

Über die Gewinnung und Thermostabilität von Chalkogenaten des Antimons und des Wismuts

I. Gewinnung und Untersuchung der Thermostabilität von Antimonselenit

Von

Z. Bontschewa-Mladenowa und Sw. Tschawdarowa

Institut für Chemie und Technologie der Halbleitermaterialien,
Hochschule für chemische Technologie, Sofia-Darwenica (Bulgarien)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Dezember 1968)

Beschrieben wird eine Methode zur Gewinnung von Antimonselenit-Pentahydrat $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Untersucht wird seine Thermostabilität an der Luft und im Vak. nach Methoden der thermischen, thermogravimetrischen, röntgenographischen und chemischen Analyse. Das wahrscheinlichste Schema der thermischen Zersetzung wird angegeben.

Preparation and Thermal Stability of the Chalkogenates of Antimony and Bismuth, I.

A method has been described of obtaining antimon(III)selenite-hydrate $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. There has been studied the thermal resistance in air and in vacuum with the aid of the methods of thermal, thermogravimetric, X-ray, and chemical analysis. There has been suggested a most probable scheme of thermal dissociation of the compound.

Die Erforschung der Selenite, Selenate, Tellurite und Tellurate von Antimon und Wismut ist nicht nur zur Ergänzung unseres Wissens über ein Gebiet der anorganischen Chemie wichtig, sondern auch ein aktuelles Problem in Hinblick auf die wachsenden Ansprüche der Halbleitertechnik. Es ist bekannt, daß die Chalkogenide des Antimons und Wismuts als thermoelektrische Materialien (Antimontellurid, Wismuttellurid, Wismutselenid oder deren Legierungen)¹ oder als photoempfindliche Materialien

¹ H. J. Goldsmid, Applications of Thermoelectricity, Methuen, London 1960.

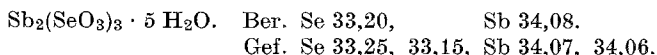
(Wismuttellurid, Wismutselenid und entsprechende Legierungen)² Anwendung finden.

Beim Erhitzen an der Luft oder in Sauerstoffatmosphäre ändern sich ihre Eigenschaften, wobei die bei dieser Oberflächenoxydation gewonnenen Produkte die Halbleitercharakteristik des ursprünglichen Halbleitermaterials verbessern³. In Verbindung damit ist die Untersuchung der Chalkogenate von Antimon und Wismut von besonderem Interesse für die richtige Auswertung des Prozesses dieser Aktivierung. Außerdem ist die Untersuchung der Eigenschaften dieser Chalkogenate von Interesse für die Metallurgie des Selens und Tellurs sowie des Wismuts und Antimons (Selen und Tellur begleiten fast immer Wismut und Antimon in den Ausgangsstoffen), auch interessiert sich die analytische Praxis für einige von ihnen⁴.

Die Literatur über die Selenite des Antimons beschränkt sich auf einige Angaben über die basischen und sauren Antimonsele nit der Zusammensetzung $2 \text{SeO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ und $4 \text{SeO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ sowie⁵ über das normale Antimonsele nit $\text{Sb}_2(\text{SeO}_4)_3$. In der Literatur findet sich keine Beschreibung der Synthese von neutralem Antimonsele nit.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Synthese, Eigenschaften und Thermostabilität der Verbindung $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, wobei Methoden der thermischen, thermogravimetrischen, röntgenographischen und chemischen Analyse benutzt werden.

Als Ausgangsstoffe wurden benutzt: 1. Selenige Säure, gewonnen durch die Oxydation von Selen mit konz. HNO_3 . Das Produkt wurde nach der Sulfit-Kreislauf-Methode gereinigt⁶ und wies einen Gehalt von $2 \cdot 10^{-2}\%$ Tellur auf. 2. Antimonchlorid, gewonnen durch Auflösen von Antimon der Klassifikation 4N in Königswasser und anschließendes Verdampfen mit konz. HCl bis zur Entfernung der Nitrationen. Die gewonnene Lösung wurde anschließend auf $\text{pH} = 3-4$ gebracht. Zu diesem Zwecke wurden Säuren p. a. (Merck) benutzt. Die Selenige Säure wurde im Überschuß (300%) gegenüber dem Antimontrichlorid verwendet. Im siedenden Wasserbad entstand ein weißer Niederschlag, der filtriert und mit bidestill. Wasser bis zum Verschwinden der Chlorionen gewaschen wurde. Anschließend wurde zwischen Filterpapier und dann im Exsikkator getrocknet. Die chemische Analyse des so gewonnenen Produktes wurde nach *Cluley* und *Profitt*⁷ durchgeführt.



