

## Gewinnung von Antimonselenat und Untersuchung seiner Thermostabilität

Über die Gewinnung und Thermostabilität der Chalkogenate  
von Antimon und Wismut, 5. Mitt.

Von

**Georgi Georgiew und Zorka Bontschewa-Mladenowa**

Abteilung für Anorganische Chemie, Chemisch-Technologische Hochschule  
Burgas, und Abteilung für Chemie und Technologie der Halbleitermaterialien,  
Chemisch-Technologische Hochschule Sofia-Darwenitz, Bulgarien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 16. April 1976)

*Preparation and Thermostability of the Chalkogenates of Antimony and Bismuth, V. Preparation and Thermostability of Antimony Selenate*

On preparative way has been obtained antimony selenate  $Sb_2(SeO_4)_3$ . Its thermostability has been studied by thermal, thermo-gravimetric, phase-roentgenographic, and chemical analysis. A scheme of thermal dissociation is proposed.

Die Chalkogenate sind Vertreter einer großen Klasse anorganischer Verbindungen. Ihr thermischer Zerfall und ihre Oxydation ist ein komplizierter heterogener Prozeß, der aus einer Reihe aufeinander folgender und parallel verlaufender chemischer Umwandlungen besteht. Die Untersuchung dieser Vorgänge liefert reiches experimentelles Material für die Erforschung der Gesetzmäßigkeiten dieser Umwandlungen.

Angaben über die Gewinnung von Antimonselenat existieren nur aus den Jahren 1889 und 1890<sup>1</sup>. Vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung unserer Untersuchungen zur Gewinnung und Thermostabilität der Chalkogenate von Antimon und Wismut<sup>2-5</sup>.

Zur Gewinnung des Antimonselenats verwendeten wir  $Sb_2O_3$  p. a. und 96proz. Selensäure (spez. Gewicht = 2,035), ebenfalls p. a.

Das gewonnene  $Sb_2(SeO_4)_3$  wurde chemisch und phasenröntgenographisch analysiert.  $Sb^{3+}$  wurde bromatometrisch mit Methylorange als Indikator<sup>6</sup> bestimmt, Selen jodometrisch<sup>7</sup> als  $Se^{6+}$ . Die phasenröntgenographische Analyse erfolgte mittels Diffraktometer Typ TURM-61 mit

Goniometer HZG bei  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung. Das spezifische Gewicht des Antimonseleats wurde pyknometrisch in Äthanol bestimmt.

Die Thermostabilität wurde mittels eines Derivatographen von *F. Paulig, I. Paulig* und *L. Erdey*-Typ OD-102 mit Einwaagen von 0,6 bis

