

Über Herstellung und Thermostabilität der Chalkogenate von Antimon und Wismut, 4. Mitt.:

Herstellung und Untersuchung der Thermostabilität von
Wismutselenat

Von

Zorka Bontschewa-Mladenova und Georgi Georgiew

Abteilung „Chemie und Technologie der Halbleitermaterialien“ der
Chemisch-Technologischen Hochschule Sofia und Abteilung „Anorganische
Chemie“ der Chemisch-Technologischen Hochschule Burgas, Bulgarien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 23. September 1974)

*Synthesis and Thermostability of Antimony and Bismuth Chalko-
genates, IV: Studies on Synthesis and Thermostability of Bismuth
Selenate*

A method of obtaining bismuth(III) selenate $\text{Bi}_2(\text{SeO}_4)_3$ will be described. The thermal dissociation in air was studied by means of thermal, thermogravimetric, X-ray and chemical analysis. The probable scheme of the thermal dissociation of the compound will be discussed.

In Fortsetzung unserer Studien zur Gewinnung und Thermostabilität der Chalkogenate von Antimon und Wismut beschäftigten wir uns in der vorliegenden Arbeit mit der Herstellung und den Eigenschaften des Wismutselenats, über das in der Literatur Angaben fehlen; Gegenstand vorliegender Mitteilung ist neben der Untersuchung der Entstehungsbedingungen von Wismutselenat die Identifizierung des gewonnenen Produktes mittels phasenröntgenographischer und chemischer Analyse und die Untersuchung seines thermischen Zerfalls. Außerdem wird das wahrscheinlichste Ablaufschema dieses Prozesses vorgeschlagen.

Als Ausgangsprodukt zur Gewinnung von Wismutselenat dienten 96proz. Selensäure (spez. Gew. 2,035, p. a.) sowie folgende Wismutverbindungen:

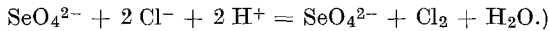
1. Bi_2O_3 , p. a.;
2. $2 (\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, p. a.;
3. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, von uns gewonnen;
4. $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, von uns gewonnen.

Bei einigen Versuchen wurde Natriumselenat der Reinheit „laboratory reagent“ benutzt.

Die Thermostabilität wurde mit einem Derivatographen Pauli, Pauli und Erdey bei einer Einsatzmenge des untersuchten Materials von 0,5 bis 0,7 g verfolgt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 5—6 °C/min. Als Standard diente Aluminiumoxid.

Das Ausgangswismutselenat sowie das bei der thermischen Dissoziation entstandene Zwischen- und Endprodukt wurde chemisch und phasenröntgenographisch untersucht. Außerdem wurde das nach verschiedenen Methoden gewonnene Wismutselenat der IR-Spektralanalyse unterzogen.

Die chemische Analyse bestand aus der quantitativen Bestimmung von Wismut und Selen. Wismut wurde komplexometrisch gegen Xylenorange⁴, und Selen jodometrisch als Se⁶⁺ bestimmt⁵. (Die Methode beruht auf der Reduktion von Se⁶⁺ zu Se⁴⁺ mit konz. HCl nach der Reaktion



Sauerstoff wurde aus der Differenz auf 100,00 bestimmt.

Die phasenröntgenographische Analyse erfolgte mittels des Diffraktometers Typ TUR M 61 mit einem Goniometer HZG (CuK α). Die Ergebnisse sind in Form von Strichröntgenogrammen dargestellt.

Die IR-Spektren wurden auf einem Spektrophotometer Typ UR-20 in Nujol aufgenommen. Das spezif. Gewicht des gewonnenen Wismutnitrats wurde pyknometrisch in Äthanol bestimmt.

Ergebnisse und deren Auswertung

Das Wismutselenat wurde bei der chemischen Umsetzung von Selensäure bzw. Natriumselenat mit den in Tab. 1 aufgeführten Wismutverbindungen gewonnen.