² *J. G. Austin*, Proc. Phys. Soc. **72**, 546 (1958); *R. Sehr* und *L. R. Testardi*, J. Physic. Chem. of Sol. **23**, 1219 (1962).

³ *A. F. Gibson* und *T. S. Moss*, Proc. Physic. Soc. **63 A**, 176 (1950).

⁴ *D. S. Deshmukh* und *E. T. Varkey*, J. Indian Chem. Soc. **30**, 645 (1953).

⁵ *L. F. Nilson*, Bull. Soc. Chim. France [2] **23**, 499 (1875); *C. A. Cameron* und *J. Macallan*, Proc. Roy. Soc. **46**, 33 (1889).

⁶ *C. M. Голянд*, *E. A. Ткачева*, Ж. хим. пром. **2**, 45 (1947).

⁷ *H. J. Cluley* und *P. M. C. Profitt*, Analyst **85** (1016), 815 (1960).

Qualitativ wurde Wasser durch das Infrarotspektrum nachgewiesen, quantitativ wurde es durch Trocknen des Produktes bis zu konstantem Gewicht bei verschiedenen Temperaturen einschließlich der Temperatur, die dem ersten thermischen Effekt entspricht, sowie durch Trocknen über P_2O_5 bestimmt. Außerdem wurde der Wassergehalt auf thermogravimetrischem Wege prozentuell nachgewiesen⁸.

Es wurde festgestellt, daß sich die Reihenfolge, in der die Reagentien zugeführt werden, auf die Reproduzierbarkeit der Resultate auswirkt. Die besten Resultate, nämlich die exakte Zusammensetzung $Sb_2(SeO_3)_3 \cdot 5 H_2O$, erhielten wir beim Zufügen der Säure zur Antimonchloridlösung. Im umgekehrten Falle entstanden Niederschläge wechselnder Zusammensetzung. Es sei betont, daß in keinem unserer Versuche die von *Nilson*⁵ beschriebenen Zusammensetzungen bestätigt werden konnten.

Das Antimonselenit stellt einen weißen, röntgenamorphen, wenig in Äthanol und konz. Salzsäure, sehr gut in Salpetersäure (mit einem Zusatz von Weinsäure) löslichen Stoff dar. In Wasser und in konz. Salpetersäure ist es unlöslich. Bei der Untersuchung in einem Immersionsmittel (Glycerin) erscheint es als isotroper und homogener Stoff. Das spezif. Gewicht $d^{20} = 3,40 \pm 0,1$ wurde pyknometrisch bestimmt⁹. Der Stoff blieb auch nach 15täg. Tempern bei einer Temperatur etwas unter der der vollständigen Wasserabgabe röntgenomorph. Als amorph erwies sich auch die Grundphase der verschiedenen Produkte, die bei der Untersuchung der Thermostabilität von Antimonselenit gewonnen wurden, mit Ausnahme jener Produkte, in denen Selen fehlt (gewonnen bei Temperaturen über $550^\circ C$).

Die Thermostabilität von Antimonselenit wurde mit Hilfe eines Derivatographen, Typ OD-102, untersucht⁸. Zu diesem Zwecke wurde der Platintiegel mit 0,2—0,5 g des Stoffes beschickt und der Ofen mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $5-6^\circ C/min$ in offenem Tiegel erhitzt. Die Erhitzungskurve von $Sb_2(SeO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ (Abb. 1) gibt folgende thermische Effekte zu erkennen: von $50-232^\circ C$ ein starker endothermer Effekt, von $268-357^\circ C$ der zweite, von $357-450^\circ C$ der dritte und von $485-525^\circ C$ der vierte endotherme Effekt.

