

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

František Březina; Luděk Špica
Über Cerselenite

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
12 (1972), No. 1, 429--431

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/120004>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1972

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra anorganické chemie a metodiky chemie přírodovědecké fakulty University
Palackého v Olomouci
Vedoucí katedry: Doc. Alois Přidal*

ÜBER CERSELENITE

FRANTIŠEK BŘEZINA, LUDĚK ŠPICA

(Eingelangt am 31. Mai 1971)

Obzwar die Selenite von einer Mehrzahl der Seltenerdmetalle schon beschrieben und mehr oder weniger ausführlich untersucht wurden, hat man bis jetzt den Cerseleniten keine Aufmerksamkeit gewidmet. Da namentlich der Verlauf einer thermischen Zersetzung der Cerverbindungen von dem bei analogen Verbindungen der übrigen Lanthanide vorkommenen verschieden ist, haben wir das Cer(III)-selenit sowie Cer(IV)-selenit hergestellt und einige von ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften untersucht.

Experimenteller Teil

Das Cerdioxid (99,9 %) sowie Kaliumselenit bzw. analysenreine selenige Säure waren Produkte der Firma Lachema, wie auch die übrigen benutzten durchwegs analysenreinen Chemikalien.

Das Cer wurde in den analysierten Präparaten mit Ammoniak gefällt und nach Ausglühen als Cerdioxid gewogen. Das Selen wurde nach der mit Hydroxylamin durchgeführten Reduktion in der elementaren Form gewichtsanalytisch bestimmt.

Pulverdebyegramme wurden an der Apparatur Mikrometa I unter Benutzung einer Cu-Antikathode sowie Ni-Filter gewonnen, thermische Zersetzungen wurden an den von Entwicklungslaboratorien und Werkstätten der Palacký Universität gebauten Thermowaagen untersucht (der GTA-Bereich betrug 60 mg, der Temperaturgradient 5 °C/min.). Infrarote Absorptionsspektren wurden an der Apparatur Infrascan (Hilger, Watts) abgenommen. Debyegramme wurden visuell, die Intensität subjektiv ausgewertet und mit 1–3 bezeichnet.

Resultate und Diskussion

Das Cer(III)-selenit wurde in Form eines weissen Niederschlags im Wege der Reaktion von Cer(III)chlorid mit Kaliumselenit gewonnen. Die ausgeschiedene Substanz wurde nach kurzem Kochen von der Mutterlauge abgesaugt, an einer Fritte mit Wasser durgewaschen und bei 50 °C unter Infralampe getrocknet. Analysenresultate: Für $Ce_2(SeO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ ber. 34,04 % Ce, 28,78 % Se
gef. 34,37 % Ce, 27,98 % Se

Das Debyegramm der isolierten Substanz wird in Tab. 1 angeführt. Die thermische Zersetzung dieses Präparats verläuft in mehreren Stufen. Zuerst

kommt es zur Abspaltung von fünf Wassermolekeln unter Bildung eines im Temperaturbereich von 234–372 °C stabilen Tetrahydrats (% Ce: Ber. 38,22 gef. 38,53, % Se: Ber. 32,31, gef. 31,61. $\Delta m_{\text{exp}} = 11, 60$, $\Delta m_{\text{th}} = 11, 37$ %).

Tabelle 1 Debyeogramme von isolierten Verbindungen

$\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$		$\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$		$\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3$		$\text{Ce}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	
2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I
25,4	2	27,8	2	25,3	1	26,3	3
29,3	3	31,6	1	27,6	3	29,4	2
32,5	1			31,4	1	32,8	1
34,6	1			33,2	1	35,0	1
40,0	1					46,2	1
47,5	1					52,8	1
						58,6	1

in mm

1 ... Intensität, 1 ... min.
3 ... max

Auf dem Debyeogramm eines isolierten Zwischenproduktes war es möglich auf verlässliche Weise bloss die Position zweier Linien abzulesen. Ein weiterer Temperaturanstieg führt zur Totaldehydratation. (Analyseergebnisse dieses Zwischenproduktes sind folgende: 42,83 % Ce, 35,81 % Se; für $\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3$ ber. 42,38 % Ce und 35,83 % Se).

Das Debyeogramm eines wasserfreien Cer(III)-selenits wird gleichfalls in Tabelle 1 angeführt. Im Temperaturbereich von 433 °C kommt es zur Abspaltung eines Selenidoxids und als Endprodukt der thermischen Zersetzung geht hier das Cerdioxid hervor. Die Zersetzung wurde bei der Temperatur von 563 °C beendet ($\Delta m_{\text{th}} = 58,18$ %, $\Delta m_{\text{exp}} = 58,43$ %).

Das Cer(IV)-selenit wurde in Form eines orangegefärbten Niederschlags im Reaktionswege des Cerammoniumnitrats mit einem Gemisch von selenigen Säure und Saltpetersäure gewonnen. Von der Mutterlauge wurde es nach kurzem Kochen abgesaugt und nach Durchwaschen im Wasser bei 50 °C getrocknet. Analyseergebnisse: Für $\text{Ce}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Ber. 32,57 % Ce, 36,74 % Se; Gef.: 32,25 % Ce und 37,54 % Se.

