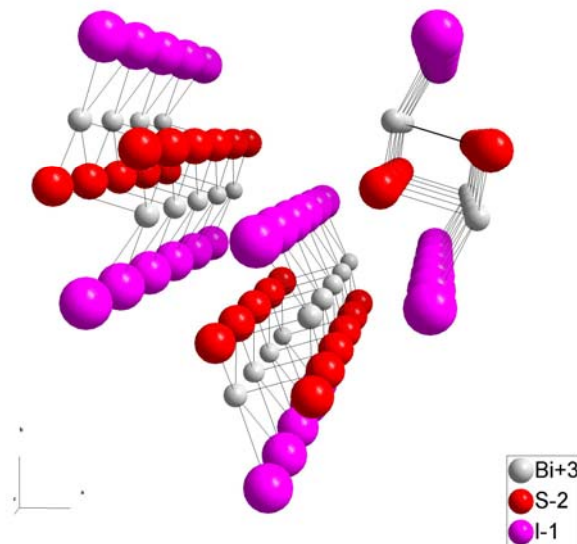


Syntheseprotokoll

Präparat Nr. 1

Bismutschwefeliodid BiSI



von Sven Siebler

Assistent:

Hr. Dr. M. Conrad

Wintersemester 2004/2005



1. Einleitung

Die Bildung von $A^V B^VI C^{VII}$ -Verbindungen, d.h. ternären Verbindungen, die jeweils ein Atom aus der fünften, sechsten und siebten Hauptgruppe besitzen, wurde schon 1950 beschrieben. Dönges gelangen damals die ersten kristallographischen Untersuchungen von Verbindungen dieses Typs^[1]. Diese Verbindungen sind ferroelektrische Halbleiter. Das Bismutschwefeliodid im speziellen besitzt ferroelektrische, piezoelektrische und photoelektrische Eigenschaften^[2]. Anhand der Struktur wurden halbleitende Eigenschaften, mit einer Bandlücke im sichtbaren oder im nahen Infrarotbereich, vermutet. Dies konnte in der Folgezeit bestätigt werden. Aufgrund dieser Vielzahl von Eigenschaften ist diese Art von Verbindungen immer noch Gegenstand aktueller Forschung, da z.B. Anwendungsmöglichkeiten in der optischen Speicherung oder als optische Schalter denkbar wären^[3].

2. Struktur und Eigenschaften

BiSI kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnam mit folgenden Gitterparametern: $a = 8.519(5) \text{ \AA}$, $b = 10.177(8) \text{ \AA}$ und $c = 4.172(6) \text{ \AA}$ ^[4].

Die stangenförmigen Kristalle sind schwarz und metallisch glänzend. Ihre Morphologie lässt sich sehr einfach mit der Bindungsanisotropie der Verbindung erklären. Im Kristall bilden sich Doppelketten $(Bi_2S_2I_2)_n$ entlang der kristallographischen c-Achse aus (s. Abbildung 1). Nur innerhalb dieser Ketten kann man von Bindungen reden. Die Ketten scheinen untereinander nur von van-der-Waals-Kräften zusammengehalten zu werden. Dies erklärt auch das Kristallwachstum. Die Wachstumsgeschwindigkeit entlang der kristallographischen c-Achse ist ungefähr 50mal größer, als senkrecht zu ihr.^[5] Daraus resultieren die stangenförmigen Kristalle und das spröde Verhalten mit den bevorzugten Spaltflächen.^[1,4]

