

Phasenverhältnisse der Selenate im Dreistoffsystem $\text{Tl}_2\text{O}_3\text{-SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 100°C

G. Gospodinov und D. Barkov

Institut für Anorganische Chemie, Chemisch-Technologische Hochschule, BG-8010 Burgas, Bulgarien

Phase Properties of Selenates in the Three Component System $\text{Tl}_2\text{O}_3\text{-SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 100°C

Summary. The solubility of the system $\text{Tl}_2\text{O}_3\text{-SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ was studied at 100°C . The compounds obtained were subjected to X-ray and thermal analysis. The symmetry and the crystallographic constants of some of the compounds were determined.

Key words. Equilibrium; Solubility isotherm; Phase state; Thermal dissociation.

Einleitung

Laut Literaturangaben existieren bei Raumtemperatur folgende Selenate: Tl_2SeO_4 [1 – 6]; $\text{Tl}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{Tl}_2(\text{SeO}_4)_3$ [7]; $\text{Tl}(\text{OH})\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [8] und $\text{TlH}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [9]. Diese Verbindungen wurden auf präparativem Wege bei fixierten Konzentrationen der Ausgangsstoffe und unter Ungleichgewichtsbedingungen erhalten.

In Hinsicht auf die Möglichkeit der Existenz weiterer Verbindungen untersuchten wir das System $\text{Tl}_2\text{O}_3\text{-SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 100°C , wozu Literaturangaben fehlen. Die Wahl dieser Temperatur wird in [10] begründet.

Experimenteller Teil

Vollständige Informationen über alle möglichen Verbindungen im Dreistoffsystem $\text{Tl}_2\text{O}_3\text{-SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ lassen sich durch physikalisch-chemische Untersuchung sowie Aufstellung der Löslichkeitsisotherme gewinnen. Zu diesem Zweck wurden Probenserien vorbereitet, die gleiche Mengen Tl_2O_3 und H_2SeO_4 in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten. Die Proben wurden in Glasampullen eingeschmolzen und in einen Einhängethermostaten bei 100°C ($\pm 0.5^\circ\text{C}$) gestellt. Zur Bestimmung der Versuchsdauer, bzw. der Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts, wurde eine weitere Probenserie derselben Zusammensetzung vorbereitet, für die eine kinetische Kurve der Umsetzung zwischen Tl_2O_3 und H_2SeO_4 aufgestellt wurde. Zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung wurden die Proben periodisch geschüttelt. Die experimentell bestimmte Zeit bis zur Einstellung des Phasengleichgewichts betrug einen Monat. Anschließend wurden die flüssigen und festen Phasen bei Versuchstemperatur getrennt und chemisch analysiert. Die festen Phasen wurden zusätzlich der derivatographischen, Röntgenphasen- und kristalloptischen Analyse unterzogen. Die chemische Analyse auf Tl^{3+} erfolgte durch komplexometrische Rücktitration mit Komplexon III und dem Indikator Eriochromschwarz T [11],

der Gehalt an Tl^{1+} wurde auf dieselbe Weise nach vorheriger Oxidation mit HNO_3 zu Tl^{3+} ermittelt, der SeO_4^{2-} -Gehalt wurde iodometrisch [12] bestimmt. Die derivatographische Analyse erfolgte mit einem Derivatographen OD-102 (MOM, Ungarn), die Röntgenphasenanalyse mit einem Apparat DRON-2 mit Cu-Anode, K_α -Strahlung und Ni-Filter für β -Strahlung. Die kristalloptischen Untersuchungen wurden mit einem optischen Mikroskop „Dokuval“ (Carl-Zeiss-Jena) durchgeführt.

