

## Die Kristallstruktur von $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}^*$

Von

H. Boller

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 13. März 1973)

### *The Crystal Structure of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$*

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  crystallizes in the  $(\text{Na}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})_2\text{O}_2\text{Cl}$  type structure (space group  $I4mmm - D_{4h}^{17}$ ;  $a = 3.891 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.21_3 \text{ \AA}$ ). The crystal chemical properties of the bismuth oxiselenide are discussed in connection with the other compounds having this structure type.

Das Wismutoxiselenid wird ohne Schwierigkeiten durch Reaktion der entsprechenden Mengen von Wismut,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und Selen in evakuierten Quarzröhrchen bei 800—850 °C erhalten. Das kristalline Reaktionsprodukt zeigt metallischen Glanz und ausgeprägt blättchenförmigen Habitus. Drehkristall- und *Weissenberg*-Aufnahmen eines derartigen Kristallblättchens führten auf eine innenzentrierte tetragonale Elementarzelle. Die aus dem Pulverdiagramm (Diffraktometeraufnahme) verfeinerten Gitterparameter sind:

$$\begin{aligned}a &= 3,891 \text{ \AA} \\c &= 12,21_3 \text{ \AA} \\c/a &= 3,139\end{aligned}$$

Außer der Innenzentrierung wurden keine weiteren systematischen Auslöschungen beobachtet. Die Zellabmessungen und die chemische Zusammensetzung legen Isotypie zu  $\text{La}_2\text{O}_2\text{Te}^1$  nahe (Raumgruppe  $I4mmm - D_{4h}^{17}$ ):

$$4 \text{ Bi in } 4 \text{ e): } z = 0,353$$

$$4 \text{ O in } 4 \text{ c)}$$

$$2 \text{ Se in } 2 \text{ a)}$$

Da die Intensitäten der Einkristallaufnahme durch Absorptions- und Verformungseffekte stark verfälscht waren, wurden zur Bestimmung des  $z$ -Parameters Pulverdiagramme herangezogen (Tab. 1). Die sich ergebenden interatomaren Abstände sind:  $\text{Bi}-\text{O} = 2,32 \text{ \AA}$  und  $\text{Bi}-\text{Se} = 3,28 \text{ \AA}$ .

\* Herrn Prof. Dr. F. Hecht zum 70. Geburtstag gewidmet.

Tabelle 1. Auswertung einer Diffraktometeraufnahme von  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  und Intensitätsberechnung (CuK $\alpha$ -Strahlung)

$(hkl)$	$\sin^2 \vartheta_{\text{beob.}} \cdot 10^4$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}} \cdot 10^4$	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$
(002)	159	159	3	3,5
(101)	431	432	18	26
(004)	637	638	10	8,5
(103)	749	751	100	100
(110)	785	785	32	45
(112)	—	944	—	0,0
(105)	1389	1389	5	2,6
(114)	1428	1423	24	17
(006)		1434		
(200)	1570	1570	15	21
(202)	—	1729	—	0,5
(211)	2002	2002	5	6,1
(204)	2217	2208	22	5,4
(116)		2219		
(213)	2327	2321	43	35
(107)		2345		
(008)	2550	2550	3	1,5
(215)	2961	2959	2	1,5
(206)	3001	3004	6	6,7
(220)	3138	3140	4	6,4
(222)	—	3300	—	0,2
(118)	3337	3335	3	2,5
(301)	3572	3573	1	1,1
(109)	3622	3620	3	2,6
(224)	3777	3778	2	2,2
(303)	3916	3891	15	7,2
(217)		3915		
(310)		3925		
(0010)	3985	3984	2	1,0
(312)	—	4085	—	0,0
(208)	4120	4120	3	2,5
(305)	4570	4529	6	0,4
(314)		4563		
(226)		4575		
(11.10)	4771	4769	2	2,3

## Diskussion

In Tab. 2 sind typische Vertreter dieses Strukturtyps, der zuerst für  $(\text{Li}_{0,25}\text{Bi}_{0,75})_2\text{O}_2\text{Cl}^2$ ,\* und ähnliche Oxihalogenide vorgeschlagen worden ist, zusammengestellt. Es handelt sich — vielleicht mit Ausnahme der

