

THERMISCHE ZERSETZUNG DES CAESIUMJODOBISMUTATS(III)

K. Boguslawska, A. Cyganski und J. Krystek

INSTITUT FÜR ALLGEMEINE CHEMIE, POLITECHNIKUM, LÓDZ, POLEN

(Eingegangen am 8. August, 1985)

The thermal analysis of caesiumjodobismuthate(III) was carried out. From the results and the chemical and diffractometric analysis of sinters, the mechanism of thermal decomposition of this compound was established.

Die Darstellung des Caesiumjodobismutats(III) wurde im Jahre 1897 von Wels und Foote [1] beschrieben, die Zusammensetzung dieser Verbindung haben Meloche und Clark [2] im Jahre 1930 festgelegt. Diese Verbindung wurde von Tananejew und Harmasz [3] zum Nachweis des Caesiums genutzt. Auf Grund der Bildungsreaktion von $\text{Ca}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ wurden auch einige gravimetrische [4–10] und spektralphotometrische [11, 12] Methoden der Bestimmung von Caesium entwickelt. Den Einfluss der Temperatur untersuchend wurde von Meloche und Clark [2] festgestellt, dass das Salz bei Erhitzung in trockener Luft bis 210° praktisch unverändert bleibt. Bei weiterer Erhitzung auf über 230° trat Iodoverlust ein. Der nach der Röstung verbleibende Rückstand war orangefarbig bis weissgelb. Die Autoren glauben auf Grund des Masse- und Farbverlusts des Sinters, dass sich die Zusammensetzung des Endproduktes der Formel $3 \text{CsJ} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ nähert.

In der vorliegenden Arbeit wird die thermische Analyse des Caesiumjodobismutats(III) beschrieben. Aus den Ergebnissen der thermischen, chemischen und diffraktometrischen Analysen der Sinterprodukte wurde der Mechanismus der thermischen Zersetzung ermittelt.

Die Untersuchung der thermischen zersetzung von $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

Die thermische Analyse wurde mittels eines Derivatographs MOM, Typ 00102 ausgeführt. Die Einwaage betrug 200 mg, die Aufheizgeschwindigkeit $2,5^\circ$, 5° und $20^\circ/\text{min}$, als Bezugssubstanz wurde $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ eingesetzt. Die Empfindlichkeit der Galvanometer für die entsprechenden Kurven betrug: DTA–15, DTG–20, TG–200.

Die Röntgenstrukturanalyse der untersuchten Verbindung sowie der während der thermischen Zersetzung erhaltenen Sinter wurden auf dem Diffraktometer DRON-3, Sowjetunion-Herstellung durchgeführt, die mittels des Nickelfilters filtrierte Cu—K α -Strahlung verwendend. Die Intensität der von den Kristallen reflektierten Strahlen wurde mit dem Szintillationszähler RSJ-0 im Glanzwinkelbereich $2\theta = 6$ bis 60° registriert.

Thermische Analyse des Caesiumjodobismutats(III)

Thermische Zersetzungskurven der untersuchten Verbindung sind in Abbildung 1 dargestellt

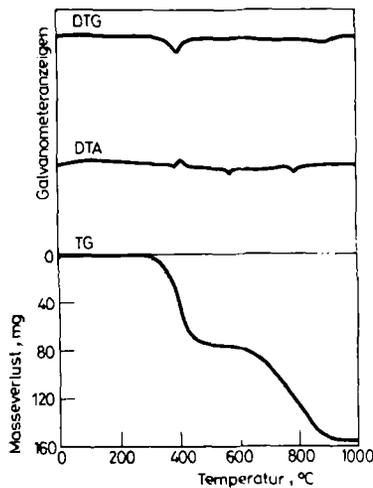


Abb. 1 Die thermischen Kurven von Cs₃Bi₂I₉

Aus der TG-Kurve geht hervor, daß Cs₃Bi₂I₉ bis zu einer Temperatur von 320° unverändert bleibt. Über diese Temperatur ist bis zu einer Temperatur von 500° ein Massenverlust zu beobachten. Von 500° bis 610° ist die Masse der Probe konstant, während bei höheren Temperaturen bis zu 900° ein kontinuierlicher Massenverlust erfolgt. Oberhalb 900° bleibt die Masse des Sinters konstant.

