

УДК 546.45—38

М. И. БЕРЕЗИНА, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Г. Ф. ПИНАЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ
СЕЛЕНИТА БЕРИЛЛИЯ

Методами термографического и тензиметрического анализов установлены области температур дегидратации и диссоциации селенита бериллия. Показано, что процесс термического разложения селенита бериллия включает несколько стадий, в том числе: удаление воды в два этапа, кристаллизацию соли и разложение продукта с выделением в газовую фазу двуокиси селена и образованием в качестве конечного продукта кристаллической окиси бериллия.

Селенит бериллия относится к числу малоизученных соединений. Известно лишь, что данная соль трудно кристаллизуется из водных растворов [1] и, согласно [2], может существовать в виде кислых и основных солей. С другой стороны, установлено [3], что для селенистой кислоты нехарактерно образование основных солей. Н. М. Селивановой с сотрудниками [4] вычислена энтальпия реакции образования селенита бериллия из твердой окиси бериллия и газообразной SeO_2 , а также определена теплота растворения селенита бериллия в воде при 25°C .

Цель данной работы состояла в изучении условий синтеза среднего селенита бериллия, а также в исследовании превращений полученной соли при нагревании.

Содержание бериллия в синтезированном продукте определяли весовым методом [2] и потенциометрически с применением фторида натрия [5]. Селен определяли иодометрически прямым титрованием по методике [6].

Инфракрасные спектры получены на спектрофотометре ИКС-14А в области $660\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ с использованием методики прессования образца с бромистым калием. Концентрация исследуемого вещества в таблетках КВг составляла 0,3 масс. %.

Рентгенограммы образцов селенита бериллия и продуктов его термического разложения снимали по методу порошка на установке УРС-50ИМ.

Для снятия термограмм использовали пирометр Курнакова ФПК-59. Скорость нагрева 10 град/мин, навеска вещества — 0,8 г. В качестве эталона применяли прокаленную окись алюминия.

Для изучения состава твердых продуктов термического разложения селенита бериллия проводили прогрев последнего в условиях, аналогичных условиям термографирования в интервале $100\text{--}900^\circ\text{C}$, выдерживая образец при заданной температуре в течение 15 мин.

Термогравиметрические данные получены на термовесовой установке, состоящей из торсионных весов типа ВТ-500 и шахтной печи с регулятором температуры.

Для исследования квазиравновесия при термическом разложении селенита бериллия использовали метод тензиметрии с применением кварцевого мембранного нуль-манометра [7].

Селенит бериллия получали путем обменной реакции водных растворов селенистого натрия и соли бериллия. Ввиду большой склонности иона

бериллия к гидратации [8], синтез проводили при избытке селенистой кислоты при перемешивании растворов или в статических условиях. Температуру варьировали от комнатной до 80° С.

В результате проведенного исследования была найдена следующая методика получения продукта, по составу близкого к среднему селениту бериллия: при 18–25° С к 2 *N* раствору сульфата бериллия добавляется пятикратный (по объему) избыток 2 *N* раствора селенистой кислоты при непрерывном перемешивании, после чего осторожным приливанием 1 *N* раствора NaOH pH раствора доводится до 5,5. В менее кислых средах наблюдается образование основной соли, так как при этих условиях происходит сосаждение труднорастворимой гидроксиды бериллия [8]. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водой и этиловым спиртом до удаления избытка селенистой кислоты и сушили вначале при 50° С, а затем при 100° С до постоянной массы.

Результаты химического анализа синтезированного продукта:

Найдено, %: Be — 4,33; Se — 38,0.
Для $\text{BeSeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Be — 4,20; Se — 38,50.

Полученное вещество, по данным рентгенофазового анализа, аморфно. Инфракрасный спектр селенита бериллия (рис. 1) содержит полосы поглощения (764, 862 см^{-1}), характерные для валентных колебаний связи Se—O в группе SeO_3^{-2} [9], которые проявляются в виде широкой полосы с интенсивным поглощением.

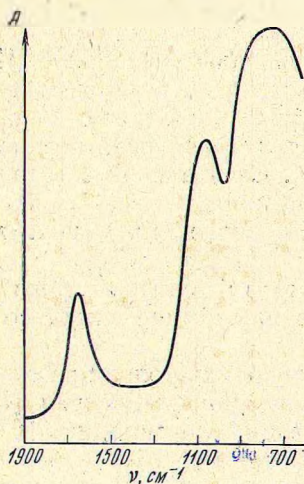


Рис. 1. ИК-спектр селенита бериллия

Полоса при 1646 см^{-1} относится к деформационным колебаниям молекул воды ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$). Полоса поглощения с максимумом 1081 см^{-1} идентифицирована как основная деформационная частота, связанная с наличием молекул воды в селените бериллия. Указанная полоса наблюдается в ИК-спектрах других гидратных соединений бериллия (фосфат, сульфат) [8, 10] и может быть обусловлена действием сильно поляризующего иона бериллия, способного гидратироваться с образованием координационных связей с молекулами воды. Нагревание исходной соли до 350° С приводит к изменениям в инфракрасном спектре, которые связаны с обезвоживанием продукта. Так, исчезают полосы с максимумами 1646 и 1081 см^{-1} ; полоса валентных колебаний селенитной группы сужается.

