

Verbindungen im System $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-SeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ und ihre physikalisch-chemische Untersuchung

Georgy G. Gospodinov^{1,*} und Miluvka G. Stančeva²

¹ Assen-Zlatarov-Universität Burgas, BG-8010 Burgas, Bulgarien

² Technologisches Kolleg, BG-7200 Razgrad, Bulgarien

Zusammenfassung. Die Selenite der seltenen Erden (insbesondere Erbium) finden als neue Werkstoffe im Gerätebau, in der Halbleitertechnik, zur Gewinnung von Luminophoren und als Bestandteil komplizierter Zusammensetzungen für Supraleiter Verwendung. Die Gewinnung von Seleniden seltener Erden durch Reduktion der entsprechenden Selenite hat den Vorteil, daß der Prozeß bei relativ niedriger Temperatur und mit hoher Geschwindigkeit abläuft. Aus dieser Sicht ist es von besonderer Bedeutung, über Methoden zur Gewinnung von Seleniten mit hoher Reinheit und Daten über ihre Wärmebeständigkeit zu verfügen. Um den Charakter der Wechselwirkungen zwischen Erbium- und Selenitionen und die Zusammensetzung der Verbindungen, die sich aus den wäßrigen Lösungen abscheiden, zu bestimmen, wurden physikalisch-chemische Untersuchungen am System $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-SeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 100°C durchgeführt.

Compounds from the System $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-SeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and their Physicochemical Investigation

Summary. The selenites of rare earths (especially erbium) are used as new materials in apparatus design and semiconductors, for obtaining luminophores, and as components of complex compositions for superconductors. The advantage of obtaining selenides of the rare earths by reduction of the corresponding selenites is that the process can take place at low temperature and high rate. In this view it is important to be able to obtain selenites with high purity as well as data on their thermal stability. In order to determine the nature of the interactions between erbium and selenite ions and to explain the composition of the compounds separating from aqueous solutions, a physicochemical study of the system $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-SeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 100°C was carried out.

Keywords. Erbium selenites; Solubility; Isotherm; Thermal dissociation; Crystal structure.

Einleitung

Erste Angaben über die Selenite des Erbiums sind in den Arbeiten von Nilson und Cleve [1] anzutreffen, die $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ herstellten. Andere Autoren [2] erhielten bei der Umsetzung von ErCl_3 mit Na_2SeO_3 röntgenamorphes $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und untersuchten dessen thermische Eigenschaften. Von Immonen *et al.* [3] wurde kristallines $\text{ErH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Das Selenit kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1$. Wasserfreies Selenit der

* Corresponding author

Zusammensetzung $\text{Er}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ wurde von *Pedro* [4] mittels Feststoffreaktion zwischen Er_2O_3 und SeO_2 in stöchiometrischem Verhältnis erhalten. Die selben Autoren geben auch die Zellkonstanten von $\text{Er}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ und Er_2SeO_5 an [5].

Ergebnisse und Diskussion

Die bei der Untersuchung der Löslichkeit im System Er_2O_3 - SeO_2 - H_2O bei 100°C erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 und in Abb. 1 dargestellt und zeigen, daß es sich um einen einfachen eutonischen Typ handelt. Kristallisationsfelder von zwei festen Phasen, $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, konnten beobachtet werden. Die Löslichkeit von $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist unbedeutend (2.0×10^{-4} bis 1.3×10^{-3} Masse%, umgerechnet als Er_2O_3). Die Löslichkeit des sauren Salzes ist höher als die des normalen und liegt zwischen 2.30×10^{-3} bis 8.02×10^{-1} Masse%. Der eutonische Punkt enthält 1.3×10^{-3} Masse% Er_2O_3 und 0.82 Masse% SeO_2 . Die Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen wurde außer nach der Methode von *Schreinemakers* auch durch chemische Analyse der gut ausgewaschenen und getrockneten Phasen bestimmt. Die chemische Analyse zeigt, daß diese beim Auswaschen beständig sind. Die Phasenzusammensetzung der Selenite in Wasser und bei der Thermolyse wurde auch durch Röntgenphasenanalyse bestimmt.