Die Kurve-DTA weist auf drei Umwandlungen hin, zwei endotherme und eine exotherme. Die erste — exotherme — Umwandlung erfolgt im Temperaturintervall von 410–450° und ist mit einem schnellen Verlust an Masse verbunden. Die zweite — endotherme Effekt — tritt im Temperaturintervall von 600–610° auf und ist zwei Vorgängen zuzuschreiben: der allotropen Umwandlung von β -Bi₂O₃ in α -Bi₂O₃ [13, 14] sowie dem Schmelzen des Caesiumjodides [5].

Die dritte Umwandlung ist auch endotherm, geht im Temperaturintervall von 780–810° vor sich und steht mit der Schmelztemperatur von Bi₂O₃ im Zusammen-

hang. Die Aufheizgeschwindigkeit beeinflusst in den Grenzen von 2,5° bis 20°/Min. den Verlauf der thermischen Zersetzung von $Cs_3Bi_2I_9$ nicht.

Bereitung der Sinter

Zur Untersuchung des Verlaufs der während der thermischen Zersetzung des Caesiumjodobismutats(III) verlaufenden Reaktionen wurden Sinter hergestellt. Diese wurden auf folgender Weise bereitet: bei 130° getrocknetes $Cs_3Bi_2I_9$ wurde im Silitstabofen bis zu der Temperatur erhitzt, bei der nach der TG-Kurve Massekonstanz einsetzt. Zur Kontrolle des Darstellungsprozesses der Sinter wurde der Massenverlust ermittelt und mit den aus der TG-Kurve erhaltenen Werten verglichen. Folgenden Temperaturen wurden für die Bereitung der Sinter gewählt:

Sinter I — 550° — Temperatur der Beendung der ersten thermischen Umwandlung,

Sinter II — 950° — Temperatur der Beendung der dritten thermischen Umwandlung.

Der Sinter I war nach dem Herausnehmen aus dem Ofen dunkelgelb bis orangefarbig, nach der Erkaltung aber weiss oder hellgelb. Dies weist auf Anwesenheit von Wismutoxid hin. Der Massenverlust ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1 Masseverlust nach der Röstung von $Cs_3Bi_2I_9$ bei 550°C

Nr.	Masse des	Masse des	Masseverlust		Differenz, %
	Niederschlag, g	Sinters, g	gefunden, %	gerechnet, %	
1	0,5394	0,3453	35,98		1,21
2	0,5418	0,3423	36,82		1,10
3	0,8749	0,5545	36,62	36,42	0,55
4	1,0003	0,6371	36,31		0,30

Sinter I wurde im Porzellantiegel, Sinter II dagegen im Eisentiegel, da in diesem Falle der Rückstand nach der Röstung mit dem Material des Porzellantiegels verschmolz. Diese Eigenschaft ist charakteristisch für Wismutoxid [16].

Analyse des Sinters I

In dem bezeichneten Sinter wurden Wismut und Jodide bestimmt. Die Bestimmung des Wismuts wurde durch komplexometrische Titration mit EDTA-Lösung gegen Pyrogallolrot [17] ausgeführt. Der Sinter wurde in heisser konzentrierter Salpetersäure gelöst, und dann der eigentliche pH-Wert mit NH_3 -Lösung eingestellt.

Die Bestimmung der Jodide wurde nach der Methode von Volhard in der durch einstündige Laugung des Sinters mit siedenden Wasser erhaltenen Lösung

Tabelle 2 Wismutgehalt des Sinters

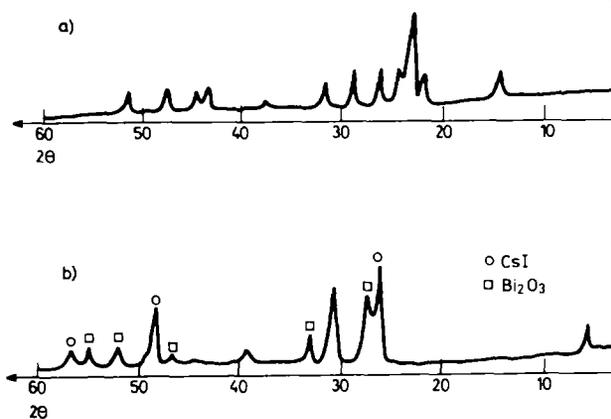
Nr.	Masse der Probe, g	Gefunden, %	Gerechnet, %	Differenz, %
1	0,1924	33,72		0,48
2	0,2872	33,43	33,56	0,39
3	0,1340	33,51		0,15

Tabelle 3 Jodidgehalt des Sinter

Nr.	Masse der Probe, g	Gefunden, %	Gerechnet, %	Differenz, %
1	0,0646	30,48		0,29
2	0,1276	30,41	30,57	0,52
3	0,1516	30,76		0,62

ausgeführt. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefasst.

