

Über die Gewinnung und Thermostabilität der Chalkogenate von Antimon und Wismut, 2. Mitt.:

Gewinnung und Untersuchung der Thermostabilität von Wismuttellurit

Von

Z. Bontschewa-Mladenowa, A. S. Paschinkin und M. Tzetzowa

Abteilung für Chemie und Technologie der Halbleiternaterialien des Chemisch-technologischen Instituts, Sofia-Darwenitza (Bulgarien), und Abteilung für Anorganische Chemie der Staatsuniversität Moskau

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Januar 1969)

Wismuttellurit-Trihydrat $\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wurde hergestellt und sein Verhalten thermisch, thermogravimetrisch, chemisch sowie phasen-röntgenographisch studiert. Es wurde festgestellt, daß bei $175\text{--}192^\circ \text{C}$ das Trihydrat in das Dihydrat übergeht, das bei $275\text{--}300^\circ \text{C}$ eine monotrope Umwandlung erfährt. Bei weiterem Erhitzen erfolgt eine partielle Oxidation des Te(IV) zu Te(VI), begleitet von einem exothermen Effekt, der bei $348\text{--}366^\circ \text{C}$ auftritt. Die vollkommene Entwässerung der Substanz tritt bei $480\text{--}500^\circ \text{C}$ ein. Bei $525\text{--}600^\circ \text{C}$ wird Te^{6+} wieder zu Te^{4+} reduziert und schmilzt das Wismuttellurit.

Preparation and Thermostability of the Chalkogenates of Antimony and Bismuth, II: Preparation and Thermostability of Bismuth Tellurite

Bismuth tellurite—the tri-hydrate—has been prepared. By thermal, thermo-gravimetric, chemical, as well as phase-roentgenographic analysis, the behaviour of $\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ upon heating has been studied. It was found that at $175\text{--}192^\circ \text{C}$ the tri-hydrate passes into the di-hydrate, which at $275\text{--}300^\circ \text{C}$ undergoes a monotropic transformation. On further heating, a partial oxidation of Te(IV) to Te(VI) takes place, accompanied by an exothermal effect at $348\text{--}366^\circ \text{C}$. The complete desiccation of the substance takes place presumably at $480\text{--}500^\circ \text{C}$. At $525\text{--}600^\circ \text{C}$ Te^{6+} is again reduced to Te^{4+} and the bismuth tellurite melts.

Wismuttellurit stellt eines der möglichen Oxidationsprodukte des Wismuttellurids dar, was im Zusammenhang mit der Fähigkeit des letzteren, beim Erhitzen an der Luft seine Photosensibilität im IR-Gebiet des Spektrums zu erhöhen¹, interessant ist. Kenntnisse über die Eigenschaften und Thermostabilität des Wismuttellurits sind auch deshalb wichtig, weil sie die Prozesse klären können, welche beim oxidierenden Rösten des Anodenschlammes — aus der elektrolytischen Raffination des Kupfers und des Bleis — stattfinden; der Schlamm enthält auch Wismut (0,1—1,5%) und Tellur (0,3—3,0%)².

Nach *Montignie*³⁻⁵, welcher als erster die Prozesse der Wismuttelluritgewinnung aus der wäßrigen Lösung studiert hat, enthält dieses durch Hydrolyse immer auch gewisse Mengen von Wismuthydroxyd. Wasserfreies Wismuttellurit frei von Beimengungen haben *Andreeva* und *Karapetjantz*⁶ durch Reaktion zwischen Wismutchlorid und Natriumtellurit erhalten. Der gebildete Niederschlag wurde 1 Stde. gekocht und dann aus der Mutterlauge entfernt.

Wir erhielten Wismuttellurit der Zusammensetzung $\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ aus äquimolekularen Lösungen von Natriumtellurit und Wismutchlorid in 4*n*-HCl. Der Niederschlag wird eine Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, filtriert, mit Alkohol und dann mit Äther gewaschen, getrocknet zwischen Filterpapier und nachher im Exsikkator.

Das Natriumtellurit wurde nach *Worobjowa* und *Lawut*⁷ gewonnen, das Wismutchlorid durch Auflösen von reinem metallischem Wismut (Merck, p. a.) in Königswasser und nachfolgendes Abdampfen der Lösung mit überschüss. Salzsäure. Die Analyse des Produkts gab folgende Werte:

$\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Ber. [%] Bi 41,85, Te 38,30. Gef. [%] Bi 41,82, Te 38,25.

Den Wismutgehalt haben wir mit Xylenolorange als Indikator⁸ komplexometrisch bestimmt; das vierwertige Tellur chromatometrisch (Indikator Phenylanthranilsäure⁹). Bei den Versuchen über die Thermostabilität bestimmten wir den Gehalt an sechswertigem Tellur nach der Menge des freigesetzten Chlors jodometrisch⁹. Der Wassergehalt wurde manchmal durch Erhitzen des Präparats bei bestimmter Temperatur bis zu konstantem Gewicht und manchmal nach der thermogravimetrischen Kurve bestimmt. Die An-

¹ *A. F. Gibson* und *T. S. Moss*, Proc. Phys. Soc. **63 A**, 176 (1950).

