

Это заставляет предполагать возможность распада SeO_2 в ходе реакции на SeO и O и активного участия образующихся нестабильных форм в окислении селенидов металлов.

УДК 541.124-16:546.41.7'234'212-386

В. Н. Макагун, Р. Я. Мельникова, В. В. Печковский

О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ДИ- И МОНОГИДРАТОВ СЕЛЕНИТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Методами термического анализа (ДТА и ТГА), дифференциальной термобарометрии (ДТБ), ИК-спектроскопии, протонного магнитного резонанса и рентгенофазового анализа изучено состояние воды в зависимости от природы катиона и типа гидрата и в связи с этим особенности термической дегидратации и диссоциации изоструктурных селенитов переходных металлов типа $\text{MSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$. Моногидраты получены независимыми синтезами и не являются продуктами дегидратации дигидратов.

Все изученные дигидраты характеризуются близким типом связывания воды, при этом координированная металлом молекула воды участвует в образовании сильной Н-связи с анионом (12—17 ккал/моль), что приводит к значительному искажению молекулы. Если за меру этого искажения принять разность частот колебаний «свободной» и связанной Н-связью ОН-группы одной и той же молекулы воды, то для дигидратов селенитов $\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ и Zn эта разность имеет значения 480, 490, 530, 610, 430 см^{-1} соответственно и изменяется согласно ряду устойчивости комплексных соединений.

Даже при низких температурах в дигидратах селенитов Co, Ni и Cu обнаруживаются заметные количества делокализованных по линии Н-связи протонов. Их концентрация возрастает с повышением температуры и достигает максимума перед началом дегидратации. Например, для селенита меди она составляет ~ 7% от общего количества протонов при $T = 100^\circ\text{C}$. В соединениях Zn свободные протоны не обнаруживаются.

Дигидраты обезвоживаются многостадийно.

При полной дегидратации солей Co, Ni и Cu наблюдается частичный распад селенитаниона (до нескольких мольных процентов). Степень этого распада не зависит от условий дегидратации и качественно пропорциональна степени искажения молекулы воды (энергии образуемой ею Н-связи) и концентрации свободных протонов. Селениты Mn и Zn дегидратируются стехиометрически.

Промежуточными продуктами дегидратации являются разупорядоченные (рентгеноаморфные) фазы преимущественно неопределенного состава, кристаллизующиеся после полного удаления воды из вещества. Лишь для соли цинка и, возможно, марганца дегидратация сопровождается частичным образованием кристаллического моногидрата.

Состояние воды в моногидратах селенитов отлично от дигидратов и соответствует модели координированной молекулы, без существенного взаимодействия с соседями по механизму Н-связи, при этом ее колебательный спектр показывает, что группировки с участием молекулы воды имеют большее число степеней свободы, чем трехатомная система. Все регистрируемые протоны в этих гидратах относятся к молекулярной воде и сильно взаимодействуют с неспаренными электронами парамагнитных катионов.

Характер дегидратации моногидратов принципиально отличается не только от дигидратов, но и от обезвоживания большинства известных в литературе гидратов. Реакция идет одноступенчато в относительно узкой области температур, при этом температура дегидратации с точностью $\sim 5^\circ$ не зависит от давления, при изменении последнего в пределах $760-10^{-2}$ мм рт. ст. Изменение температур дегидратации в ряду солей Mn, Co, Ni, Zn (300, 350, 460, 220°C соответственно) качественно отвечает изменению теплот гидратации названных катионов, что подтверждает координацию воды металлом.

Несмотря на то, что расстояния $M-O(H_2O)$ и $M-O(SeO_3)$ в смешанном полиэдре металла практически равны, температуры дегидратации солей существенно зависят от природы катиона, в то время как температуры и теплоты диссоциации безводных селенитов в изученном ряду весьма близки между собой.

Полученный экспериментальный материал позволил сделать вывод, что характер дегидратации неорганических гидратов определяется состоянием воды в их решетке. В частности, неоднократно наблюдаемое разложение термостойкой соли при относительно низкотемпературной дегидратации возможно в системах с сильными Н-связями, при этом необходимым условием и первой стадией такого процесса является перенос протона воды к аниону по линии Н-связи. Детальная интерпретация отмеченных особенностей процесса дегидратации моногидратов селенитов металлов иона затруднительна, однако несоответствие ИК-спектров воды трехатомной модели позволяет предположить, что в этом случае процесс качественно аналогичен реакциям необратимого распада веществ.