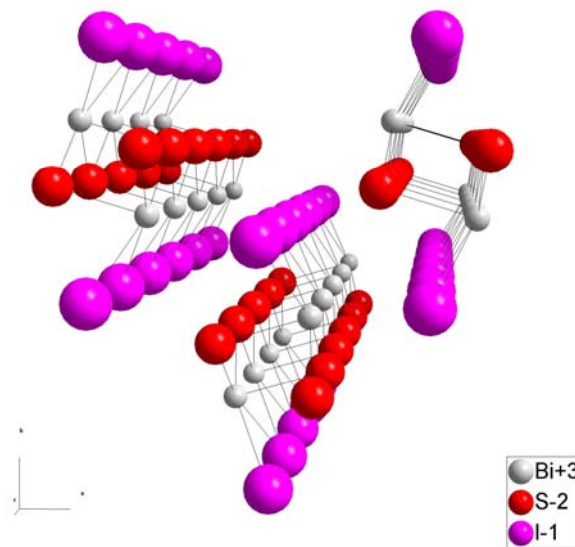


Abb. 1 Kristallstruktur von BiI₃ entlang der c-Achse

Betrachtet man die Koordinationsverhältnisse der einzelnen Atome im Kristall (s. Abbildung 2), so zeigt sich, dass Bismut 5-fach koordiniert ist (3 S-Atome, 2 I-Atome). Die Koordinationssphäre könnte man als pseudooktaedrisch beschreiben. Die sechste Position des Oktaeders kann einem freien Elektronenpaar am Bismut zugeordnet werden. Dieses Elektronenpaar könnte vorhanden sein, wenn man der Verbindung formal folgende Oxidationszahlen zuordnet: Bi^{+III}I^{-I}S^{-II}.

Die Schwefelatome sind 3-fach koordiniert (3 Bi-Atome) und die Iodatome sind 2-fach koordiniert (2 Bi-Atome). Dem Iod-Schwefel-Abstand von 3.607 Å kann man keine Bindungsanteile zuordnen (Summe der Kovalenzradien 2.373 Å).

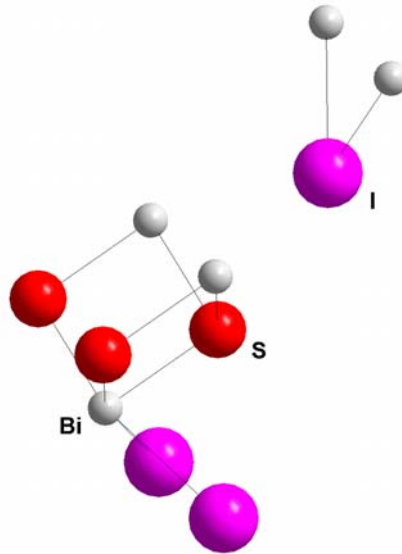


Abb. 2 Koordinationsverhältnisse von BiSI im Kristall (die vollständige Koordinationssphäre ist nur von den beschrifteten Atomen gezeigt)

BiSI schmilzt peritektisch bei 535 °C^[6].

Die Kristalldaten wurden der Literatur^[4] entnommen :

Atompositionen in der Elementarzelle:

| Atom | X | Y | Z |
|------|-----------|-----------|-----|
| Bi | 0.1318(2) | 0.1230(2) | 1/4 |
| S | 0.8403(8) | 0.0500(8) | 1/4 |
| I | 0.5077(3) | 0.8307(3) | 1/4 |

Kristallsystem: orthorhombisch

Raumgruppe: Pnam (Nr.62)

$a = 8.519(5) \text{ \AA}$, $b = 10.177(8) \text{ \AA}$ und $c = 4.172(6) \text{ \AA}$, $V = 361.81 \text{ \AA}^3$

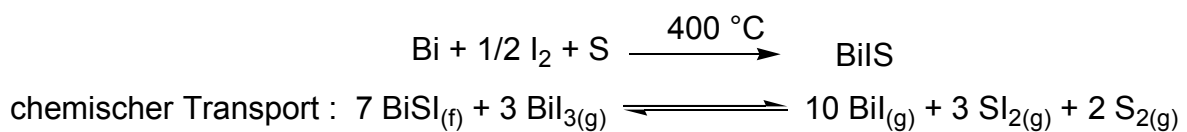
Physikalische Eigenschaften der Edukte:

| Name | M [g/mol] | Smp. [°C] | Sdp.[°C] |
|----------|-----------|-----------|----------|
| Bismut | 208.98 | 271.3 | 1580 |
| Iod | 126.9 | 113.6 | 185.24 |
| Schwefel | 32.07 | 120 | 444.6 |

