

## Über die Gewinnung und Thermostabilität der Chalkogenate von Antimon und Wismut, 3. Mitt.:

Gewinnung und Untersuchung der Thermostabilität  
von Antimontellurit

Von

**Z. Bontschewa-Mladenowa** und **R. Schopowa**

Abteilung für Chemie und Technologie der Halbleiternmaterialien,  
Abteilung für Anorganische Chemie des Chemisch-technologischen Instituts,  
Sofia-Darwenitzza (Bulgarien)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Juni 1969)

Es wird eine Methode zur Gewinnung von Antimontellurit  $\text{Sb}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  beschrieben. Seine Thermostabilität wurde mittels thermischer, thermo-gravimetrischer, phasenröntgenographischer sowie chemischer Analyse studiert und festgestellt, daß die Entwässerung im Temperaturbereich 50—220° C stattfindet, wobei die Geschwindigkeit dieses Prozesses ein Maximum bei 145° C aufweist. Das erhaltene Tellurit dissoziiert bei 505° C zu  $\text{TeO}_2$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (bzw.  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ).

*Preparation and Thermostability of the Chalkogenates of Antimony and Bismuth, III; Preparation and Thermostability of Antimony Tellurite*

A method is described for the preparation of antimony tellurite  $\text{Sb}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . Its thermal stability has been studied by thermal, thermo-gravimetric, phase-roentgenographic, and chemical analysis. It was found that desiccation takes place with in the temperature range of 50—220°, the rate of this process displaying a maximum at 145° C. The obtained tellurite dissociates at 505° C to  $\text{TeO}_2$  and  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , resp.).

Die Anwesenheit von Antimontellurit der Zusammensetzung  $\text{Sb}_2(\text{TeO}_3)_3$  wurde in den Produkten der isothermen Oxidation von

$\text{Sb}_2\text{Te}_3$  nach der manometrischen Methode — unter Sauerstoffzirkulation über die Proben<sup>1</sup> — nachgewiesen. Da in der Literatur Daten über die Gewinnung und Eigenschaften des Antimontellurits fehlen, war es für uns von Interesse, diese Verbindung auf präparativem Wege zu erhalten sowie ihre Thermostabilität zu untersuchen. In dieser Hinsicht ist die vorliegende Mitteilung eine Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Gewinnung und Thermostabilität der Chalkogenite und Chalkogenate von Wismut und Antimon.

Die zur Gewinnung von Antimontellurit benutzten Ausgangsprodukte waren folgende: eine 5proz.  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$ -Lösung, erhalten aus Tellur (T-1) nach

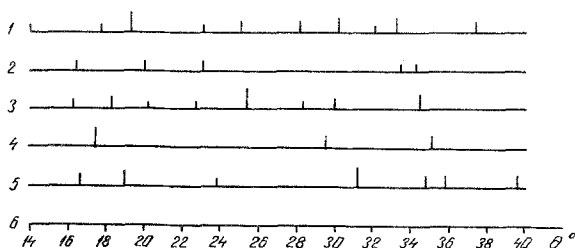


Abb. 1. Strichdiagramme von 1 =  $\text{Sb}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , 2 =  $\text{Na}_2\text{TeO}_3^*$ , 3 =  $\text{SbCl}_3^*$ , 4 =  $\text{Sb}_2\text{O}_3^*$ , 5 =  $\text{TeO}_2^*$

einer in der Literatur<sup>2</sup> beschriebenen Methode,  $\text{SbCl}_3$  in 4*n*-HCl (alle p. a. Merck). Durch Mischen von äquimolekularen Mengen dieser Lösungen erhielten wir farblose, optisch anisotrope Kristalle,  $d_4^{20} = 4,60 \pm 0,05$ , die nach der chemischen Analyse die Zusammensetzung  $\text{Sb}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  hatten:

Gef., %: Tellur = 44,25; Antimon = 28,65. Ber. für  $\text{Sb}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , Tellur = 44,50; Antimon = 28,30.