Tabelle 1. Löslichkeitsisotherme des Systems Er_2O_3 - SeO_2 - H_2O bei 100°C

No.	Flüssige Phase (Masse%)		Feste Phase (Masse%)		Formel der festen Phase
	Er_2O_3	SeO_2	Er_2O_3	SeO_2	
1	2.0×10^{-4}	0.018	40.25	37.20	$\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2	1.0×10^{-3}	0.52	35.40	39.45	---
3	1.1×10^{-3}	0.82	34.00	38.12	---
4	1.30×10^{-3}	0.82	27.96	32.56	$\text{ErH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5	2.30×10^{-3}	2.19	28.05	34.40	---
6	6.02×10^{-3}	4.60	32.52	39.65	---
7	6.70×10^{-3}	6.86	27.13	34.59	---
8	7.00×10^{-3}	10.56	26.49	35.11	---
9	8.12×10^{-3}	15.19	33.05	42.20	---
10	9.06×10^{-3}	21.15	25.00	38.50	---
11	9.85×10^{-3}	26.27	33.39	44.76	---
12	1.14×10^{-2}	29.79	36.40	47.45	---
13	2.20×10^{-2}	34.38	30.52	45.17	---
14	2.90×10^{-2}	36.68	30.56	45.40	---
15	3.80×10^{-2}	39.88	33.56	46.97	---
16	4.26×10^{-2}	44.60	34.35	48.47	---
17	5.11×10^{-2}	50.81	34.35	48.97	---
18	5.69×10^{-2}	54.50	35.09	50.57	---
19	6.05×10^{-2}	57.46	28.90	52.57	---
20	8.50×10^{-2}	59.73	31.56	52.12	---
21	1.24×10^{-1}	65.33	27.64	53.80	---
22	4.83×10^{-1}	69.53	31.64	54.24	---
23	8.02×10^{-1}	75.01	25.60	58.46	---

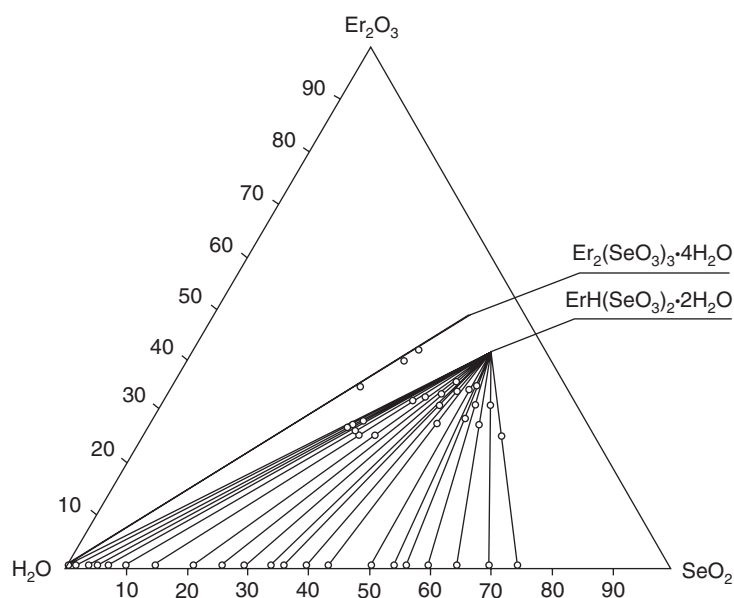


Abb. 1. Löslichkeitsisotherme des Systems Er₂O₃-SeO₂-H₂O bei 100°C (Masse%)

Abbildung 2 zeigt das Derivatogramm von Er₂(SeO₃)₃·4H₂O. Daraus ist ersichtlich, daß das Kristallhydrat im Temperaturbereich von 78 bis 180°C (Minimum bei 125°C) zunächst sein Adsorptionswasser verliert, worauf bei 125 und 395°C der Verlust von 4 mol Kristallisationswasser erfolgt. Das entstandene wasserfreie Er₂(SeO₃)₃ ist bis 635°C beständig. Im Temperaturbereich von 635 bis 840°C (Minimum bei 720°C) wird 1 mol SeO₂ abgeschieden, und das normale Selenit geht in ein basisches Salz der Zusammensetzung Er₂O₃·2SeO₂ über. Im Temperaturbereich von 840 bis 1000°C erfolgt die Abscheidung eines weiteren Mol SeO₂, wobei ein neues basisches Salz Er₂O₃·SeO₂ gebildet wird. Die vollständige Abscheidung des SeO₂ und die Entstehung von Er₂O₃ erfolgt bei Temperaturen über 1100°C.