3. Synthese

In diesem Versuch soll eine chemische Transportreaktion zur Darstellung von BiSi durchgeführt werden. Diese Reaktion kann entweder von den Elementen als Edukte ausgehen oder von den Verbindungen Bi₂S₃ und BiI₃. Bei beiden Varianten wird zuerst in einer Vorreaktion das Produkt BiSi hergestellt, welches dann über die Gasphase von der Quelle zur Senke transportiert wird. Dieser Transport findet wahrscheinlich über BiI und eine Schwefel-Spezies statt. Der Vorteil dieser Art von Synthese besteht darin, dass durch die Transportreaktion in der Gasphase eine Reinigung des Produktes stattfindet und dass durch das gewählte Temperaturgefälle eine langsame und geordnete Kristallisierung gewährleistet wird. Somit können in der Senke z.T. große Einkristalle erhalten werden.

3.1 Reaktionsgleichungen



3.2 Eingesetzte Chemikalien

| Element | eingesetzte Menge | Äquivalente |
|----------|----------------------|-------------|
| Bismut | 753.2 mg (3.60 mmol) | 1 eq |
| Iod | 458.0 mg (3.61 mmol) | 1 eq |
| Schwefel | 115.1 mg (3.59 mmol) | 1 eq |

3.3 Aufbau der Apparatur

Die Reaktion und der chemische Transport fanden in einer evakuierten und abgeschmolzenen Quarzglasampulle statt. Der chemische Transport sollte von dem warmen (520 °C) zum kälteren Reservoir erfolgen (440 °C). Die Ampulle befand sich zwischen 16 und 31 cm vom Ofenrand entfernt (s. Diagramm roter Abschnitt).

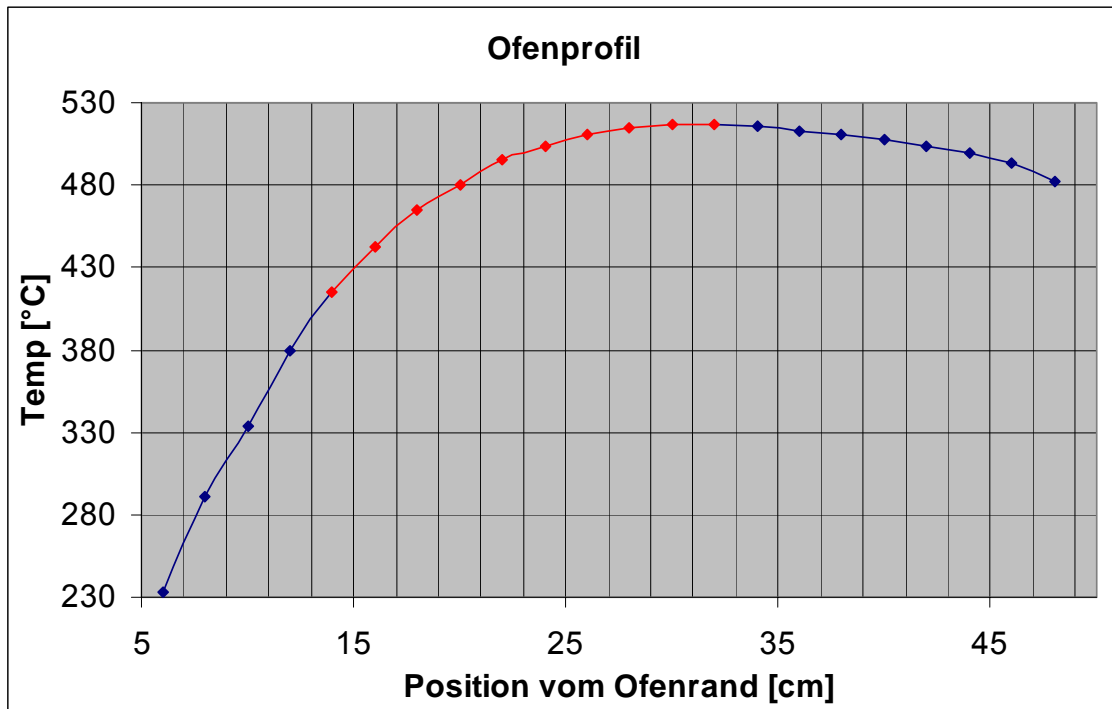


Abb. 3: Ofenprofil für den chem. Transport

3.4 Durchführung

In eine ausgeheizte Quarzglasampulle wurden im Stickstoffgegenstrom 753,2 mg (3.60 mmol) Bismut, 115.1 mg (3.59 mmol) Schwefel sowie 458 mg (1.81 mmol) Iod eingewogen. Nach Evakuierung und Abschmelzen der Ampulle wurde diese über Nacht zwischen 360°C - 400°C erhitzt, wobei sich aus den Elementen die Vorprodukte Bi_2S_3 und BiI_3 bilden konnten. Anschließend wurde die Ampulle für 2 Tage erhitzt, so dass ein leichtes Temperaturgefälle von 430°C beim Bi_2S_3 und 465°C beim BiI_3 vorlag. Hierbei fand die Vorreaktion statt, bei der das Bismuttriiodid durch Diffusion in der Gasphase zum Bi_2S_3 das Produkt BiSI bildete. Da nach dem Abschrecken der Ampulle mit Wasser noch Spuren von BiI_3 vorhanden waren, wurde die Ampulle noch einmal für 20h beim o.g. Temperaturgefälle getempert.

Nachdem nun die Vorreaktion zum BiSI abgeschlossen war, wurde die eigentliche Transportreaktion begonnen. Hierfür wurde das oben gezeigte Ofenprofil aufgenommen und die Ampulle zwischen den Temperaturen 520°C - 440°C positioniert, so dass ein Temperaturgefälle von ca. 80°C vorlag. Da es sich um eine endotherme Transportreaktion handelt, findet der Transport von 520°C (Quelle) in Richtung der 440°C (Senke) statt.

Nach 5 Tagen hatte sich im kälteren Reservoir bei 440°C eine Flüssigkeit gebildet. Aufgrund der physikalischen Daten der möglichen Produkte, kommt nur ein Zerfall in die Vorprodukte Bi_3S_2 und BiI_3 in Frage, da das Bismuttriodid als einzige Verbindung bei dieser Temperatur flüssig ist (Schmelzpunkt: 408°C).

Aufgrund dessen wurde die Ampulle noch einmal für 4 Stunden erhitzt, so dass alle gebildeten Substanzen auf eine Seite wandern und sich dort das Produkt BiSI zurückbilden konnte.

3.5 Ausbeute und Produktbeschreibung

Das entstandene Produkt ist schwarz und metallisch glänzend. Es konnten keine Kristalle isoliert werden.

Da der chem. Transport nicht funktioniert hatte, konnte keine Transportrate ermittelt werden.

Die Gesamtausbeute der Reaktion beträgt 1.034 g (78%).

4. Charakterisierung

4.1 UV/VIS-Spektroskopie

Zur optischen Bestimmung der Bandlücke von BiSI wurde ein UV/VIS Spektrum aufgenommen (Abb. 4).

Aus diesem Spektrum wird bei ca. 13000 cm^{-1} Wellenzahlen die Absorption der Bandlücke abgelesen. Dies entspricht einer Wellenlänge von $\lambda=769 \text{ nm}$ bzw. einer Energie von 1.61 eV.