Alle Konzentrationen im folgenden Abschnitt sind in Gewichtsprozenten angegeben.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Untersuchung des Systemes Tl_2O_3 - SeO_3 - H_2O bei $100^\circ C$ sind in Tabelle 1 und graphisch nach der Methode von Gibbs-Roozeboom in Abb. 1 dargestellt. Es ist ersichtlich, daß die Löslichkeitsisotherme der Entstehung von drei Verbindungen entspricht. Bis 18.90% SeO_3 in der flüssigen Phase kristallisiert $Tl_2O_3 \cdot 14 H_2O$. Die Steigerung der SeO_3 -Konzentration in der flüssigen Phase von 21.10 bis 65.40% führt zur Abscheidung einer festen Phase $(TlO)_2SeO_4$ mit dem größten Kristallisationsfeld. Die Erhöhung der H_2SeO_4 -Konzentration bewirkt die Bildung einer neuen Verbindung. Die Analyse der festen Phasen ergibt, daß die Verbindung, die bei SeO_3 -Gehalten über 69.19% in der flüssigen Phase entsteht, die Zusammensetzung $Tl_2(SeO_4)_3 \cdot H_2SeO_4 \cdot 8 H_2O$ aufweist. Laut Angaben der derivatographischen Analyse ist dieses Selenat bis $70^\circ C$ wärmebeständig. Bei dieser Temperatur erfolgt die Dehydratation zu $Tl_2(SeO_4)_3 \cdot H_2SeO_4 \cdot 4 H_2O$. Bei $120^\circ C$ dehydriert das Tetrahydrat zu Dihydrat, $Tl_2(SeO_4)_3 \cdot H_2SeO_4 \cdot 2 H_2O$. Bei $145^\circ C$ wird das restliche Kristallwasser abgegeben, und bei $165^\circ C$ erfolgt die Abscheidung des Konstitutionswassers. Das entstandene Tetraselenat, $Tl_2Se_4O_{15}$ gibt beim Erhitzen SeO_3 ab und geht bei $250^\circ C$ vollständig in $Tl_2(SeO_4)_3$ über. Das Thalliumselenat ist bis $370^\circ C$ wärmebeständig. Oberhalb dieser Temperatur beginnt der Zerfall mit Abscheidung von Sauerstoff und SeO_2 . Bei $440^\circ C$ ist der Zerfallsprozeß beendet. Die chemische Analyse des Zerfallsproduktes bei dieser Temperatur zeigt, daß das Thallium als Tl^I und Tl^{III} im Verhältnis 1:1 vorliegt, was der Bruttoformel $Tl-$

Tabelle 1. Löslichkeitsisotherme des Systemes Tl_2O_3 - SeO_3 - H_2O bei $100^\circ C$

Flüssige Phase		Feste Phase		Zusammensetzung der festen Phase
$Tl_2O_3\%$	$SeO_3\%$	$Tl_2O_3\%$	$SeO_3\%$	
0.71	4.52	62.03	0.38	$Tl_2O_3 \cdot 14 H_2O$
0.66	13.46	58.12	1.49	$Tl_2O_3 \cdot 14 H_2O$
0.62	18.90	60.04	1.89	$Tl_2O_3 \cdot 14 H_2O$
1.14	21.10	57.66	22.45	$(TlO)_2SeO_4$
2.08	23.12	53.93	22.45	$(TlO)_2SeO_4$
1.82	28.56	55.27	23.25	$(TlO)_2SeO_4$
1.51	39.75	52.01	28.15	$(TlO)_2SeO_4$
1.38	51.98	53.03	31.87	$(TlO)_2SeO_4$
1.21	58.32	55.10	32.45	$(TlO)_2SeO_4$
1.36	65.41	49.17	37.81	$(TlO)_2SeO_4$
0.21	69.17	30.57	51.05	$Tl_2(SeO_4)_3 \cdot H_2SeO_4 \cdot 8 H_2O$
0.75	71.37	34.70	49.43	$Tl_2(SeO_4)_3 \cdot H_2SeO_4 \cdot 8 H_2O$

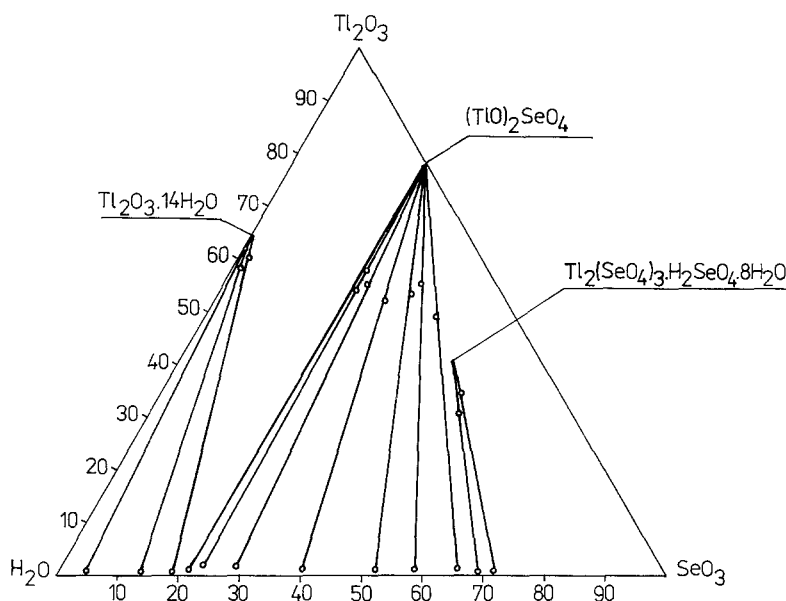


Abb. 1. Löslichkeitsisotherme des Systems $\text{Tl}_2\text{O}_3\text{-SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 100°C