\* Da die genaue Position des Lithiums in dieser Verbindung jedoch nicht bekannt ist, dürfte es günstiger sein, die entsprechende Verbindung  $(\text{Na}_{0,25}\text{Bi}_{0,75})_2\text{O}_2\text{Cl}$  als Prototyp zu wählen.

uran- und thoriumhaltigen Phasen — um valenzmäßige Verbindungen der allgemeinen Formel  $M_2X_2Y$ . Das im allgemeinen dreiwertige Kation  $M$  (Bi, leichtere Lanthanide bis Dy) kann zum Ladungsausgleich teilweise durch andere Wertigkeiten substituiert werden (ein- oder zweiwertige Metalle bei den Oxihalogeniden oder vierwertiges Cer in  $Ce_2O_2Sb$ ). Charakteristisches Bauelement ist der schichtenförmige  $(MX)_n$ -Verband, bei dem das Anion  $X (=O, N)$  vom Kation tetraedrisch umgeben ist. *Sillén*<sup>3</sup> hat bereits auf die relative Unveränderlichkeit der  $(BiO)_n$ -Schicht

Tabelle 2. Verbindungen im  $(Na_{0,25}Bi_{0,75})_2O_2Cl$ -Typ

		Literatur
$Ln_2O_2CO_3^*$ , **	} $Ln \dots La-Dy$	7
$Ln_2O_2Te$		1, 6
$Ce_2O_2Sb$	}	5
$Ce_2O_2Bi$		
$Th_2(N, O)_2X$	} $X \dots Sb, Bi, Te$	4
$U_2N_2X$		
$(M, Bi)_2O_2Y$	$M \dots$ Alkali-, Erdalkalimetall	2
	$Y \dots Cl, Br, J$	
$Bi_2O_2CO_3^*$		3
$Bi_2O_2Se$		diese Arbeit

\* Unter Vernachlässigung der Orientierung des Carbonations.

\*\* Tetragonale Modifikation.

hingewiesen, die sich in einer bemerkenswerten Konstanz des  $a$ -Parameters ( $a \approx \sqrt{2} \cdot r_{O^{2-}} \approx 3,9 \text{ \AA}$ ) äußert. Diese Beobachtung gilt auch für  $Bi_2O_2Se$ . Der Übergang vom salzartigen zum halbmolekularen Charakter scheint demnach lediglich vom zweiten größeren Anion  $Y$ , das zwischen die praktisch unveränderten  $(BiO)_n$ -Schichten eingelagert wird, abhängig zu sein. Auf Grund des Ionenradienverhältnisses von Wismut und Selen wäre zu erwarten, daß  $Bi_2O_2Se$  im trigonalen  $Ce_2O_2S$ -Typ kristallisierte, der eine etwas dichtere Packung ermöglichen würde. Offensichtlich ist die tetragonale  $(BiO)_n$ -Schicht, die auch in zahlreichen anderen komplexen Wismutoxiden und -oxihalogeniden auftritt, besonders stabil.

Schließlich sei noch bemerkt, daß der  $ThCr_2Si_2$ -Typ<sup>8</sup> (geordneter  $BaAl_4$ -Typ) als Antityp von  $Bi_2O_2Se$  angesehen werden kann.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danke ich herzlichst für wertvolle Diskussionen und Anregungen.

**Literatur**

- <sup>1</sup> *R. Ballestracci*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. Paris **B 264**, 1736 (1967).
- <sup>2</sup> *L. G. Sillén*, Z. anorg. allgem. Chem. **242**, 41 (1939).
- <sup>3</sup> *A. Lagercrantz* und *L. G. Sillén*, Ark. Kemi, Mineral., Geol. **25 A**, Nr. 20, 21 (1947).
- <sup>4</sup> *R. Benz* und *W. H. Zachariasen*, Acta Cryst. **B 26**, 823 (1970).
- <sup>5</sup> *R. Benz*, Acta Cryst. **B 27**, 853 (1971).
- <sup>6</sup> *J. Flahaut*, in: Progress in the Science and Technology of the Rare Earths (*LeRoy Eyring*, Hrsg.), Vol. 3, S. 272. Pergamon Press. 1968.
- <sup>7</sup> *R. P. Turcotte*, *J. O. Sawyer* und *L. Eyring*, Inorg. Chem. **8**, 238 (1969).
- <sup>8</sup> *Z. Ban* und *M. Sikirica*, Acta Cryst. **18**, 594 (1965).