Tabelle 1. *Ergebnisse der chemischen Analyse**

| Verbindung gewonnen aus | Analysergebnisse | | |
|--|------------------|-------|-------|
| | Bi, % | Se, % | O, % |
| Bi ₂ O ₃ + 3,0M-H ₂ SeO ₄ | 49,69 | 27,21 | 23,27 |
| Bi(NO ₃) ₃ + Na ₂ SeO ₄ | 50,25 | 26,38 | 23,32 |
| Bi(NO ₃) ₃ + 3,0M-H ₂ SeO ₄ | 49,63 | 27,35 | 23,24 |
| Bi(CH ₃ COO) ₃ + H ₂ SeO ₄ | 50,70 | 26,32 | 22,90 |
| 2 [(BiO) ₂ CO ₃] · H ₂ O + H ₂ SeO ₄ | 49,52 | 27,20 | 23,57 |

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß nach allen fünf Methoden Wismutselenat der Zusammensetzung Bi₂(SeO₄)₃** entsteht. Eine weitere Bestätigung stellen die röntgenographischen und spektrophotometrischen Untersuchungen des gewonnenen Wismutselenats dar. Sowohl die abgebildeten Spektrogramme (Abb. 1a—c), als auch die

* Die gef. Werte sind Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

** Ber. Bi 49,35, Se 27,98, O 22,67.

Strichröntgenogramme (Abb. 2*a—d*) bestätigen den auf Grund der chemischen Analyse getroffenen Schluß.

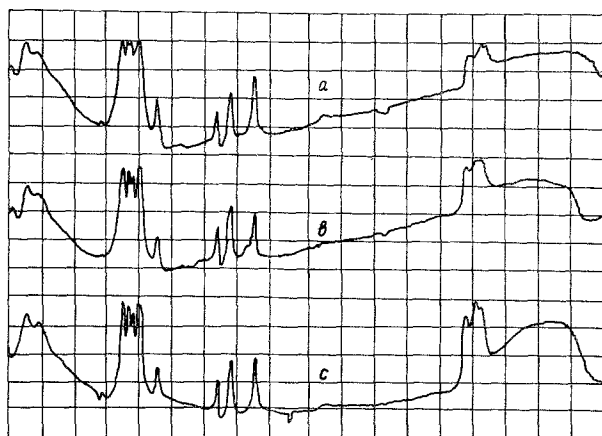


Abb. 1. Spektrogramme des von uns gewonnenen Wismutselenats. a) Aus Bi_2O_3 und H_2SeO_4 ; b) aus $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ und Na_2SeO_4 ; c) aus $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ und H_2SeO_4

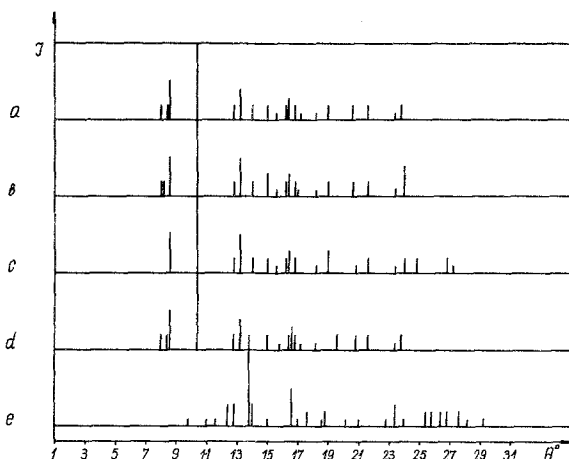


Abb. 2. Strichröntgenogramme des von uns gewonnenen Wismutselenats. a) Aus Bi_2O_3 und H_2SeO_4 ; b) aus $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ und Na_2SeO_4 ; c) aus $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ und H_2SeO_4 ; d) aus $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ und H_2SeO_4 ; e) ursprüngliches Bi_2O_3

Die Dichte des gewonnenen Wismutselenats beträgt $4,58 \text{ g/cm}^3$. Wismutselenat ist an der Luft bis 190°C stabil. Oberhalb dieser Temperatur beginnt die thermische Dissoziation. Das Thermogramm (Abb. 3) läßt zwei große endotherme Effekte erkennen — den ersten zwischen

190 und 350 °C und den zweiten zwischen 450 und 675 °C — sowie zwei kleine endotherme Effekte bei 645 bis 720 °C und 800 bis 855 °C.

Der erste große Effekt zwischen 190 und 350 °C ist auf den partiellen Zerfall des Wismutselenats und die Entstehung einer auf analytischem und thermogravimetrischem Wege nachweisbaren Verbindung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2,5 \text{SeO}_3$ zurückzuführen (Tab. 2).

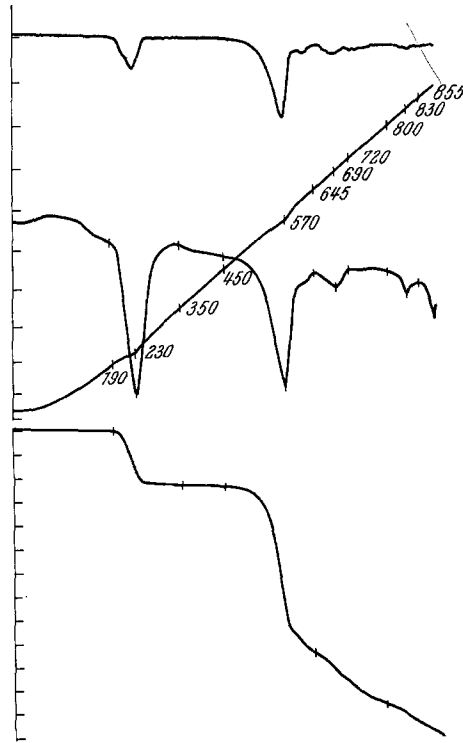
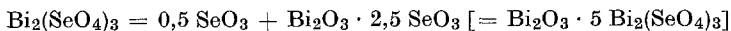


Abb. 3. Thermogramm des auf hohe Temperaturen erhitzten Wismutselenats

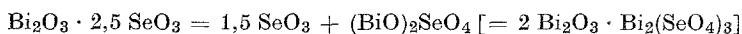
Auf Grund dieser Ergebnisse ist für diesen Temperaturbereich das wahrscheinlichste Dissoziationsschema:



Der endotherme Effekt im Temperaturbereich 450 bis 645 °C wird auf den Zerfall dieses „ersten“ Wismutoxyselenats unter Abspaltung von 1,5 Selen trioxid bewirkt. Das wird sowohl durch die chemische Analyse des bei 570 °C gewonnenen Produktes, als auch mittels thermogravimetrischer Berechnungen bestätigt. Die Ergebnisse der chemi-

schen Analyse der bei 570 °C entnommenen Probe sind ebenfalls in Tab. 2 wiedergegeben.

Das wahrscheinlichste Dissoziationsschema des Wismutoxyselenats in diesem Temperaturbereich ist folgendes:



Das auf Abb. 3 wiedergegebene Thermogramm zeigt einen kleinen endothermen Effekt im Temperaturbereich 645—720 °C, der dem

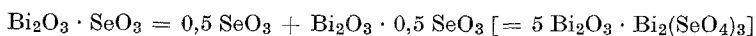
Tabelle 2. *Ergebnisse der chemischen und thermographimetrischen Analyse der Zerfallsprodukte (Einwaage 330 mg)*

| Zerfalls- temp., °C | Gewichtsverlust | | abgesp. SeO ₃ | Wahrscheinl. Formel des Zerfallsprodukts | Bi, % gef.* (ber.) | Se, % gef.* (ber.) | O, % gef.* (ber.) |
|---------------------------|---------------------|-------------|-----------------------------|---|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| | TGA- Kurve mg | ber., mg | | | | | |
| 230 | 24 | 24 | 0,5 Mol | Bi ₂ O ₃ · 2,5 SeO ₃ (Bi ₂ O ₃ · 5 Bi ₂ [SeO ₄] ₃) | 54,30 (53,36) | 24,11 (25,19) | 21,59 (21,45) |
| 570 | 74 | 71 | 1,5 Mol | Bi ₂ O ₃ · SeO ₃ (2 Bi ₂ O ₃ · Bi ₂ [SeO ₄] ₃) | 70,33 (70,49) | 13,01 (13,51) | 16,66 (16,20) |
| 690 | 27 | 22 | 0,5 Mol | Bi ₂ O ₃ · 0,5 SeO ₃ (5 Bi ₂ O ₃ · Bi ₂ [SeO ₄] ₃) | 77,98 (78,94) | 7,07 (7,45) | 14,89 (13,61) |
| 830 | 24 | 16 | 0,5 Mol | Bi ₂ O ₃ | 89,38 (89,65) | — | 10,62 (10,35) |

* Mittelwert von Doppelbestimmungen.

Zerfall dieses „zweiten“ Wismutoxyselenats unter Abgabe eines weiteren halben Mols Selentrioxids entspricht (Tab. 2).

Für den in diesem Bereich ablaufenden Prozeß schlagen wir folgendes Schema vor:



Der vierte endotherme Effekt (Temperaturbereich 800—855 °C) geht auf den Zerfall dieses „dritten“ Wismutoxyselenats unter Abscheidung eines halben Mols Selentrioxid zurück. Eine solche Interpretation des vierten endothermen Effektes wird durch die Ergebnisse der chemischen Analyse einer bei 830 °C entnommenen Probe gestützt (Tab. 2).

Der fünfte endotherme Effekt, der auf dem in Abb. 3 dargestellten Thermogramm zu beobachten ist, zeigt ein Minimum bei 860 °C und ist auf das Schmelzen des Wismutoxids zurückzuführen.

Das Strichröntgenogramm (Abb. 4) zeigt die Linien der Zerfallsprodukte von Bi₂(SeO₄)₃ sowie die Linien des ursprünglichen Wismutoxyselenats und die einer von den Modifikationen von Bi₂O₃*.

* Die letztere wurde noch nicht identifiziert.

Das Strichdiagramm steht in Übereinstimmung mit den auf Grund der chemischen und thermogravimetrischen Analyse getroffenen Schlußfolgerungen hinsichtlich der Zusammensetzung der Zerfallsprodukte.

Als die günstigste von fünf unterschiedlichen Methoden zur Herstellung von Wismutselenat der Zusammensetzung $\text{Bi}_2(\text{SeO}_4)_3$ erwies

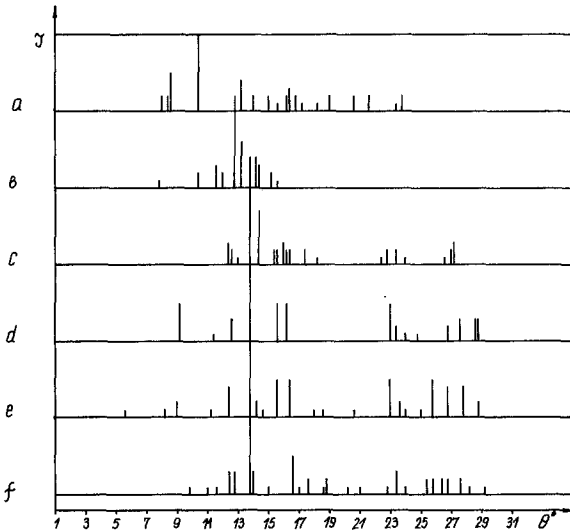
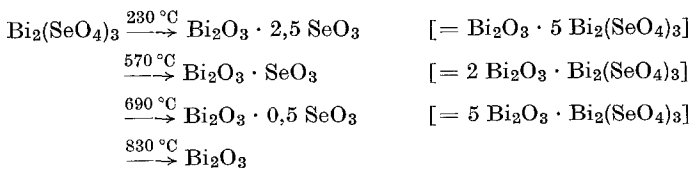


Abb. 4. Strichröntgenogramm der Zerfallsprodukte von $\text{Bi}_2(\text{SeO}_4)_3$. a) Ursprüngliches Bi_2O_3 ; b) $\text{Bi}_2(\text{SeO}_4)_3$ — auf 230°C erhitzt — ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2,5 \text{SeO}_3$); c) $\text{Bi}_2(\text{SeO}_4)_3$ — auf 570°C erhitzt — ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SeO}_3$); d) $\text{Bi}_2(\text{SeO}_4)_3$ — auf 690°C erhitzt — ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{SeO}_3$); e) $\text{Bi}_2(\text{SeO}_4)_3$ — auf 830°C erhitzt — (Bi_2O_3); f) Bi_2O_3 , p. a. — auf 830°C erhitzt

sich die auf der Umsetzung von Bi_2O_3 mit einem 20fachen Überschuß an H_2SeO_4 beruhende Methode. Auf Grund der Auswertung des beim Erhitzen des Wismutselenats auf hohe Temperaturen gewonnenen Derivatogramms lassen sich die ablaufenden Prozesse schematisch folgendermaßen zusammenfassen:



Literatur

- ¹ *Z. Bontschewa-Mladenowa* und *Sw. Tschawdarowa*, Mh. Chem. **100**, 1206 (1969).
- ² *Z. Bontschewa-Mladenowa*, *A. S. Pachinkin* und *M. Tzetzowa*, Mh. Chem. **100**, 1829 (1969).
- ³ *Z. Bontschewa-Mladenowa* und *B. Schopowa*, Mh. Chem. **100**, 1834 (1969).
- ⁴ *R. Přebil*, Komplexe in der chemischen Analyse (russisch, Übers. aus d. Tschech.), II, Moskau 1960.
- ⁵ *N. A. Radev*, *J. C. Miers*, Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. **10**, 334 (1938).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. Z. Bontschewa-Mladenova
Institut für Halbleitermaterialien
Hochschule für chemische Technologie
Sofia-Darvenitza
Bulgarien