Zwecks Erklärung der Wärmeeffekte wurden verschiedene Proben bei einer Temperatur etwas über der des jeweiligen Wärmeeffektes entnommen. Diese Proben wurden neben einer thermogravimetrischen Interpretation⁸ noch der Röntgenphasen- und chemischen Analyse sowie der mikroskopischen Untersuchung in einem Immersionsmittel unterworfen. Außerdem wurden Beobachtungen mit einem Stereomikroskop durchgeführt. Die Röntgenogramme wurden nach *Debye—Scherrer* ($Fe-K_{\alpha + \beta}$ -Strahlung) in einer RKD-Kammer, $d = 57,3$ mm, nach der asymmetrischen Methode gewonnen. Sie wurden mit einer Genauigkeit von 0,05 mm

⁸ *J. Paulik, F. Paulik und L. Erdey*, Talanta Review **13**, 1405 (1966).

⁹ *E. M. Bontschedt-Kupletskaja*, Определение удельного веса минералов, Изд-во АН СССР, 1951 г.

mit Hilfe eines Komparators gemessen. In allen Proben wurde der Gehalt an Antimon und an IV- sowie VI-wertigem Selen bestimmt, wobei die nach der Methode von *Scherhauser*¹⁰ durchgeführte Analyse auf VI-werti-

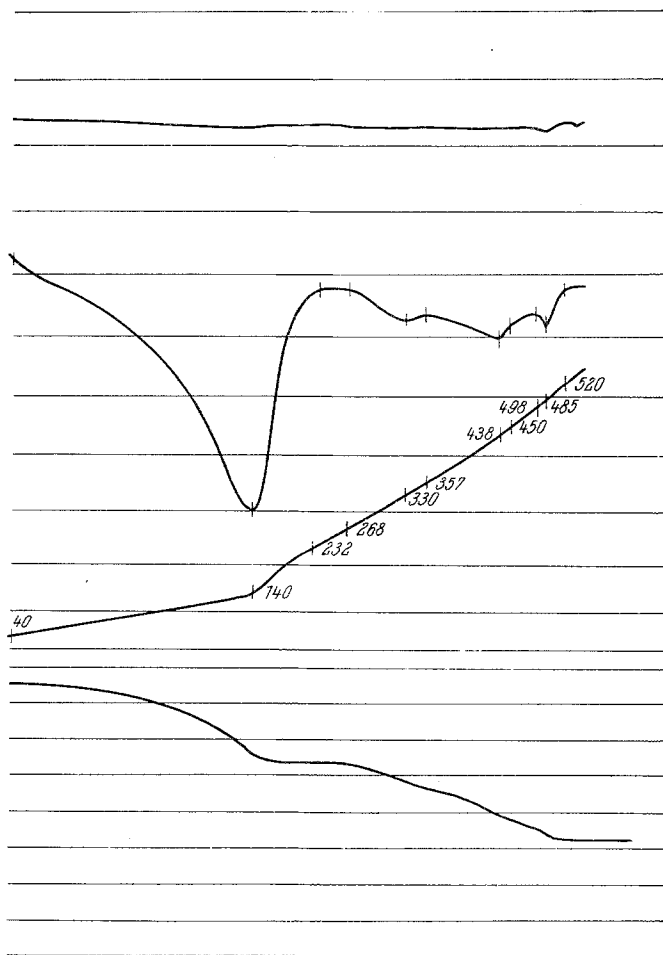


Abb. 1. Erhitzungskurve von $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

ges Selen in allen Fällen ein negatives Resultat ergab. Auch bei 15täg. Tempern blieb die Grundphase (in den bis 550° C entnommenen Proben) röntgenamorph.

Durch stufenweises Erhitzen bei verschiedenen Temperaturen (50°, 70°, 90° und 150° C) bis zu konstantem Gewicht sowie bei Trocknung über P_2O_5

¹⁰ *M. Scherhauser, Z. anal. Chem.* **164**, 327 (1958).

wurde nachgewiesen, daß die Entwässerung des $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ allmählich vor sich geht. Bis 50°C verliert das Antimon-selenit-Pentahydrat zwei Moleküle Wasser, zwischen 50 und 232°C auch die restlichen drei Moleküle. Diese Umwandlung ließ sich auch durch Trocknen bei 150°C über P_2O_5 nachweisen sowie nach der thermogravimetrischen Kurve, die den Gewichtsverlust beim ersten thermischen Effekt zeigt. Der prozentuelle, nach der thermogravimetrischen Kurve bestimmte Gewichtsverlust beläuft sich auf $4,70\%$ bei 50°C , bzw. $8,80\%$ bis 232°C [Ber., beim Übergang von $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$: $5,03\%$, beim Übergang von $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3$: $7,81\%$]. Der Gesamtgewichtsverlust beträgt $13,50\%$ nach der thermogravimetrischen Kurve, $12,97\%$ beim Trocknen über P_2O_5 (ber. $12,59\%$). Folglich entspricht der erste große endotherme Effekt, der sich auf der Erhitzungskurve von 50 — 232°C abzeichnet, dem Verlust von drei Molekülen Wasser, wobei bei 140°C die Wasserabspaltung mit der höchsten Geschwindigkeit vor sich geht.

Tabelle 1

Temp., $^\circ \text{C}$	Gehalt in %		Phasenzusammensetzung
	Sb	Se(IV)	
300	41,70	36,82	röntgenamorphes $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3$
380	79,70	25,89	rö.amorphe Phase + Sb_2O_3 + Sb_2O_5
470	—	—	rö.amorphe Phase + Sb_2O_3 + Sb_2O_5
600	75,26	—	Sb_2O_5
970	83,28	—	Sb_2O_3
Ausgangsprodukt			
$\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	34,07	33,20	röntgenamorphes $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
ber. für $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	34,08	33,20	
ber. für $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3$	39,00	37,93	
ber. für Sb_2O_5	75,27	—	
ber. für Sb_2O_3	83,88	—	

Die bei 300°C entnommene Probe, rosa gefärbt und pulverförmig, hatte die Zusammensetzung $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3$ (Tab. 1). Sie ist homogen, röntgenamorph, bei mikroskopischer Beobachtung in einem Immersionsmittel erscheint sie isotrop. Über 300°C gelang es uns allerdings nicht, das Vorhandensein einer definierten Phase vom Typ $x \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot y \text{SeO}_2$, wobei $x : y < 1 : 3$, nachzuweisen, obwohl wir mit einer solchen rechneten. Die folgenden, bei 380 und 470°C entnommenen Proben erwiesen sich als heterogen und ergaben außerdem unscharfe Röntgenogramme, die es uns nicht gestatteten Rückschlüsse zu ziehen. Aus diesem Grunde trennten wir die Phasen unter dem Stereomikroskop mit Hilfe einer Nadel und

unterzogen anschließend die so gewonnenen Phasen, deren eine rosa gefärbt und isotrop, die andere cremefarben und anisotrop war, einzeln der

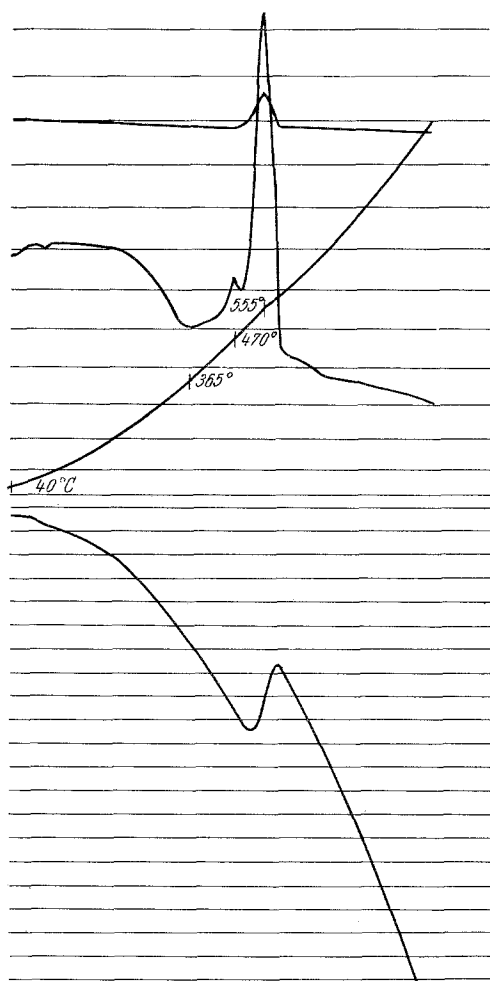


Abb. 2. Erhitzungskurve von Sb_2O_3

Röntgenanalyse. Die rosa Probe bewahrte unter den Versuchsbedingungen (15täg. Tempern) ihren röntgenamorphen Charakter und erwies sich nach der chemischen Analyse als $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3$, während sich die cremefarbene als Gemisch der Grundphase (Sb_2O_3) mit einer Beimengung von Sb_2O_5 erwies¹¹. Eine Phase vom Typ $x\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SeO}_2$, mit $x : y < 1 : 3$,

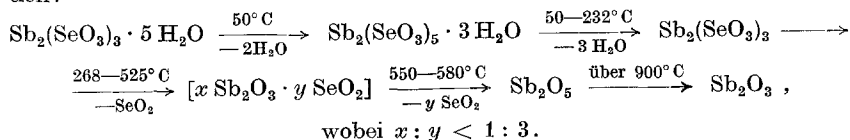
¹¹ L. I. Mirkin, Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, Гос. изд-во физ-матем. лит., М. 1961, стр. 539.

existiert folglich nicht, oder das Intervall ihrer Existenz ist sehr klein, wodurch ihre Untersuchung erschwert wird. Die chemische Analyse der bei 380 und 470° C entnommenen Proben zeigte einen stark verminderten Gehalt an Selen gegenüber dem an Antimon (Tab. 1), wodurch die Rückschlüsse auf Grund der thermogravimetrischen Kurve und die Resultate der Thermoanalyse hinsichtlich der stufenweisen thermischen Dissoziation des dehydrierten Antimonselenits bekräftigt werden.

Bei 600 und 970° C wurden Proben entnommen und chemisch und röntgenographisch untersucht. Die bei 600° C entnommene Probe entspricht der Zusammensetzung Sb_2O_5 und die bei 970° C entnommene der Zusammensetzung Sb_2O_3 (Tab. 1)¹¹.

Außer an der Luft wurden auch Versuche durch Erhitzen von $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Vak. in einem aus Quarzglas gefertigten *Stepanow*-Gefäß durchgeführt. Nach dem Beschicken mit dem Stoff und Evakuieren auf 10^{-3} Torr Restdruck wurde das Seitenröhrchen abgeschmolzen. Die Konstruktion ist günstig insofern, als durch das Vorhandensein eines Mantels für die bis zur Mitte der Probe reichenden Thermofühler eine genaue Temperaturablesung des Systems ermöglicht wird. Die in dem Gefäß erhitze Probe weist die Zusammensetzung $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3$ auf. Über 150° C explodierten die Versuchsgefäße infolge des hohen Druckes der Gasphase, so daß oberhalb dieser Temperatur keine Versuche im Vak. durchgeführt werden konnten.

Da die Ausgangs- und eine der bei der thermischen Dissoziation gewonnenen Phasen sich als röntgenamorph erwiesen, können wir keine vollständig begründete Erklärung des Dissoziationsprozesses geben. Aus dem Derivatogramm (Abb. 1), das gut reproduzierbar ist, kann als wahrscheinlichster Dissoziationsmechanismus der folgende angenommen werden:



Der letzte Vorgang (aus der Literatur bekannt) wurde auch unsererseits bestätigt durch ein Derivatogramm (Abb. 2) bei den gleichen Bedingungen (Temperatur und Aufheizgeschwindigkeit des Sb_2O_3). Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, verläuft im Temperaturintervall von 470 bis 600° C die Oxydation des Sb_2O_3 zu Sb_2O_5 , was auch durch die Resultate der chemischen Analyse und auf thermogravimetrischem Wege bestätigt wird.

Die Autoren möchten Herrn Dr. *A. S. Paschinkin* für die ihnen erwiesene Unterstützung bei den röntgenographischen Untersuchungen ihren aufrichtigen Dank aussprechen.