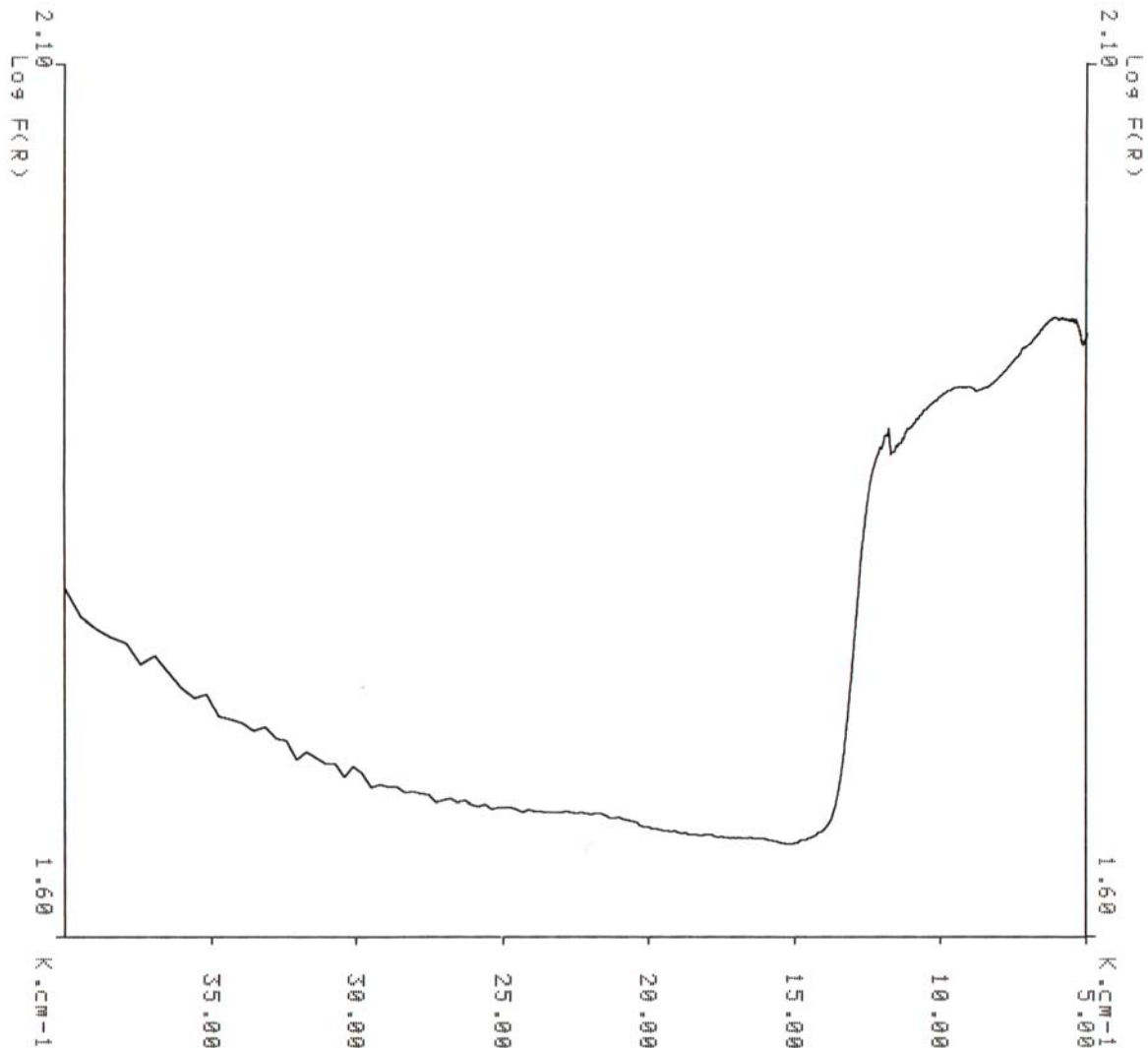


Abb. 4 UV/VIS Spektrum von BiSI

4.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (RPD)

Meßparameter: $\lambda(\text{Cu K}\alpha_1) = 1,54180 \text{ \AA}$, $2\theta_{\text{min/max}} = 10^\circ \text{ bis } 60^\circ$

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten der Verbindung wurde das Programm CelRef verwendet. Als Ausgangsparameter wurden die Literaturwerte^[4] eingesetzt:

$$a = 8.519(5) \text{ \AA}, b = 10.177(8) \text{ \AA} \text{ und } c = 4.172(6) \text{ \AA}, V = 361.81 \text{ \AA}^3$$

Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms ergab nach 3 Verfeinerungszyklen:

$$a = 8.5358(7) \text{ \AA}, b = 10.412(1) \text{ \AA} \text{ und } c = 4.1887(6) \text{ \AA}, V = 372.3 \text{ \AA}^3$$

Die ermittelten Gitterparameter für a und c stimmen recht gut mit den Literaturdaten überein. Allerdings gibt es beim Parameter b eine deutliche Abweichung vom Literaturwert.

Für die Verfeinerung wurden folgende Reflexe verwendet:

| H | K | L | 2T(Obs) | 2Th(Cal) | Dif |
|---|---|---|---------|----------|---------|
| 1 | 1 | 0 | 132.415 | 134.130 | -0.1715 |
| 1 | 2 | 0 | 199.638 | 199.765 | -0.0127 |
| 2 | 0 | 0 | 206.775 | 208.127 | -0.1352 |
| 2 | 1 | 0 | 223.962 | 225.144 | -0.1182 |
| 2 | 2 | 0 | 269.571 | 270.144 | -0.0573 |
| 1 | 2 | 1 | 293.378 | 292.978 | 0.04 |
| 2 | 0 | 1 | 299.755 | 298.879 | 0.0876 |
| 2 | 1 | 1 | 310.945 | 311.253 | -0.0308 |
| 3 | 1 | 0 | 325.438 | 326.251 | -0.0813 |
| 0 | 3 | 1 | 335.515 | 335.314 | 0.0201 |
| 2 | 2 | 1 | 347.758 | 345.988 | 0.177 |
| 3 | 2 | 0 | 359.881 | 359.699 | 0.0182 |
| 3 | 3 | 0 | 411.810 | 410.176 | 0.1634 |
| 4 | 1 | 0 | 432.664 | 432.790 | -0.0126 |
| 1 | 1 | 2 | 452.907 | 454.328 | -0.1421 |
| 3 | 3 | 1 | 465.879 | 466.255 | -0.0376 |
| 4 | 1 | 1 | 486.936 | 486.788 | 0.0148 |
| 0 | 6 | 0 | 527.068 | 527.487 | -0.0419 |
| 5 | 1 | 0 | 544.636 | 544.647 | -0.0011 |
| 3 | 1 | 2 | 552.221 | 551.634 | 0.0587 |
| 5 | 2 | 0 | 567.866 | 567.486 | 0.038 |
| 3 | 5 | 1 | 592.447 | 592.464 | -0.0017 |