² *N. N. Muratsch*, „Handbuch der Metallurgie von Nicht-Eisenmetallen“. Wissenschaftlich-techn. Staatsverlag, Moskau 1947, S. 489 (Russ.).

³ *E. Montignie*, Bull. Soc. chim. France [5] **7**, 681 (1940).

⁴ *E. Montignie*, Bull. Soc. chim. France [5] **2**, 864 (1935).

⁵ *E. Montignie*, Bull. Soc. chim. France [5] **6**, 672 (1939).

⁶ *L. L. Andreeva* und *M. H. Karapetjantz*, J. fis. Chim. [russ.] **40**, 476 (1966).

⁷ *O. I. Worobjowa* und *E. A. Lawut*, J. neorg. Chim. [russ.] **3**, 2006 (1958).

⁸ *R. Přibil*, „Komplexometrie“, 2. Aufl., Praha 1959, S. 10.

⁹ *K. K. Samplawskaja*, *E. A. Iwankowa* und *M. H. Karapetjantz*, Isw. Akad. Nauk UdSSR, Ser. Neorg. Mater. II, **1**, 133 (1966).

wesenheit vom Kristallwasser in den Telluriten wurde durch die IR-Spektren bestätigt.

Das spezif. Gewicht des Wismuttellurits ist $4,95 \pm 0,02$. Die Verbindung ist farblos; sie kristallisiert aus der Lösung in Form von kleinen anisotropen Kristallen. Sie löst sich leicht in Schwefel- und Salpetersäure, besonders in der Hitze. In Wasser löst sie sich kaum und unter bedeutender Hydrolyse.

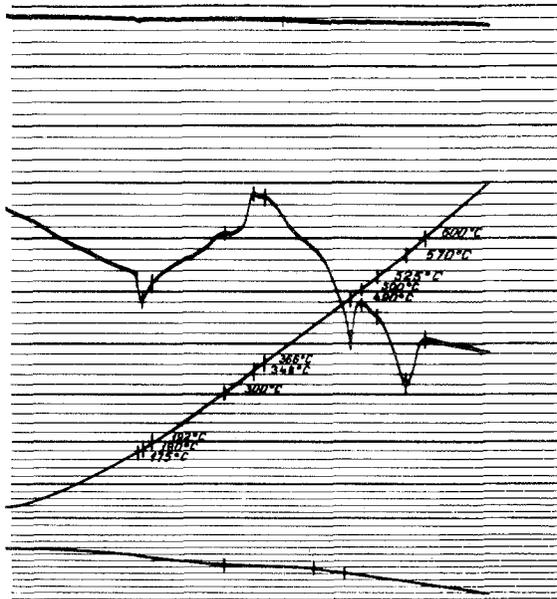


Abb. 1. Erhitzungskurven des $\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Die Thermostabilität des Wismuttellurit-Trihydrates wurde mit Hilfe eines Derivatographen des Typs Paulik-Erdey (Ungarn) untersucht. Die Temperatur wurde mit einem Pt—Pt/Rh-Thermoelement gemessen. Eingewogen wurden 0,5—0,7 g Salz, die Erhitzungsgeschwindigkeit betrug 5—6°/Min. Als Standard wurde Aluminiumoxid verwendet.

In der Differentialthermokerve werden folgende Effekte beobachtet (Abb. 1): ein endothermer Effekt bei 175—192° C; ein kleiner exothermer Effekt bei 300°; ein exothermer Effekt bei 348—366°; dann ein endothermer Effekt bei 480—500° und ein ausgedehnter endothermer Effekt bei 525—600° C. Um die Natur der thermischen Effekte zu klären, erhitzen wir Telluritproben bei verschiedenen Temperaturen und analysierten die erhaltenen Produkte sowohl chemisch als auch röntgenographisch. In Tab. 1 sind die Ergebnisse über die Entwässerung des Tellurits wiedergegeben, während Tab. 2 die Ergebnisse der chemischen Analyse der bei verschiedenen Temperaturen erhitzten Telluritproben zeigt. Abb. 2 gibt Röntgen-Strichdiagramme des Wismuttellurit-Tri-

hydrats und seiner Umwandlungsprodukte beim Erhitzen an der Luft wieder, ferner die röntgenographischen Ergebnisse am wasserfreien Wismuttellurit, erhalten durch Zusammenschmelzen von Wismutoxid und Tellurdioxid (Molverhältnis 1:3) im Korund-Tiegel, der sich in einer evakuierten Quarzampulle befand. Alle Röntgenogramme wurden mit einer PKΔ-57 Kammer (Fe-K_α-Strahlung) aufgenommen.