Das erhaltene  $\text{Sb}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  hydrolysiert in Anwesenheit von Wasser, löst sich nicht in Salzsäure, Schwefel- oder Salpetersäure, ist aber in einer Mischung aus Salpeter- und Weinsäure löslich.

In den Ausgangsprodukten, in dem Antimontellurit und auch in den Produkten der Ausheizung, wurde der  $\text{Te}^{4+}$ -Gehalt nach der Bichromatmethode bestimmt, während der Antimongehalt nach der Permanganatmethode<sup>3</sup> ermittelt wurde. Als Indikator bei der  $\text{Te}^{4+}$ -Bestimmung benutzten wir Phenylanthranilsäure<sup>2</sup>. In den Erhitzungsprodukten des Antimon-

\* Nach L. I. Mirkin, „Handbuch der Röntgen-Strukturanalyse von Polykristallen“, Staatsverlag für Phys. Math., Moskau 1961 (russisch/zit.).

<sup>1</sup> Z. Bontschewa-Mladenowa, Dissertation (Kurzreferat), Universität Moskau, 1969 (russisch).

<sup>2</sup> O. I. Worobjowa und E. A. Lawut, J. neorg. Chim. [UdSSR] 3, 2006 (1958).

<sup>3</sup> H. J. Cluley und P. M. C. Proffitt, Analyst 85, Nr. 1016, 815 (1960).

tellurits wurde auch der  $\text{Te}^{6+}$ -Gehalt, als Differenz zwischen Gesamt- und vierwertigem Tellur<sup>4</sup>, bestimmt.

Proben des  $\text{Sb}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  sowie der Produkte seiner Erhitzung auf verschiedene Temperaturen wurden phasenröntgenographisch analy-

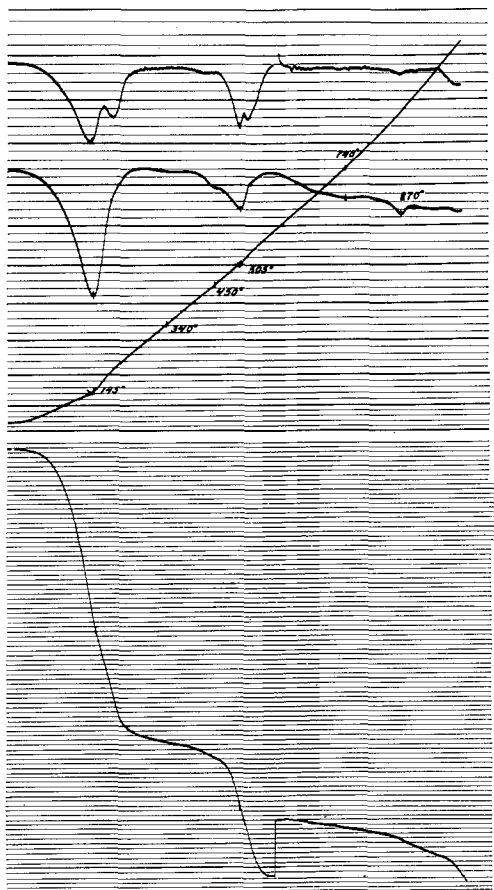


Abb. 2. Erhitzungskurve des  $\text{Sb}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

siert. Die Debyeogramme wurden in einer PKΔ-Kamera, bei  $\text{FeK}\alpha$ -Strahlung nach der asymmetrischen Methode angefertigt, die Linien mit einem Komparator (Genauigkeit 0,05 mm) gemessen. Aus den Ergebnissen, welche in Abb. 1 als Strichdiagramme wiedergegeben sind, ist zu ersehen,

<sup>4</sup> K. K. Samplawskaja, E. A. Iwankowa und M. H. Karapetjantz, *Iswest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Neorg. Mater.*, II, 1, 133 (1966).

daß das Antimontellurit frei von Ausgangsstoffen oder deren Hydrolysenprodukten war.