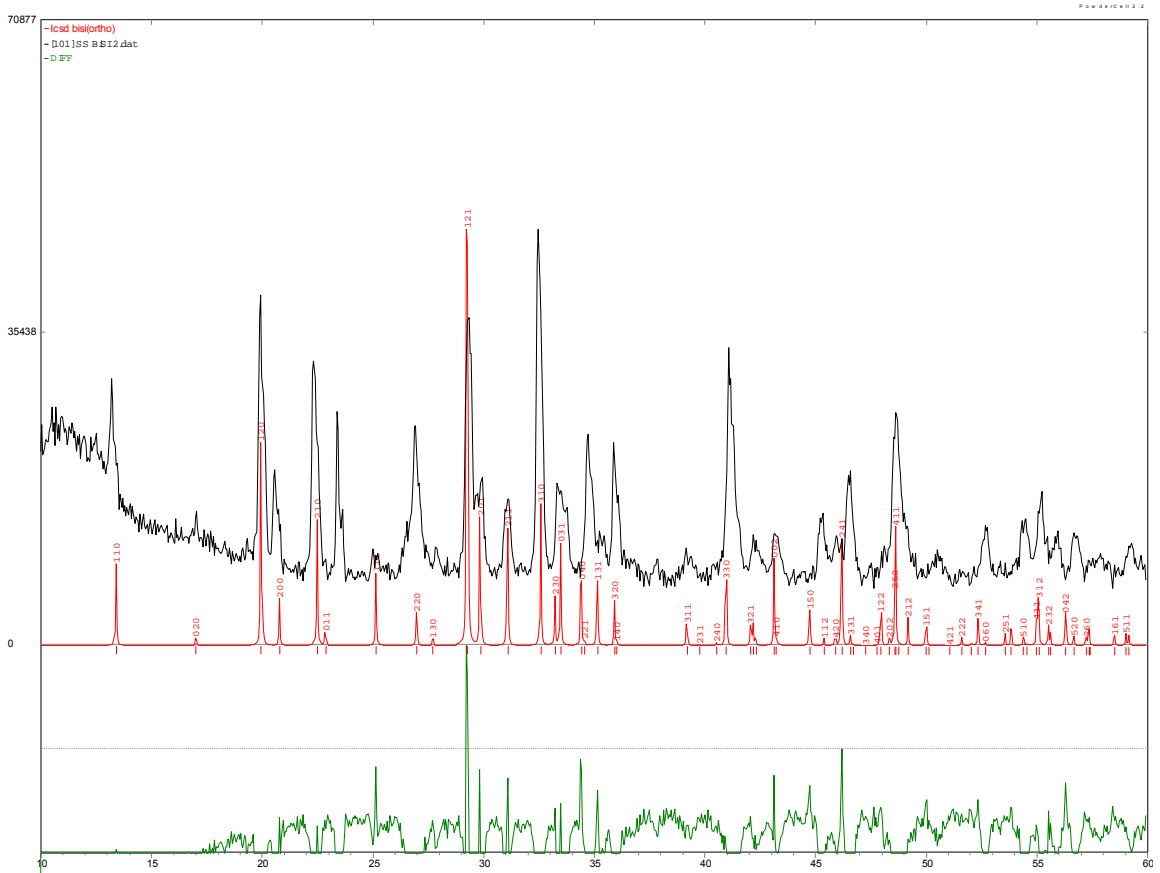


Abb. 5. Diffraktogramm von BiSI

Das gemessene Diffraktogramm zeigt Übereinstimmung mit dem durch das Programm Powdercell berechneten Diffraktogramm (s. Abbildung 3). Die Lagen der Reflexe stimmen mit den berechneten Werten überein. Es liegt allerdings ein deutlicher Fremdreiflex bei $2\theta = 23.40$ vor. Die Verbindung scheint also nicht völlig phasenrein vorzuliegen. Zusätzlich gibt es deutliche Abweichungen in Bezug auf die Intensitäten der Reflexe. Dies kann auf eine bevorzugte Orientierung zurückgeführt werden, da aufgrund der Morphologie der Kristalle bestimmte Netzebenen stärker auftreten.

5. Zusammenfassung

Obwohl der chemische Transport nicht funktioniert hat, konnte das gewünschte Produkt dennoch erfolgreich hergestellt werden. Es war nicht möglich Einkristalle oder zumindest deutliche Kristalle zu züchten.

Warum sich nach dem Transport ein Teil des Produktes verflüssigte konnte nicht geklärt werden. Bei der vorliegenden Temperatur von ca. 440°C kann eigentlich nur BiI_3 in flüssiger Form vorgelegen haben, welches jedoch schon abreagiert war. Somit ist wohl die wahrscheinlichste Erklärung, dass sich das Produkt zwischenzeitlich wieder in Bi_2S_3 und BiI_3 zersetzt hatte.

Aber durch die anschließende Reaktion (analog zur Vorreaktion) konnte das Produkt zurückgebildet werden. Dies wird auch durch die aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogramme bestätigt.

6. Literatur

1. E. Dönges, *Z. Anorg. Chemie*, **1950**, 263, 112
2. D. Arivuoli, F. D. Gnanam, P. Ramasamy, *J. Mat. Sci.*, 21, **1986**, 2835-2842
3. L. Zhu, Y. Xie, X. Zheng, X. Yin, X. Tian, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 17
4. W. Haase-Wessel, *Naturwissenschaften*, **1973**, 60, 474
5. B. Molnar, R. Johannes, W. Haas, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1965**, 109, 10
6. H. Oppermann, U. Petasch, *Z. Naturforsch.*, **2003**, 58b, 725-740