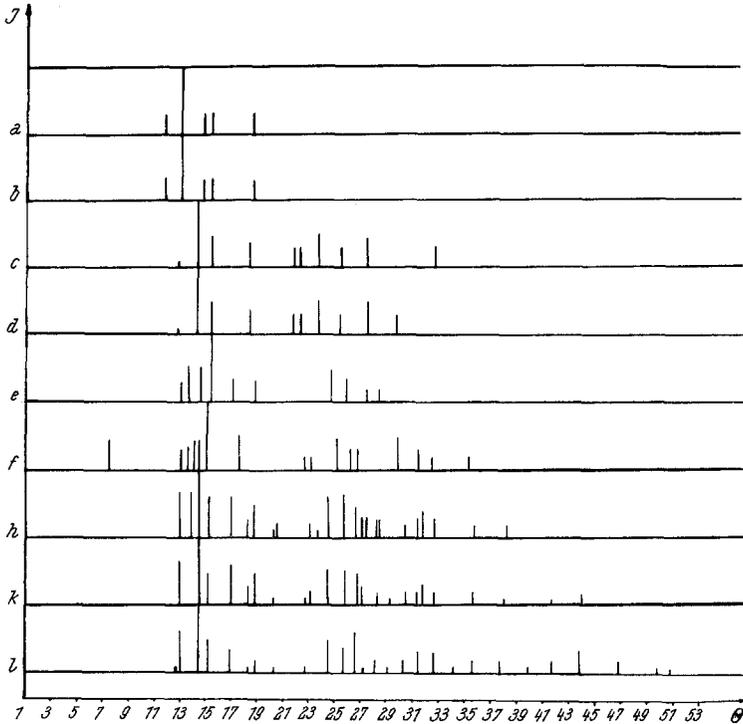


Abb. 1. Strichröntgenogramme. *a*  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_4)_3$ , erhalten nach Methode *A*; *b*  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_4)_3$ , erhalten nach Methode *B*; *c* Produkt aus  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_4)_3$  durch Erhitzen auf  $220^\circ\text{C}$  [unseren Daten gemäß =  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3$ ]; *d*  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3$ , erhalten aus  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{SeO}_2$  bei  $280^\circ\text{C}$ ; *e* Produkt aus  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_4)_3$ , erhalten durch Erhitzen bis  $480^\circ\text{C}$  [unseren Daten gemäß =  $(\text{SbO})_2\text{SeO}_3$ ]; *f* Produkt aus  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ , erhalten durch Erhitzen bis  $600^\circ\text{C}$  (unseren Daten gemäß =  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ); *h* Produkt aus  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_4)_3$ , erhalten durch Erhitzen  $700^\circ\text{C}$  (unseren Daten gemäß =  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ ); *k* Produkt aus  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , erhalten durch Erhitzen bis  $700^\circ\text{C}$  (unseren Daten gemäß =  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ ); *l*  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$  nach <sup>11</sup>

0,8 g bestimmt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug  $5\text{--}6^\circ\text{C}$  pro Minute. Als Justiersubstanz diente geglähtes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Das Thermoelement bestand aus Platin—Platin/Rhodium.

Die Produkte der thermischen Dissoziation wurden ebenfalls chemisch und phasenröntgenographisch analysiert.

Die Bestimmung des Antimons erfolgte wie die beim Antimonselenat. Die Bestimmung von  $\text{Se}^{6+}$  in den Zerfallsprodukten wieder jodometrisch<sup>7</sup>.  $\text{Se}^{4+}$  wurde jodometrisch und gravimetrisch durch Reduktion mit Hydrazin zu elementarem Selen<sup>8</sup> bestimmt. Die Ergebnisse der phasenröntgenographischen Analyse sind in Form von Strichdiagrammen dargestellt.

Das  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_4)_3$  erhielten wir nach zwei Methoden:

A) Durch Lösen von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in heißer konz. Selensäure.

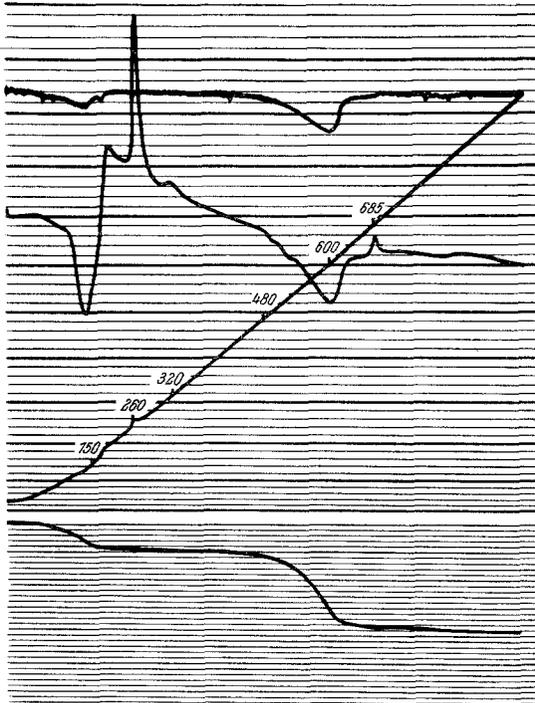


Abb. 2. Thermogramm des Antimonselenats

B) Durch Lösen von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in  $3M\text{-H}_2\text{SeO}_4$  unter Thermostatieren bei  $25^\circ\text{C}$  und ununterbrochenem Rühren mit einem Magnetrührwerk im Laufe von 48 Stdn. In beiden Fällen ließen wir die gewonnene Substanz noch 72 Stdn. setzen. Die mittels Glasfilter  $\text{G}_4$  gewonnenen Kristalle wurden mit einer Mischung aus Alkohol und Äther (1 : 1) gewaschen und im Exsikkator über  $\text{KOH}$  getrocknet.