Die Thermostabilität des Tellurits untersuchten wir mittels eines Derivatographen, wobei die Aufnahme und Dechiffrierung der Derivatogramme nach der bereits beschriebenen<sup>5, 6</sup> Weise vorgenommen wurde. Es wurde festgestellt, daß beim Trocknen über  $P_2O_5$  2 Mol Wasser abgegeben werden.

Aus den Kurven der thermischen und der thermogravimetrischen Analyse (Abb. 2) und den Daten der chemischen und der phasenröntgenographischen Analyse ersieht man, daß die Entwässerung des Antimontellurithydrats schon bei  $50^\circ C$  beginnt, wobei ein Maximum der Geschwindigkeit bei  $145^\circ C$  beobachtet wird; der Prozeß ist bei  $220^\circ C$  beendet.

Das bei  $245^\circ C$  hergestellte wasserfreie  $Sb_2(TeO_3)_3$  stellt eine weiße, feinkristalline Substanz dar, optisch anisotrop,  $d_4^{20} = 4,48$ .

In den durch Erhitzen von Antimontellurit bei  $390^\circ$  und  $430^\circ C$  erhaltenen Proben haben wir einige Prozente  $Te^{6+}$  nachweisen können. In den bei Temperaturen über  $500^\circ C$  hergestellten Proben wurde kein  $Te^{6+}$  beobachtet, was mit den in unserer früheren Arbeit<sup>1</sup> erhaltenen Ergebnissen in Übereinstimmung ist.

Der bei  $505^\circ C$  beobachtete endotherme Effekt entspricht der thermischen Dissoziation der wasserfreien Antimontellurits. Die durch Erhitzen von Antimontellurit über diese Temperatur hinaus erhaltenen Proben zeigten bei der röntgenographischen Untersuchung kein Antimontellurit in dem ganzen studierten Temperaturgebiet von  $505$  bis  $1000^\circ C$ . Die bei  $590^\circ C$  hergestellte Probe entspricht röntgenographisch sowie nach ihrer chemischen Zusammensetzung einer Mischung aus  $TeO_2$  und  $Sb_2O_5$ , während man auf der thermogravimetrischen Kurve bei derselben Temperatur eine Zunahme des Gewichtes beobachtet. Über  $870^\circ C$  hinaus sind die Proben völlig geschmolzen. Die Röntgenogramme der über  $600^\circ C$  erhaltenen Proben weisen nur die Linien von  $TeO_2$  und  $Sb_2O_3$  auf. Wahrscheinlich existiert das in einer früheren Arbeit<sup>7</sup> vermutete Oxytellurit mit der Zusammensetzung  $Sb_2O_3 \cdot TeO_2$  überhaupt nicht, oder aber ist der Bereich seiner Existenz sehr klein.

Ebenso verläuft die thermische Dissoziation des  $Sb_2(TeO_3)_3 \cdot 5 H_2O$  unter den Bedingungen unserer Experimente über ein Stadium der vollkommenen Entwässerung mit darauf folgender Zersetzung zu  $TeO_2$

<sup>5</sup> Z. Bontschewa-Mladenowa und Sw. Tschawdarowa, Mh. Chem. **100**, 1206 (1969).

<sup>6</sup> Z. Bontschewa-Mladenowa, A. S. Paschinkin und M. Tzetzowa, Mh. Chem. **100**, 1829 (1969).

<sup>7</sup> Z. Bontschewa-Mladenowa, A. S. Paschinkin und A. W. Nowoselowa, Iswest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Neorg. Mater. (russisch) (im Druck).

und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . In einem engen Temperaturbereich (unsere Probe bei  $590^\circ\text{C}$ ) liegt das Antimon als  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  vor, was mit den in der Literatur angegebenen Daten sowie mit unseren Versuchen über die unter denselben Bedingungen durchgeführte Oxidation von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ <sup>5</sup> in voller Übereinstimmung steht. Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen kann folgendes Schema der thermischen Dissoziation als das wahrscheinlichste angenommen werden:

