppe P63, gaben jedoch an, dass ein zur Raumgruppe $P6_3/m$ gehörendes Modell zu einem nur unwesentlich schlechteren R-Wert geführt habe [49]. Krämer [45,46] beschrieb 1973 und 1974 die von ihm entdeckten Phasen Bi19S27Br3 und Bi19S27Cl3 als isotyp zu Bi₁₉S₂₇I₃ und ermittelte jeweils die Gitterkonstanten aus Pulverdiffraktogrammen. Die Struktur von Bi₁₉S₂₇Br₃ wurde 1976 von Mariolacos anhand von Einkristallen in der Raumgruppe P63 verfeinert [47]. Rechnungen in der Raumgruppe $P6_3/m$ führten hier zu einem signifikant schlechteren R-Wert.

Die (Bi, S)-Substrukturen von Bi₁₉S₂₇X₃ enthalten eindimensional unendliche [Bi₄S₆]-Bänder mit einer Art NaCl-Struktur, deren Achsen parallel [001] verlaufen. Die Bänder sind auf beiden Schmalseiten jeweils durch weitere S- und Bi-Atome erweitert, so dass im Idealfall auch von [Bi₆S₈]²⁺-Bändern wie in Bi₃Se₄Br (s. o.) gesprochen werden könnte (Abb. 26). Allerdings ist jedes dieser hinzukommenden S- und Bi-Atome (anders als in Bi₃Se₄Br) gleichzeitig noch an ein anderes [Bi₄S₆]-Band gebunden; die (im erweiterten Band)

Tab. 4. Zusammenfassung des aus thermochemischen und kristallographischen Untersuchungen gesicherten Phasenbestandes in den Systemen $\text{Bi}_2Ch_3/\text{Bi}X_3$.

	X = Cl	X = Br	X = I
	BiSCl	BiSBr	BiSI
Bi ₂ S ₃ /BiX ₃	Bi ₄ S ₅ Cl ₂		
	Bi19S27Cl3	Bi19S27Br3	$Bi_{19}S_{27}I_3$
	BiSeCl	BiSeBr	BiSeI
Bi ₂ Se ₃ /BiX ₃	$Bi_8Se_{9-x}Cl_{6+2x}$		
	x = 00,273		
		Bi ₃ Se ₄ Br	
Bi ₂ Te ₃ /BiX ₃	BiTeCl	BiTeBr	BiTeI

randständigen Bi-Atome sind darüber hinaus fehlgeordnet, so dass – im Einklang mit stöchiometrischen und sterischen Erfordernissen – im Mittel auf drei Translationen **c** jeweils nur zwei Bi-Atome entfallen. Auf den letzteren Umstand ist auch der ungewöhnliche Wert von 2/3 für die Zahl Z zurückzuführen: die chemische Zusammensetzung einer Elementarzelle lautet Bi_{2/3}X₂(Bi₂S₃)₆.

5. Zusammenfassung, Sichtung und Wichtung

In den Systemen Bi_2Ch_3/BiX_3 existieren die in Tab. 4 noch einmal zusammengestellten Phasen. Die hergeleiteten thermodynamischen Standarddaten, die in Tab. 2 zusammengestellt sind, wurden gewichtet und so abgestimmt, dass eine Konsistenz innerhalb der Werte der Bismutchalkogenidhalogenide besteht und die Existenzbereiche der Verbindungen richtig beschrieben werden. Für die Abstimmung der Entropien wurden zwei Regeln herangezogen:

– nach Neumann-Kopp, wonach die Reaktionsentropie f
ür Festk
örperreaktionen bei 298 K Null ist, die Existenz der Phase bei 298 K vorausgesetzt:

$$\frac{1}{3}\operatorname{Bi}_2Ch_{3(s)} + \frac{1}{3}\operatorname{Bi}_{3(s)} \Longrightarrow \operatorname{Bi}ChX;$$
$$\Delta S^{\circ}_{\mathsf{R},298} = 0 \pm 2 \operatorname{cal} \cdot \operatorname{mol}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1}$$

– Mit der von uns mehrfach mit Erfolg angewandten Regel [50, 51], wonach die Entropiedifferenzen der Halogenide, Oxidhalogenide und Chalkogenidhalogenide pro Halogenatom konstant sind, können bei Kenntnis des Wertes für ein Halogenid die der anderen hergeleitet werden. Es gilt also für jedes Chalkogen:

$$\frac{S^{\circ}(Bi_zCh_yBr_x) - S^{\circ}(Bi_zCh_yCl_x)}{x} = 2,9 \pm 0,2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
(45)

$$\frac{S^{\circ}(Bi_zCh_yI_x) - S^{\circ}(Bi_zCh_yBr_x)}{x}$$

$$= 1.6 \pm 0.2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
(46)

bzw.

$$\frac{S^{\circ}(Bi_zCh_yI_x) - S^{\circ}(Bi_zCh_yCl_x)}{x} = 4,5 \pm 0,5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$
(47)

Unter Berücksichtigung der oben hergeleiteten Werte und der Werte nach diesen Regeln, die in Tab. 2 (mit Fehler) aufgeführt sind, folgen die mit CHEMSAGE [5a] optimierten und akzeptierten Werte, die in Tab. 1 (ohne Fehlerangabe) zusammengestellt sind. Für die Sulfidhalogenide [1] sind die folgenden, abschließenden Anmerkungen zu geben:

 $Bi_4S_5Cl_2$ ist erst oberhalb 300 °C stabil. Mit den aus den Druckmessungen hergeleiteten und akzeptierten Werten wird die für die Festkörperreaktion $Bi_2S_{3(s)} + 2BiSCl_{(s)} \rightleftharpoons Bi_4S_5Cl_{2(s)}$ berechnete freie Reaktionsenthalpie bei 600 K Null und darüber negativ.

 $Bi_{19}S_{27}Br_3$ existient oberhalb 350 °C, diese Tatsache wird mit den akzeptierten Werten $\Delta H^{\circ}_{B}(Bi_{19}S_{27}Br_{3(s),298}) = -493,6$ kcal · mol⁻¹ und $S^{\circ}(Bi_{19}S_{27}Br_{3(s),298}) = 502,0$ cal · mol⁻¹ · K⁻¹, $\Delta H_{R} = -12,6$ kcal · mol⁻¹ und $\Delta S_{R} = 20$ cal · mol⁻¹ · K⁻¹ gut beschrieben.

 $Bi_{19}S_{27}I_3$, das oberhalb 200 °C existiert, wird durch die Werte $S^{\circ}(Bi_{19}S_{27}I_{3(s),298}) = 506,5$ cal · mol⁻¹ · K⁻¹ und $\Delta H^{\circ}_{B}(Bi_{19}S_{27}I_{3(s),298}) = -464,0$ kcal · mol⁻¹ gut reflektiert. Mit den Werten für die Festkörperreaktion

$$8\operatorname{Bi}_2Ch_{3(s)} + 3\operatorname{Bi}X_{3(s)} \leftrightarrows \operatorname{Bi}_{19}Ch_{27}X_{3(s)}$$

für I: $\Delta H_{\rm R} = 8,3 \,\rm kcal \cdot mol^{-1}$ und $\Delta S_{\rm R} = 20 \,\rm cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ und für Br: $\Delta H_{\rm R} = 12,6 \,\rm kcal \cdot mol^{-1}$ und $\Delta S_{\rm R} = 20 \,\rm cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ folgen für Cl: $\Delta H_{\rm R} \approx 15,0 \,\rm kcal \cdot mol^{-1}$ und $\Delta S_{\rm R} = 20 \,\rm cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ und damit folgen für $Bi_{19}S_{27}Cl_3$, das nur zwischen 530 °C bis 570 °C thermodynamisch stabil ist, die Bildungsenthalpie und Standardentropie:

$$\Delta H^{\circ}{}_{B}(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_{3(s),298}) = -520 \pm 10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$S^{\circ}(\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Cl}_{3(s),298}) = 493 \pm 10 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Tab. 5. Vergleich der Standardentropien der Verbindungen Bi X_3 nach [52] und der Erwartungswerte nach den Regeln (45)–(47) ausgehend von a) Bi Cl_3 und b) Bi l_3 .

Verbindun	g S°($S^{\circ}(\operatorname{Bi}X_{3(s),298})$ in cal \cdot mol ⁻¹ \cdot K ⁻¹					
	[52]	a)	b)				
BiCl ₃	42,3	42,3	40,2	Î			
BiBr ₃	46,7	50,7	48,9				
BiI ₃	53,7	↓ 55,8	53,7				

Aus dem Vergleich der in Tab. 1 akzeptierten Werte der Entropie für die Trihalogenide des Bismuts BiX₃ ergibt sich, auch im Überkreuzvergleich mit den Bi*ChX*-Phasen, dass unsere obigen Regeln (45) bis (47) nicht gut erfüllt sind. Es würde bei Akzeptanz des Wertes für BiCl₃ für BiBr₃ $\Delta S^{\circ}(\text{BiBr}_{3(s),298}) = 50,7 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ und bei Akzeptanz des Wertes von BiI₃ ein solcher von $S^{\circ}(\text{BiBr}_{3(s),298}) = 48,9 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, vergl. Tab. 5,