Abbildung 3 zeigt das Derivatogramm von Er₂(SeO₃)₃·H₂SeO₃·4H₂O, auf dem eine Reihe endothermer Prozesse zu erkennen ist. Diese lassen sich folgendermaßen interpretieren: Die beiden ersten endothermen Effekte im Temperaturbereich von 120 bis 400°C entsprechen dem in zwei Stufen erfolgenden Verlust des Kristallisationswassers mit Übergang des Kristallhydrats in wasserfreies Er₂(SeO₃)₃·H₂SeO₃; der Masseverlust beträgt 8.53 Masse% (berechnet: 7.86 Masse%). Im Temperaturbereich von 560 bis 700°C ist ein komplizierter (doppelter) endothermer Effekt zu beobachten, der auf folgende Prozesse zurückzuführen ist: Im Temperaturbereich von 560 bis 620°C wird ein Mol Konstitutionswasser abgeschieden, und das Hydrogenselenit geht in Erbiumtetraselenite (Er₂(SeO₃)₃·SeO₂, Er₂Se₄O₁₁) über; der Masseverlust beträgt 10.20 Masse% (berechnet: 9.82 Masse%). Im Temperaturbereich von 620 bis 700°C wird 1 mol SeO₂ abgeschieden und Er₂(SeO₃)₃ gebildet. Der endotherme Effekt bei 700 bis 1000°C (Minimum bei 930°C) entspricht einem in zwei Stufen ablaufenden Zerfall. Zunächst erfolgten die Abscheidung von 1 mol SeO₂ und die Bildung von