Das Debyeogramm dieser Substanz wird in Tabelle 1 angeführt. Was den thermalen Charakter anbelangt, erscheint die isolierte Substanz sehr instabil zu sein. Nach Abklingen der Dehydratation kommt an der GTA-Kurve ein der Existenz vom wasserfreien Salz entsprechendes Plateau in Erscheinung (für $\text{Ce}(\text{SeO}_3)_2$ ber. 35,55 % Ce und 40,07 % Se, gef. 35,98 % Ce und 40,33 % Se). Beginnend mit Temperatur von 278 °C kommt es zur Abspaltung eines Selenidoxids und als Endprodukt der Zersetzung tritt hier das Cerdioxid hervor (roentgenographisch kontrolliert, $\Delta m_{\text{th}} = 59,99$ %, $\Delta m_{\text{exp}} = 60,35$ %). Die Zersetzung wird bei der Temperatur von ungefähr 600 °C beendet und verläuft in einer einzigen Welle.

Im Infraroten Spektrum der isolierten Substanzen treten Absorptionsmaxima bei den Wellenlängen $\nu_1 = 820 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 750 \text{ cm}^{-1}$ hervor. Nakamoto (1) führt die Wellenzahl für Absorptionsmaxima an, die einer Pyramidalionvibration SeO_3^{2-} $\nu_1 = 807 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 737 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet sind.

Es ist auch ziemlich interessant, dass die isolierten Verbindungen im Vergleich mit ihren La^{3+} bzw. Y^{3+} -Salzanalogen (2) keinen isomorphen Charakter besitzen, wenn auch — besonders im Falle des Lanthanprodukts wie die Hydratationsstufe so die Grösse der La^{3+} und Ce^{3+} -Ionenverhältnisse die Möglichkeit der Isomorphie bezeugt. Eine starke Neigung von Cer in die Oxidation zu treten wie auch eine nicht zu grosse thermische Stabilität von Ce^{4+} -Salzen erläutert eine relativ grosse thermische Zersetzung der untersuchten Präparate. Während sich also das wasserfreie La(III)-selenit von 676°C und das wasserfreie Y^{3+} -selenit durch den Einfluss einer kleineren Ionisationsstufe der Ln- O_2SeO -Bindung schon von 605°C sich zersetzen beginnen, kommt es bei dem wasserfreien Ce(III)-selenit zu dieser Zersetzung schon im Temperaturbereich von 433°C , beim Ce (IV)-selenit sogar bei der Temperatur von 278°C . Während in der Mehrzahl von Seleniten der Seltenerdmetalle (2) als Zwischenprodukt einer thermischen Selenitzersetzung die Substanz mit der $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{SeO}_2$ -Struktur bildet, zerfällt sich im Falle der beiden beschriebenen Cer(IV)-selenite das wasserfreie Salz im direkten Wege auf ein Cerdioxid. Aus dem stufenweisen Dehydratationsverlauf des Ce(III)-selenits kann man schliessen, dass die in dieser Verbindung auftretende Wassermenge nicht gleichwertig gebunden ist. Im Falle eines Cer(IV)-selenits kann für höchstwahrscheinlich gehalten werden, dass das Cer als ein Zentralatom in dieser Substanz Koordinationsnummer 6 aufweist.

LITERATUR

- [1] *Nakamoto K.*: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds; russische Übersetzung, Mir, Moskva 1966.
 [2] *Špica L.*: Diplomarbeit, Palacký Universitát, Olomouc 1970.
 [3] *Majer, A. I., Soldátová T. A., Karapetjan M. Ch.*: Neorg. mater. 5, 1712 (1969).

SHRnutí

Seleničitany ceru

FRANTIŠEK BŘEZINA, LUDĚK ŠPICA

Byly připraveny seleničitany o složení $\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{Ce}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. U izolovaných sloučenin byla sejmuta IR spektra vykazující absorpční maxima pyramidálního iontu SeO_3^{2-} v dobré shodě s literaturou (1). Debyeogramy ukazují, že izolované látky nejsou vzájemně izomorfní, překvapuje však, že seleničitan ceritý není izomorfní ani s obdobnou sloučeninou trojmocného lanthanu resp. yttria (2). Z výsledků termografické analýzy lze soudit, že po dehydrataci se oba bezvodé seleničitany rozpadají přímo na kysličník ceričitý, nevzniká jako v případě obdobných solí většiny lanthanidů (2, 3) jako meziprodukt látka o složení $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{SeO}_2$. Silný sklon ceru k oxidaci a nepřilíš velká teplotní stabilita sloučenin ceričitých vysvětlují relativně rychlý tepelný rozklad studovaných preparátů. Ze stupňovitého průběhu dehydratace seleničitanu ceritého lze soudit, že voda v této sloučenině není vázána rovnocenně.