- H. Oppermann, U. Petasch, Z. Naturforsch. 58b, 725 (2003).
- [2] U. Petasch, H. Oppermann, Z. Anorg. Allg. Chem. 623, 169 (1997).
- [3] V.A. Trifonov, A.V. Shevelkov, E.V. Dikarev, B.A. Popovkin, Zh. Neorg. Khim. 42 (8), 1237 (1997).
- [4] U. Eggenweiler, E. Keller, V. Krämer, U. Petasch, H. Oppermann, Z. Kristallogr. 214, 264 (1999).
- [5] a) G. Eriksson, K. Hack, M. Philipps, C. Fullerton-Batten, ChemSage-Gibbs Energy Minimizer and Optimization Routine, Version 4.2, GTT Technologies, D-52134 Herzogenrath, Germany; b) G. Krabbes, W. Bieger, K.-H. Sommer, T. Söhnel, GMIN-Version 4.01 im Programmpaket TRAGMIN zur Gleichgewichtsberechnung, IFW Dresden, Inst. für Anorganische Chemie TU Dresden.
- [6] P. Schmidt, U. Petasch, H. Oppermann, Calphad, in press.
- [7] T. A. Vorobeva, E. V. Kolomnina, V. A. Trifonov, B. A. Popovkin, A. V. Novoselova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 23 (11), 1843 (1987).
- [8] a) E. Dönges, Z. Anorg. Allg. Chem. 263, 280 (1950).
 b) E. Dönges, Z. Anorg. Allg. Chem. 263, 112 (1950).
- [9] R. Nitsche, W. Merz, J. Phys. Chem. Solids 13, 154 (1960).
- [10] J. Horak, J. D. Turjanica, J. Klazar, M. Kozakova, Krist. Tech. 3 (2), 241 (1968).
- [11] S. A. Kulieva, A. A. Kuliev, Uch. zap. Azerb. un-t. Ser. Khim. 2, 38 (1974).
- U. Petasch, T. Söhnel, H. Oppermann, U. Eggenweiler,
 E. Keller, V. Krämer, Z. Naturforsch. 55b, 273 (2000).
- [13] U. Petasch, H. Göbel, H. Oppermann, Z. Anorg. Allg. Chem. 624, 1767 (1996).
- [14] I. D. Turjanica, N. F. Zajachkovskii, N. F. Zajachkovs-

erwartet werden können. Wir haben versucht, diese Diskrepanzen und deren Auswirkung bei der Herleitung der Werte der Bismutchalkogenidhalogenide durch Überkreuzvergleich zu eliminieren, so dass die in Tab. 1 zusammengestellten Werte als konsistent innerhalb der Systeme Bi_2Ch_3/BiX_3 angesehen und empfohlen werden können, zumindest bis durch Molwärmemessungen oder anderweitige kalorimetrische Messungen gesichertere Werte vorliegen. Die Bildungsenthalpien der Bismutchalkogenidhalogenide sind lösungskalorimetrisch auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit in Säuren und Laugen leider nicht zugänglich.

Dank

Frau Dipl. Päd. J. Paech danken wir für Hilfe bei der Erstellung des Manuskriptes.

kaja, I. I. Kozmanko, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **11** (10), 1884 (1974).

- [15] D. P. Belotskii, V. F. Lapsin, R. F. Baichuk, Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater. 7 (11), 1936 (1971).
- [16] V. A. Dolgikh, I. N. Odin, B. A. Popovkin, A. V. Novoselova, Vestn. Mosk. Univ., Dep. VINITI 23. 3. Nr. 5683-73 (1973).
- [17] V. A. Dolgikh, B. A. Popovkin, G. I. Ivanova, A. V. Novoselova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **11** (4), 637 (1975).
- [18] R. Nitsche, H. Roetschi, P. Wild, Appl. Phys. Lett. 4 (12), 210 (1964).
- [19] D. Arivuoli, F. D. Ganam, P. Ramasamy, J. Mater. Sci. Lett. 5, 597 (1986). D. Arivuoli, F. D. Ganam, P. Ramasamy, J. Mater. Sci. Lett. 22 (3), 981 (1987).
- [20] J. Horak, I. D. Turjanica, K. Nejezchleb, Krist. Tech. 3 (2), 231 (1968).
- [21] V. A. Aleshin, V. I. Dernovskii, B. A. Popovkin, A. V. Novoselova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 17 (4), 618 (1981).
- [22] V. A. Aleshin, B. A. Popovkin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 26 (5), 945 (1990).
- [23] U. Petasch, C. Hennig, H. Oppermann, Z. Naturforsch. 54b, 234 (1999).
- [24] I. V. Protskaya, Deposited Doc., VINITI 575-82 1981, 238 Avail.: VINITI.
- [25] A. V. Shevelkov, E. V. Dikarev, R. V. Shpancenkov, B. A. Popovkin, J. Solid State Chem. **114**, 379 (1995).
- [26] G. P. Ustyugov, E. N. Vigdorovich, I. A. Timoshin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 5 (1), 166 (1969).
- [27] D. N. Tarasenkov, V. P. Afinogenov, Zh. Fiz. Khim. 9, 889 (1973).
- [28] U. Petasch, H. Oppermann, Z. Naturforsch. 54b, 487 (1999).