Diffraktometrisch wurden im Sinter I (Abb. 2) Caesiumiodid und Wismutoxid nachgewiesen.

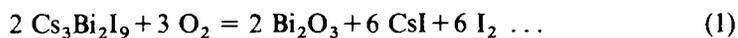
**Abb. 2** Diffraktogramme von: a) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$; b) Sinter in 550° ; \circ CsI, \square Bi_2O_3

Analyse des Sinters II

Die Masse des Rückstandes nach Röstung der $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ -Probe bei 950° sowie die diffraktometrische Analyse weisen nur auf die Anwesenheit von Wismutoxid (Bi_2O_3) im Sinter II hin.

Reaktionsmechanismus der thermischen Zersetzung des Caesiumjodobismutats(III)

Auf Grund der ausgeführten Untersuchungen kann festgestellt werden, dass die thermische Zersetzung des Caesiumjodobismutats(III), die in Luft im Temperaturintervalle von 410–450° vor sich geht, nach folgender Gleichung verläuft:



Dieser Reaktion entspricht ein Massenverlust von 36,24% sowie eine Zusammensetzung des Rückstandes von 62,58% Caesiumjodid und 37,42% Wismutoxid.

Der Massenverlust der Probe oberhalb von 600° ist einer Abgabe von Caesiumjodid aus dem Rückstand zuzuschreiben. Das zeigt der identische Verlauf der thermischen Kurven von $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (Abb. 1) und CsI [15] bei Temperaturen oberhalb 600° sowie die Zusammensetzung des Sinters II.

Schlussbemerkung

Auf Grund der Menge des im thermischen Process in Temperatur 500° ausgeschiedenen Iodes, kann gemäss der Gleichung (1) der Caesiumgehalt quantitativ bestimmt sein.

Diese Arbeit ist durch die Polnische Wissenschaften Akademie finanziert. Problem MR. I. 32.

Literatur

1. H. L. Wells und H. Foote, *Am. J. Sci.*, 3 (1897) 461.
2. C. C. Meloche und P. V. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, 52 (1930) 907.
3. N. A. Tananajew und H. P. Harmasz, *Z. Anal. Chem.*, 89 (1932) 259.
4. R. H. Feldman, *Z. Anal. Chem.*, 102 (1935) 102.
5. H. E. Pljuszczew und B. G. Korszunow, *Z. Anal. Chim.*, 10 (1955) 119.
6. Tadashi Hara, *Bull. Inst. Chem. Rez. Kyoto Univ.*, 37 (1959) 112.
7. Tadashi Hara, *ibid.*, 37 (1959) 120.
8. Tadashi Hara, *ibid.*, 37 (1959) 126.
9. Tadashi Hara, *ibid.*, 37 (1959) 132.
10. Masayoshi Ishibashi und Tadashi Hara, *ibid.*, 37 (1959) 172.
11. Tadashi Hara, *ibid.*, 37 (1959) 139.
12. K. Bogusławska, M. Ciepliński und A. Cygański, *Chem. Anal.*, 30 (1985) 281.
13. E. Gattou und H. Schröder, *Z. Anorg. Chem.*, 318 (1962) 176.
14. E. Gattou und D. Schütze, *ibid.*, 328 (1964) 44.
15. L. Erdey, G. Liptay und S. Gal, *Talanta* 12 (1965) 257.
16. E. Józefowicz, *Chemia nieorganiczna*, PWN, Warszawa 1961, S. 405.
17. F. J. Welcher, *Zastosowanie analityczne kwasu wersenowego*, WNT, Warszawa 1963, S. 208.

Zusammensetzung — Es wurde die thermische Analyse des Caesiumjodobismuthats(III) ausgeführt. Aus den Ergebnissen dieser sowie der chemischen und diffraktometrischen Analysen der Sinterprodukte wurde der Reaktionsmechanismus der thermischen Zersetzung dieser Verbindung festgestellt.

Резюме — Проведен термический анализ иодовисмутата(III) цезие. Исходя из данных химического и диффрактометрического анализов спекшегося продукта, установлен механизм термического разложения данного соединения.