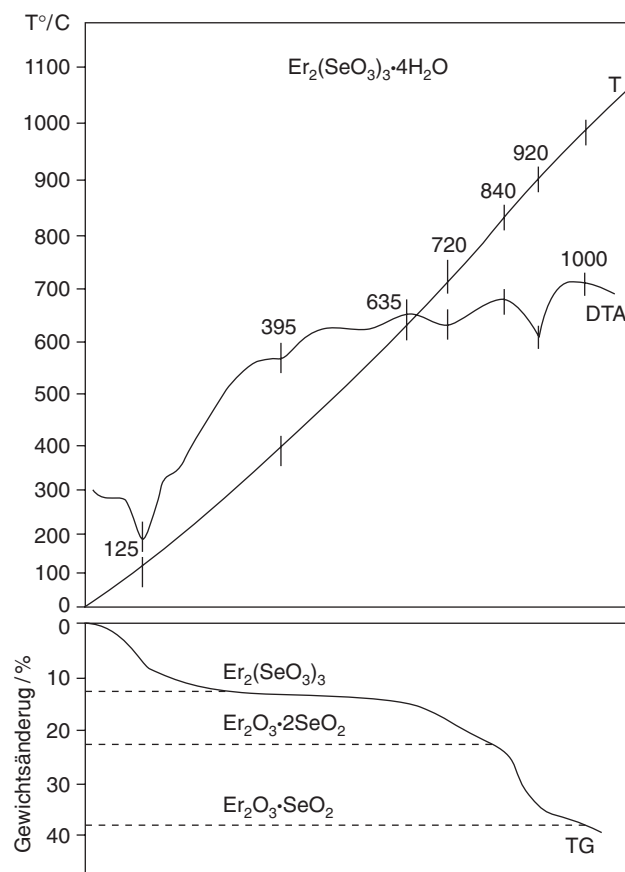


Abb. 2. Derivatogramm von $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SeO}_2$; im Bereich von 930 bis 1000°C tritt Abscheidung eines weiteren mol SeO_2 ein, was zur Bildung eines basischen Salzes der Zusammensetzung $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot \text{SeO}_2$ führt. Der in der TG-Kurve zwischen $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3$ und $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SeO}_2$ zu beobachtende Knick ist ein Hinweis darauf, daß das normale Salz in das erste Oxosalz, wahrscheinlich über die intermediäre Bildung eines weiteren Oxosalzes, übergeht. Infolge des raschen Ablaufs der Prozesse bis 1000°C tritt laut TG-Kurve ein Masseverlust von 56.50 Masse% gegenüber einem theoretisch berechneten von 58.26 Masse% auf, d.h. ein vollständiger Zerfall der Verbindungen erfolgt unter diesen Bedingungen nicht.

Die bei der Thermolyse der beiden Selenite entstehenden Zwischenprodukte wurden chemisch und gravimetrisch sowie mittels Röntgenphasen- und Röntgenstrukturanalyse untersucht und charakterisiert. Für $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden die Zellkonstanten bestimmt. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$; $a = 6.533$, $b = 6.902$, $c = 16.305 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $d = 4.037 \text{ g/cm}^3$. Das Pulverröntgenogramm wurde vom Internationalen Zentrum für Diffraktionsdaten (ICDD) in den USA anerkannt und in die Basisdaten des Powder Diffraction File (PDF) unter der Nummer 1996 ICPDS 46-0455 aufgenommen [11]. Die

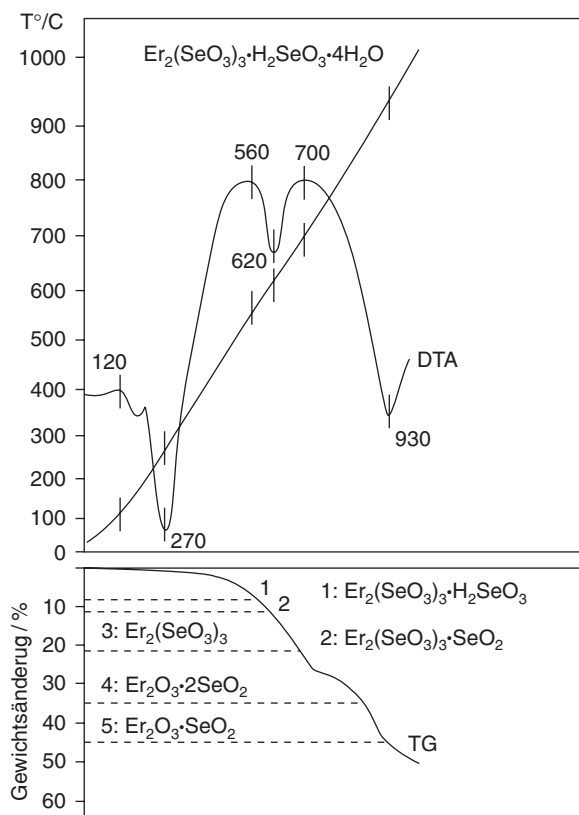


Abb. 3. Derivatogramm von $\text{ErH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Verbindung ist dem $\text{SmH}(\text{SeO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isomorph, dessen Struktur von *Koskenlinna* [6] bestimmt worden ist.

Die Parameter der Elementarzelle von $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3$ wurden ebenfalls indiziert. Das Selenit kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 17.0324$, $b = 9.7813$, $c = 11.9012 \text{ \AA}$, $\beta = 105.97^\circ$. Er_2SeO_5 kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe $Imma$; $a = 18.7194$, $b = 12.9528$, $c = 5.4389 \text{ \AA}$, $Z = 8$.

$\text{Er}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2/m$; $a = 16.4608$, $b = 6.9318$, $c = 7.6944 \text{ \AA}$, $\beta = 98.38^\circ$.

Die von uns für $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3$ sowie für Er_2SeO_5 und $\text{Er}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ erhaltenen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben [4, 5].