$\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}(\text{SeO}_4)_2$ entspricht. Der oberhalb von 440°C zu beobachtende Doppelpack bezeichnet den Übergang von $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}(\text{SeO}_4)_2$ in $\text{Tl}_5^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}(\text{SeO}_4)_4$. Letzteres geht oberhalb von 450°C in Tl_2SeO_4 über. Der weitere Zerfall der Selenats folgt dem in [13] beschriebenen Schema. Das Derivatogramm der festen Phase mit dem größten Kristallisationsfeld $(\text{TlO})_2\text{SeO}_4$ zeigt, daß diese Verbindung bei 320°C in $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}(\text{SeO}_4)_2$ übergeht. Bei weiterem Erhitzen folgt der Zerfall dem Schema für $\text{Tl}_2(\text{SeO}_4)_3$ nach dem Übergang in $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}(\text{SeO}_4)_2$.

Für die Verbindungen $\text{Tl}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tl}_2(\text{SeO}_4)_3$ und $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}(\text{SeO}_4)_2$ wurden Kristallsymmetrie und Elementarzellenparameter bestimmt. Dazu wurden kristallographische Angaben isomorpher Verbindungen benutzt. Die Diffraktogramme von $\text{Tl}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}(\text{SeO}_4)_2$ zeigen, daß diese Verbindungen der Serie wasserfreier rhomboedrischer Alaune vom Typ $\text{RbTl}(\text{SO}_4)_2$ zuzurechnen sind. Die von uns für das Kristallgitter von $\text{Tl}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berechneten Parameter sind: $a = 8.948 \pm 0.003 \text{ \AA}$; $\beta = 33.04 \pm 0.10^\circ$ für die rhombische Elementarzelle und $a = 5.038 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 25.344 \pm 0.002 \text{ \AA}$ für die hexagonale Elementarzelle. Für die Parameter der Elementarzelle von $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}(\text{SeO}_4)_2$ wurden folgende Werte berechnet: $a = 9.051 \pm 0.004 \text{ \AA}$, $\beta = 32.52 \pm 6^\circ$ für die rhomboedrische und $a = 5.120 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 22.645 \pm 0.002 \text{ \AA}$ für die hexagonale Symmetrie. Die Röntgenphasenanalyse des Thalliumselenats $\text{Tl}_2(\text{SeO}_4)_3$ zeigt, daß dieses eine dem $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ und $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ isomorphe Struktur aufweist. $\text{Tl}_2(\text{SeO}_4)_3$ kristallisiert folglich im monoklinen System. Die von uns berechneten Elementarzellenparameter zeigen folgende Werte: $a = 8.812 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $b = 9.388 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 12.434 \pm 0.002 \text{ \AA}$ und $\beta = 92.16^\circ$. Die in Toluol bestimmte pykometrische Dichte beträgt $d_4^{20} = 5.38 \text{ g/cm}^3$, gegenüber theoretisch $d_{\text{rönt}} = 5.42 \text{ g/cm}^3$. Die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle ist $Z = 4$.

Literatur

- [1] Kuhlman F. (1864) Bull. Soc. Chim. **1**: 334
- [2] Retgers J. W. (1891) Z. Phys. Chem. **8**: 38
- [3] Peterson O. (1874) Nova Acta Regiae Soc. Sci. Ups. **9**: 29
- [4] Tuffon A. E. (1907) Pr. Rog. Soc. **A 79**: 360; Z. Kryst. (1908) **44**: 121
- [5] Ocfinger P. J. (1864) Dissert. Gof. agen: p:29
- [6] Glauser R. I. (1910) Z. Anorg. Chem. **66**: 432
- [7] Mayer J., Wilk H. (1924) Z. Anorg. Chem. **132**: 284
- [8] Mayer J., Wilk H. (1924) Z. Anorg. Chem. **132**: 249
- [9] Mayer J. (1923) Rec. Trav. Chem. **42**: 619
- [10] Gospodinov G. G. (1984) Thermochim. Acta **82**: 375
- [11] Schwarzenbach G., Flaschka H. (1965) Die komplexometrische Titration. Enke, Stuttgart
- [12] Scharlo G. (1969) Metody analitičeskoj chimii, Moskau, Izd. Chimija
- [13] Gospodinov G. G. (1984) Thermochim. Acta **77**: 454

Eingegangen 29. April 1991. Revision 9. September 1991. Angenommen 23. Dezember 1991