Nach Methode A gewonnenes  $\text{Sb}(\text{SeO}_4)_3$  gab folgende Analysenwerte:

Sb gef. 36,14, 36,10, 36,65; Sb ber. 36,21.  
Se gef. 35,21, 35,13, 35,40; Se ber. 35,23.

Nach Methode B gewonnenes  $\text{Sb}(\text{SeO}_4)_3$  gab folgende Zahlen:

Sb gef. 36,25, 36,32, 36,28.  
Se gef. 35,21, 35,13, 35,42.

Die Identität der nach den beiden Methoden gewonnenen Produkte wird auch phasenröntgenographisch bestätigt (Abb. 1). Das gewonnene Antimonselenat ist ein weißer kristalliner Stoff. Es ist gut in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löslich.

Tabelle 1. *Ergebnisse der chemischen und thermogravimetrischen Analyse der Zerfallprobe*

Temp. des Zerfalls, °C	Gewichtsverlust, mg		wahr-scheinl. Formel	Analysen gef. (ber.)	
	ber. aus der TG-Kurve	ber. aus der Stöchiom.		Sb	Se
130° C	13	11	$\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3$	39,16	37,15
				39,39	37,40
				39,77	38,10
				38,99	37,92
350° C	—	—	$(\text{SbO})_2\text{SeO}_3$	60,73	19,70
				60,48	19,58
				60,57	19,67
				60,51	19,62
600° C	91	90	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	83,15	—
				83,18	—
				83,44	—
				83,53	—
680° C	—	—	$\text{Sb}_2\text{O}_4$	78,60	—
				78,98	—
				79,29	—
				79,19	—

### Ergebnisse und deren Auswertung

Das Thermogramm des  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_4)_3$  zeigt folgende thermische Effekte: einen großen endothermen Effekt bei 150 °C, einen großen exothermen Effekt bei 260 °C, einen doppelten endothermen Effekt bei 600 °C und einen kleinen exothermen Effekt bei 685 °C (Abb. 2).

Zwecks Aufklärung der Natur der thermischen Effekte wurde eine gewogene Menge der Substanz in einem Porzellantiegel auf eine Temperatur erhitzt, die etwas über dem entsprechenden Effekt liegt und drei Stunden bei dieser Temperatur belassen. Die so behandelte Substanz wurde chemisch und phasenröntgenographisch analysiert. Der Gewichtsverlust bei den entsprechenden thermischen Effekten wurde so außer nach der thermogravimetrischen Kurve auch nach dem Gewichtsunterschied des Tiegels mit der Probe vor und nach dem Versuch überprüft. Die Ergebnisse weisen eine sehr gute Übereinstimmung auf.

Der exotherme Effekt bei 150 °C entspricht dem Übergang von  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_4)_3$  zu  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3$ . Das wird durch die Resultate der chemischen und phasenröntgenographischen Analyse bestätigt. Die Bestimmung des Antimons und Selen steht in guter Übereinstimmung mit der Formel  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3$  (Tab. 1). Auf den Röntgenogrammen dieses Produktes

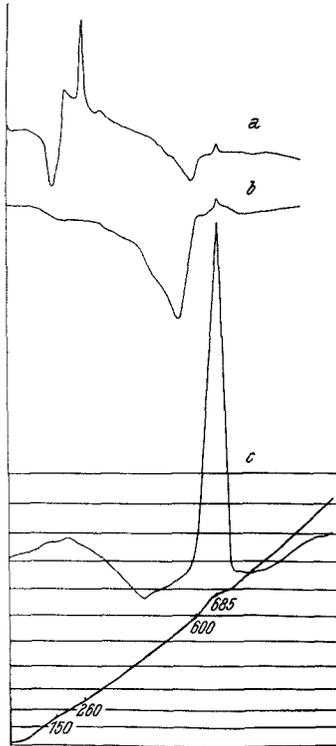


Abb. 3. Thermogramme. *a*  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_4)_3$ ; *b*  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3$ , erhalten aus  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{SeO}_2$ ; *c*  $\text{Sb}_2\text{O}_3$

fehlen jegliche Linien, was für das Vorliegen eines röntgenamorphen Stoffes spricht. Auch das in <sup>2</sup> beschriebene  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3$  ist röntgenamorph.