- [29] E. Dönges, Z. Anorg. Allg. Chem. 265, 56 (1951).
- [30] L. V. Onopko, V. V. Onopko, D. V. Chepur, N. I. Dovgoshei, I. D. Turyanitsa, N. F. Zayachkovskaya, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 10b, 1137 (1974).
- [31] S. A. Kulieva, A. A. Kuliev, S. H. Gadshiev, Azerb. Khim. Zh. 4, 131 (1974).
- [32] D. Cubicciotti, F. I. Keneshea, J. Phys. Chem. 62, 999 (1958).
- [33] N.R. Valitova, V.A. Aleshin, B.A. Popovkin, A.V. Novoselova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 12 (2), 225 (1976).
- [34] J. Horak, H. Rodot, C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. AB 26FB (6), 363 (1968).
- [35] D. P. Belotskii, S. M. Dodik, I. N. Antipov, Z. I. Nefedova, Ukr. Khim. Zh. 36 (9), 897 (1970).
- [36] A. Tomokiyo, T. Okada, S. Kawano, Jpn. J. Appl. Phys. 16 (2), 291 (1977).
- [37] G. P. Voutsas, R. J. Rentzeperis, D. Siakas, Z. Kristallogr. 177 (1-2), 117 (1986).
- [38] G. P. Voutsas, P. J. Rentzeperis, Z. Kristallogr. 152 (1-2), 109 (1980).
- [39] G. P. Voutsas, P. J. Rentzeperis, Z. Kristallogr. 166, 153 (1984).
- [40] W. Haase-Wessel, Naturwissenschaften 60 (10), 474 (1973).
- [41] U. Petasch, Dissertation TUD (1999).
- [42] T. P. Braun, F. J. DiSalvo, Acta Crystallogr. C 56, e1-e2 (2000).
- [43] K.G. Keramidas, G.V. Voutsas, A. Papazoglou, P.I. Rentzeperis, Z. Kristallogr. 204 (1), 89 (1993).

- [44] V. Krämer, Acta Crystallogr. **B 35**, 139 (1979).
- [45] V. Krämer, Z. Naturforsch. **29b**, 688 (1974).
- [46] V. Krämer, J. Appl. Crystallogr. 6, 499 (1973)
- [47] K. Mariolacos, Acta Crystallogr. B 32 (7), 1947 (1976).
 [48] H. H. Otto, H. Strunz, Neues Jahrb. Miner. Abh. 118, 1 (1968).
- [49] G. Miehe, V. Kupcik, Naturwissenschaften 58 (4), 219 (1971).
- [50] H. Oppermann, Freiberger Forschungshefte A767, 97 (1987).
- [51] H. Oppermann, M. Schmidt, H. Brückner, W. Schnelle,E. Gmelin, Z. Anorg. Allg. Chem. 626, 937 (2000).
- [52] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, Thermochemical Prop. Inorg. Subst., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1991).
- [53] L. B. Pankratz, Bedl. KS Bur. Mines 674 (1984).
- [54] H. Oppermann, H. Göbel, U. Petasch, J. Thermal Anal. 47, 595 (1996).
- [55] T.R. Manley, D.A. Williams, Spectrochim. Acta 21, 1467 (1965).
- [56] D. Cubicciotti, Inorg. Chem. 7, 211 (1968).
- [57] D. Cubicciotti, H. Eding, J. Phys. Chem. 65, 521 (1961).
- [58] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, P. J. Spencer, Materials Thermochemistry, 6th ed., Pergamon Press, Oxford (1993).
- [59] T. A. Vorobeva, A. M. Pantchenko, V. A. Trifonov, B. A. Popovkin,
 A. V. Novoselova, Zh. Neorg. Khim. 24 (3), 767 (1979).