Tabelle 1. Wasserverlust beim Trocknen von $\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bis zur Konstanz sowie berechnet aus der thermogravimetrischen Kurve

Temperaturintervall, °C	Verlust, %	Verlust, Mol H ₂ O	Bestimmungsmethode
25—90	0,56	~ 0,3	80 Stdn. Trocknen
25—140	1,28	~ 0,7	60 Stdn. Trocknen
25—180	1,51	< 1	40 Stdn. Trocknen
25—195	1,70	1	thermogravimetrische Kurve
25—200	1,80	1	140 Stdn. Trocknen

Tabelle 2. Analyse des $\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, sowie der Produkte seiner Erhitzung auf verschiedene Temperaturen

t, °C	Gehalt, %			Formel
	Bi	Te(IV)	Te(VI)	
Ausgangssalz	41,82	38,25	—	$\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
275 (Phase A)	43,3	39,7	—	$\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
275 (Phase B)	43,2	39,4	—	$\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
400	42,1	16,3	21,8	
530	43,1	32,9	6,3	$\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_3$
580	43,9	37,1	2,5	$\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_3$
700	44,1	40,3	—	$\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_3$
900	44,2	40,4	—	$\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_3$
	Berechnet für:			
$\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	41,85	38,30	—	
$\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	42,61	39,04	—	
$\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_3$	44,24	40,52	—	

Die auf Abb. 1 und 2 sowie in den Tab. 1 und 2 wiedergegebenen Daten deuten darauf hin, daß der endotherme Effekt bei 175—192° C dem Verlust von 1 Mol Wasser und der Bildung von Wismuttellurit-Dihydrat entspricht. Der kleine exotherme Effekt bei 300° C bedeutet eine monotrope Umwandlung. Die bei 275° C hergestellte Probe erwies sich als eine Mischung zweier Phasen — einer weißen und einer grauen. Diese Phasen wurden voneinander getrennt und analysiert. Ihre chemische Zusammensetzung ist identisch (Tab. 2), während ihre Röntgenogramme

verschieden sind (Abb. 2). Die bei 400° C erhaltene Probe ergab einen größeren Gehalt an Te^{6+} (Tab. 2).

Der bei 348—366° C beobachtete ausgedehnte exotherme Effekt deutet auf eine schnelle Oxidation des Tellurits hin. Die Form des „Peak“ kann durch die gleichzeitige Abspaltung vom Wasser erklärt werden,

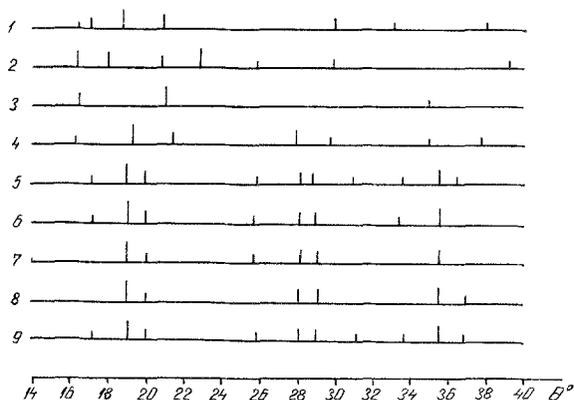


Abb. 2. Strichdiagramme des Wismuttellurits und seiner Erhitzungsprodukte: — 1. Ausgangssubstanz $\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. — 2. Produkt, erhalten durch Erhitzen auf 275° C (Phase A). — 3. Produkt, erhalten durch Erhitzen auf 275° C (Phase B). — 4. Produkt, erhalten durch Erhitzen auf 400° C. — 5. Produkt, erhalten durch Erhitzen auf 530° C. — 6. Produkt, erhalten durch Erhitzen auf 580° C. — 7. Produkt, erhalten durch Erhitzen auf 700° C. — 8. Produkt, erhalten durch Erhitzen auf 900° C. — 9. $\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_3$, erhalten durch direkte Synthese aus Bi_2O_3 und TeO_2

aber die vollkommene Entwässerung geschieht erst bei höherer Temperatur, was vermutlich den endothermen Effekt bei 480—500° C verursacht. Die Wiederreduktion des sechswertigen Tellurs zu vierwertigem entspricht dem ausgedehnten endothermen Effekt bei 525—600° C. Der Reduktionsprozeß ist vom Schmelzen des Tellurits begleitet, was auch visuell beobachtet wurde. Die durch Erhitzen bis 530 und 580° C erhaltenen Proben entsprechen — nach den Daten der Analyse — dem wasserfreien Wismuttellurit (Tab. 2), und sind nach den röntgenographischen Daten identisch mit dem wasserfreien Wismuttellurit, das durch Schmelzen der Komponenten erhalten wurde.

Es muß bemerkt werden, daß bei der Oxidation des Wismuttellurits, wasserfrei an der Luft oder in einer Sauerstoffatmosphäre, ähnlich wie bei der Oxidation von Bleitellurit unter denselben Bedingungen¹⁰, keine Bildung von sechswertigem Tellur beobachtet wird¹¹.

¹⁰ O. I. Tamanaewa und A. W. Nowoselowa, Isw. Akad. Nauk UdSSR, Ser. Neorg. Mater. III, **1**, 114 (1967).

¹¹ Z. Bontschewa-Mladenowa, Dissertation (Kurzreferat), Staatsuniversität Moskau, 1969.