Der exotherme Effekt bei 260 °C ist von keiner Gewichtsveränderung begleitet und geht auf die Umwandlung in kristallines  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3$  zurück. Die auf diese und eine etwas höhere Temperatur erhitzte Probe weist eine gute, röntgenographisch registrierte Kristallstruktur auf.

Der doppelte endotherme Effekt bei 600 °C ist auf den Zerfall des Antimonselenats zu Oxidselenat im Temperaturbereich 320—480 °C und auf den Zerfall des Oxidselenats zu Antimonoxid ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) im Temperaturbereich 480—600 °C zurückzuführen.

Die Bestätigung dafür liefern sowohl die chemische Analyse (Tab. 1) von Proben, die auf diese Temperatur erhitzt worden waren, als auch die Berechnung der Gewichtsveränderungen nach der thermogravimetrischen Kurve. Die Entstehung der neuen Phasen  $(\text{SbO})_2\text{SeO}_3$  und

Tabelle 2. *Phasenanalyse* —  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ 

$\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ , Lit. <sup>11</sup>		$\text{Sb}_2(\text{SeO}_4)_3$ , erhitzt auf 700 °C		$\text{Sb}_2\text{O}_3$ , erhitzt auf 700 °C		$\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ , Lit. <sup>10</sup>		$\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ , Lit. <sup>12</sup>	
<i>J</i>	<i>d</i> , Å	<i>J</i>	<i>d</i> , Å	<i>J</i>	<i>d</i> , Å	<i>J</i>	<i>d</i> , Å	<i>J</i>	<i>d</i> , Å
3	3,49	—	—	3	3,56	3	3,60	—	—
33	3,44	32	3,42	34	3,43	35	3,445	—	—
—	—	30	3,204	—	—	—	—	100	3,24
100	3,07	100	3,10	200	3,07	100	3,073	—	—
23	2,93	41	2,92	34	2,92	45	2,942	—	—
—	—	29	2,86	—	—	—	—	60	2,88
17	2,65	29	2,63	25	2,64	25	2,651	—	—
—	—	—	—	24	2,62	—	—	58	2,640
3	2,46	10	2,45	10	2,45	10	2,470	—	—
7	2,39	21	2,39	20	2,39	17	2,404	—	—
1	2,22	4	2,22	4	2,22	5	2,195	—	—
—	—	7	2,177	—	—	—	—	24	2,184
2	1,99	3	1,98	5	1,98	5	1,998	—	—
—	—	6	1,96	7	1,96	5	1,971	6	1,98
20	1,856	30	1,852	24	1,856	25	1,862	—	—
17	1,778	32	1,775	21	1,768	20	1,781	—	—
27	1,719	20	1,713	20	1,717	20	1,723	—	—
3	1,683	5	1,687	5	1,684	5	1,679	—	—
—	—	1	1,667	—	—	—	—	57	1,672
—	—	10	1,624	9	1,624	—	—	31	1,625
1	1,586	3	1,650	3	1,571	3	1,536	—	—
—	—	6	1,512	6	1,514	—	—	26	1,514
15	1,475	—	1,479	11	1,477	—	—	—	—
—	—	12	1,461	14	1,461	11	1,469	16	1,468
12	1,428	12	1,421	12	1,425	9	1,431	—	—
1	1,371	1	1,371	1	1,371	3	1,372	—	—
9	1,323	7	1,316	7	1,319	7	1,325	—	—
8	1,251	6	1,245	5	1,246	—	—	—	—

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  wird auch röntgenographisch nachgewiesen (Abb. 1). Diese Phasen wurden übrigens im selben Temperaturbereich von einem von uns auch durch Oxydation von  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  und anschließende thermische Dissoziation der erhaltenen Produkte gewonnen<sup>9</sup>.

Zur Bestätigung obiger Interpretation des thermischen Zerfalls der festen Phase werden Resultate der Derivatogramme von  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3$ ,

das aus  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{SeO}_2$  in einer luftleeren zugeschmolzenen Quarzampulle synthetisiert wurde, und von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  angeführt. Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, wiederholt die thermogravimetrische Kurve des  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3$  genau die thermischen Effekte des  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_4)_3$  nach der Umwandlung des amorphen  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3$  in kristallines  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3$ .