На термограмме исследуемого селенита бериллия (рис. 2) зафиксированы три эндотермических эффекта при 120, 260 и 485° С и экзотермический эффект при 340° С. Химическим анализом твердых продуктов, полученных нагреванием исходного вещества до 120, 260, 400, 900° С, согласно вышеописанной методике, и по данным термогравиметрии было установлено, что первые два эндотермических эффекта на термограмме обусловлены дегидратацией селенита бериллия. Исходя из данных ИК-спектроскопии и по аналогии с сульфатом и селенатом бериллия [11], можно предположить, что молекулы воды в селените бериллия находятся в энергетически неэквивалентных положениях и поэтому удаляются при различных температурах, отвечающих наличию двух эффектов на термограмме.

Экзотермический эффект при 340° С на кривой ДТА, по данным рентгенофазового анализа, связан с кристаллизацией образовавшейся безводной соли, для которой характерны следующие основные межплоскостные расстояния (Å): 3,95; 3,28; 2,89.

При дальнейшем нагревании селенит бериллия разлагается с образованием окиси бериллия и газообразной двуокиси селена, о чем свидетельствует эндотермический эффект при 485—825° С. Результаты термогравиметрии (рис. 2) показывают, что при атмосферном давлении убыль массы вещества с выделением в газовую фазу двуокиси селена происходит при 460° С. Общая убыль массы составляет 86 против 88%, рассчитанной теоретически согласно уравнению:



Существования каких-либо промежуточных соединений при разложении селенита бериллия не обнаружено. Продукт обжига исходного вещества при 900° С полностью соответствует, по данным ИК-спектроскопии, рентгенофазового и химического анализов, окиси бериллия.

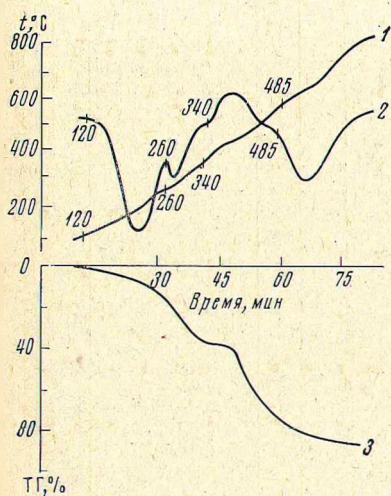


Рис. 2. Кривая нагревания селенита бериллия.

1 — температура образца, °С; 2 — кривая ДТА; 3 — убыль массы (ТГ)

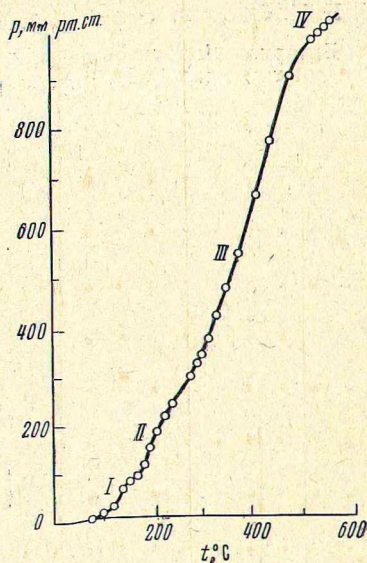


Рис. 3. Зависимость от температуры давления насыщенного пара над селенитом бериллия

Результаты измерения* квазиравновесных давлений паров воды и двуокиси селена при термической диссоциации селенита бериллия, полученные с помощью метода тензиметрии, представлены в виде кривой (рис. 3), которая характеризуется наличием трех экспоненциальных участков. Первые два участка (I, II) в интервале температур 100—250° С соответствуют дегидратации, а третий (III) — отвечает процессу разложения селенита до окиси бериллия. Последний участок кривой (IV) совпадает с линией газового расширения, что свидетельствует об отсутствии изменений состава газовой фазы с дальнейшим увеличением температуры.

Обработка полученных экспериментальных данных позволила выразить зависимость упругости диссоциации селенита бериллия от температуры в виде следующего уравнения:

$$\lg p_{\text{SeO}_2} = -\frac{1845}{T} + 5,35 \text{ (мм рт. ст.)}$$

* В работе принимали участие Л. Трейбух, В. Шнып.

Литература

1. Р. А. Беляев. Окись бериллия, М., Госатомиздат, 1962.
2. С. В. Блещинский, В. Ф. Абрамова. Химия бериллия, Фрунзе, 1955.
3. А. А. Кудрявцев. Химия и технология селена и теллура, М., Metallургия, 1968.
4. Н. М. Селиванова, З. Л. Лещинская, Г. А. Селиванова. Ж. неорган. химии, 13, 2351 (1968).
5. А. В. Новоселова. Аналитическая химия бериллия, М. «Наука», 1966.
6. Ф. Н. Кельман, Е. Б. Бруцкус, Р. Х. Оперович. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений, М., «Химия», 1965.
7. Г. И. Новиков, А. В. Суворов. Заводск. лаборатория, 9, 750 (1959).
8. Д. А. Эверест. Химия бериллия, М., «Химия», 1968.
9. К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических координационных соединений, М., «Химия», 1965.
10. I. J. Bear, G. M. Lukaszewski, A. G. Turnbull. Austr. J. Chem., 18, 1317 (1965).
11. Н. М. Селиванова, В. А. Шнейдер. Ж. общ. химии, 31, 574 (1961).

Белорусский технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
10 октября 1970 г.