Schlußfolgerungen

Bei der Untersuchung der Löslichkeitsisotherme des Systems Er_2O_3 - SeO_2 - H_2O wurden zwei Verbindungen nachgewiesen und isoliert: normales Selenit und Hydrogenselenit. Der Vergleich unserer Ergebnisse mit Literaturangaben zeigt, daß sich bei Raumtemperatur $\text{ErH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ bildet, während bei 100°C $\text{ErH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsteht. Infolge der hohen Temperatur wurden sowohl das Hydrogenselenit als auch das normale Selenit in sehr gutem Kristallzustand

isoliert. Die gute Kristallinität der erhaltenen Salze bewirkt eine wesentliche Erhöhung der Thermolysetemperatur [7].

Experimentelles

Zur Versuchsvorbereitung wurden Er₂O₃ mit einem Reinheitsgrad nicht unter 99.99 Masse% und SeO₂, das durch Oxidation von Se mit hoher Reinheit erhalten wurde, verwendet. Zwecks zusätzlicher Reinigung wurde des SeO₂ einer dreimaligen Sublimation unterzogen. Laut Atomabsorptionsspektroskopie weist des erhaltene SeO₂ einen Reinheitsgrad von 99.9999 Masse% auf.

Die Vorbereitung des Systems und die Bestimmung der Zeit bis zur Einstellung des chemischen und strukturellen Gleichgewichts erfolgte nach der in Ref. [8] ausführlich beschriebenen Methode. Die chemische Analyse von Er³⁺ erfolgte mittels komplexometrischer Titration gegen Xylenolorange als Indikator bei $pH = 5.5$ [9]. SeO₃²⁻ wurde iodometrisch sowie gravimetrisch als elementares Selen bestimmt [10]. Der Gehalt an Er³⁺ in der flüssigen Phase wurde spektrophotometrisch mit Alizarin S als Indikator bei $pH = 4.65$ und $\lambda = 550 \text{ nm}$ auf einem Specol-11 (Carl Zeiss, Jena, Deutschland) ermittelt [11].

Die Röntgenanalyse erfolgte mit einem Apparat TURM (Deutschland) mit Cu-Anode und K_α-Strahlung (Ni-Filter) sowie einem automatischen CAD4-Diffraktometer (ENRAF-NONIUS, Niederlande), gekoppelt mit einem PDP 11/44-Computer.

Die derivatographischen Untersuchungen erfolgten mit einem Derivatographen Typ OD-102 (MOM, Ungarn). Es wurde mit Pt-Tiegeln gearbeitet; Etalon α-Al₂O₃, Heizgeschwindigkeit 10°/min im Temperaturbereich 25–1000°C, Inertgasatmosphäre.

Literatur

- [1] Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie (1986) Vol C9, Verbindungen mit Se, p 8
- [2] Giesbrecht E, Giolito I (1967) Ann da Acad Brasileira de Ciencias **39**(2): 233
- [3] Immonen E, Koskenlinna M, Niistö L, Pakkanen T (1976) Finn Chem Lett 67
- [4] De Pedro M, Rasines I, Castro A (1993) Journal of Materials Science Letters **12**: 1637
- [5] De Pedro M, Trombe JC, Castro A (1995) Journal of Materials Science Letters **14**: 994
- [6] Koskenlinna M, Mutikanen I, Leskela M, Niinistö L (1994) Acta Cryst **C50**: 1384
- [7] Komissarova LN, Puchkina GJ, Chackij VM, Dolgih VA, Suponitzii IL, Chahno IV, Pokrovskii AN, Tchijov SM, Balkina TI, Belova ID, Belov VV, Kuzmina TI, Saveleva MV (1986) Soedinenija Redkozemelnih Elementov. Nauka, Moscow, pp 220–252
- [8] Gospodinov GG (1995) Z Anorg Allgem Chem **525**: 237
- [9] Chvarcenbah G, Fliachka G (1970) Kompleksonometricheskoe Titrovanie. Chimija, Moscow
- [10] Nazarenko II, Ermakov EM (1977) Analiticheskaja Chimija Selena i Telura. Nauka, Moscow
- [11] Rjabchikov DI, Rjabuhin VA (1988) Analiticheskaja Chimija Redkozemelnih Elementov i Itrija. Nauka, Moscow

Received June 15, 1998. Accepted (revised) January 11, 1999