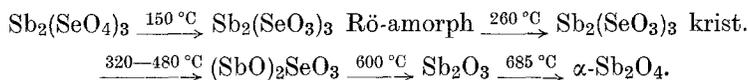
Eine solche Kurve hatten wir auch in <sup>2</sup> erzielt. Das Produkt war aber leider fälschlicherweise als  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  angesprochen worden.

Der kleine exotherme Effekt bei 685 °C geht auf die Oxydation des  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  zurück, was durch die Ergebnisse der thermischen, thermogravimetrischen, chemischen und phasenröntgenographischen Analyse bestätigt wird. Die thermischen Effekte der Oxydation des reinen  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und die des beim Zerfall des Selenits und Selenats bei über 650 °C gewonnenen Produktes zeigen sehr ähnliche Werte.

Das bei 650 °C gewonnene Produkt wurde in orthorhombischer Syngonie als Phase  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$  indiziert, was dem Mineral Servantit mit Parametern der Elementarzelle  $a = 5,428 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,79 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,758 \text{ \AA}$  entspricht. Diese Zahlen stimmen gut mit den Literaturangaben<sup>10</sup> überein (Tab. 3).

Die Reflexe mit Netzebenenabständen  $d = 3,24 \text{ \AA}$ ,  $2,86 \text{ \AA}$ ,  $2,62 \text{ \AA}$ ,  $2,176 \text{ \AA}$ ,  $1,667 \text{ \AA}$ ,  $1,624 \text{ \AA}$ ,  $1,514 \text{ \AA}$  gehören wahrscheinlich zu der Phase  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ . Ausgehend von der Intensität des Reflexes mit dem Abstand  $3,24 \text{ \AA}$ , der für  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$  eine Intensität von 100% aufweist, kann geschlossen werden, daß der Gehalt an  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$  in dieser Phase unbedeutend ist.

Zusammenfassend läßt sich folgendes Schema der thermischen Dissoziation von Antimonselenat vorschlagen:



### Literatur

- <sup>1</sup> G. A. Cameron und J. Macalan, Proc. Roy. Soc. **46**, 32 (1880); Monit. scient. (4) **1889**, 1036; Chem. News **59**, 219, 232, 258, 269 (1889), zitiert nach Comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, J. Mellor.
- <sup>2</sup> Z. Bontschewa-Mladenowa und S. Tschawdarowa, Mh. Chem. **100**, 1206 (1969).
- <sup>3</sup> Z. Bontschewa-Mladenowa, A. S. Pachinkin und M. Tzetzowa, Mh. Chem. **100**, 1829 (1969).
- <sup>4</sup> Z. Bontschewa-Mladenowa und R. Schopowa, Mh. Chem. **100**, 1834 (1969).
- <sup>5</sup> Z. Bontschewa-Mladenowa und G. Georgiew, Mh. Chem. **106**, 283 (1975).
- <sup>6</sup> Н. П. Пенчев, Б. Н. Загорчев, Аналитична химия, София 1956.
- <sup>7</sup> N. A. Radew und J. G. Miers, Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. **10**, 334 (1938).

- <sup>8</sup> *W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundel, H. A. Brighy und J. I. Hofman*, *Applic. and Inorganic analysis*. London: 1953.
- <sup>9</sup> *З. Бончева Младенова, А. С. Пашилкин, Н. Р. Дарашкевич, А. В. Новоселова*, *Вестник Московского Университета Химия* **4**, 434 (1970).
- <sup>10</sup> *ASTM Diffraction data* 11—694 (1961).
- <sup>11</sup> *Л. И. Миркин*, *Справочник по рентгеновскому анализу поликристаллов*, Госуд. издат. физ-матем. литературы, Москва 1961.
- <sup>12</sup> *М. В. Вартоломеев, И. С. Хостакин, М. Н. Сетникова, В. Ф. Пмосев*, *Известия АН СССР, серия „Неорганические материалы“* **11**, 5 (1975).

Korrespondenz und Sonderdrucke:  
*Doz. Dr. Z. Bontschewa-Mladenowa*  
*Abt. für Chemie und Technologie*  
*der Halbleitermaterialien*  
*Chemisch-Technologische Hochschule*  
*Sofia-Darwenitza 57*  
*Bulgarien*