

УДК 661.8.58+546.723

*В. П. ВОЛКОВА, Г. Ф. ПИНАЕВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ*

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ МОНО- И ТРИГИДРАТОВ  
СРЕДНИХ СЕЛЕНИТОВ ЖЕЛЕЗА (III)**

Описываются гидротермальные синтезы средних селенитов железа (III) — моногидрата (I) и тригидрата (II), приводятся рентгенограммы и ИК спектры указанных соединений, а также продуктов их термического разложения, и дериватограммы селенитов I и II. Установлена последовательность процессов термического разложения селенитов при постепенном нагреве последних на воздухе.

Моно- и тригидрат среднего селенита железа (III) состава  $Fe_2O_3 \cdot 3SeO_2 \cdot H_2O$  (I) и  $Fe_2O_3 \cdot 3SeO_2 \cdot 3H_2O$  (II) впервые были получены Будзурино [1]. Других работ о данных селенитах в литературе не обнаружено.

Целью данной работы явилось исследование указанных селенитов и продуктов их термического разложения с применением методов химического анализа, термографии, рентгенографии и ИК спектроскопии.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Синтезы селенитов осуществляли в гидротермальных условиях аналогично [2]. Исходными материалами для синтеза служили гептагидрат среднего селенита железа (III), полученный согласно [3], селенистая кислота марки «ч.» и дистиллированная вода. Для синтеза селенита I реагенты загружали в автоклав в весовом соотношении 1:4:40 и вели синтез при  $240 \pm 5^\circ C$  в течение 20 ч; селенит II получали при  $225 \pm 5^\circ C$  в

**Результаты химического анализа селенитов железа (III) и продуктов их термического разложения**

№ образ-ца	Обозначение	Найдено, масс. %		Соединение	Условные обозначения
		Se	Fe		
1	Селенит I	47,06	21,26	$Fe_2O_3 \cdot 3,18SeO_2 \cdot 1,02H_2O$	I
2	I после 1-го эндо-эффекта	46,36	23,34	$Fe_2O_3 \cdot 2,86SeO_2 \cdot 0,41H_2O$	III
3	I после 2-го эндо-эффекта	41,71	27,22	$Fe_2O_3 \cdot 2,22SeO_2 \cdot 0,45H_2O$	$Fe_2O_3 \cdot 2SeO_2$
4	I после 3-го эндо-эффекта	6,64	62,60	$Fe_2O_3 \cdot 0,15SeO_2 \cdot 0,13H_2O$	$\alpha-Fe_2O_3 \cdot xSeO_2$
5	Селенит II	43,41	20,05	$Fe_2O_3 \cdot 3,04SeO_2 \cdot 3,20H_2O$	II
6	II после 1-го эффекта	43,66	20,38	$Fe_2O_3 \cdot 3,03SeO_2 \cdot 2,90H_2O$	IV
7	II после 2-го эффекта	46,88	21,86	$Fe_2O_3 \cdot 3,03SeO_2 \cdot 1,77H_2O$	V
8	II после 4-го эффекта	47,43	22,18	$Fe_2O_3 \cdot 3,02SeO_2 \cdot 0,46H_2O$	VII

течение 20 ч при соотношении реагентов 1:2,5:20. Для интерпретации ИК спектров получали дейтероаналог селенита I путем гидротермального синтеза в среде D<sub>2</sub>O (с содержанием 99,9% D<sub>2</sub>O) и с заменой гептагидрата среднего селенита на дейтероаналог.

Кристаллы селенита I имели вид слегка вытянутых почти овальных табличек интенсивного зеленого цвета с резким черным кантом по краям кристаллов (за счет преломления лучей от скошенных граней), размером 0,1–0,3 мм. Селенит II чаще всего кристаллизовался в виде дендритов, под микроскопом почти бесцветных, в порошке — бледно-зеленого цвета. Ввиду указанных морфологических различий селенитов I и II установление однофазности синтезированных образцов не представляло сложности и производилось с помощью оптического микроскопа МИН-8.

Химический анализ селенитов I и II и продуктов термического разложения последних производили обычными методами [2, 3]. Вероятная погрешность в определении Se(4+) ±0,02 молей SeO<sub>2</sub>/моль Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а в случае воды ±0,3 молей H<sub>2</sub>O/моль Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (воду определяли по разности). С учетом указанных погрешностей состав синтезированных селенитов можно представить формулами Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (3,18 ± 0,02) SeO<sub>2</sub> · (1,02 ± 0,3) H<sub>2</sub>O для селенита I и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (3,0 ± 0,02) SeO<sub>2</sub> · (3,20 ± 0,3) H<sub>2</sub>O для селенита II (см. таблицу).

Дериватограммы селенитов I и II (рис. 1) получены на дериватографе системы Paulik при скорости нагрева 8 град/мин.

Для объяснения химизма процессов, отвечающих эффектам на кривых ДТА и ДТГ, специально готовили образцы прокаливанием исходных селенитов в условиях, моделирующих условия при съемке дериватограмм, удаляя из печи и закаливая на воздухе по достижении им температуры, отвечающей концу расшифровываемого эффекта на дериватограмме.

Рентгенограммы селенитов и продуктов их термического разложения получали методом порошка на дифрактометре УРС-50-ИМ с позиционной записью на излучении CuK<sub>α</sub> (рис. 2).

ИК спектры получены на спектрофотометре UR-10 в области 400–3600 см<sup>-1</sup> (рис. 3).

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из таблицы видно, что состав синтезированного селенита I не совсем отвечает идеальной формуле для моногидрата среднего селенита, в котором содержание селена(4+) на 0,18 моля превышает ожидаемую для средних селенитов величину 3,00. Аналогичное явление наблюдалось и для гептагидрата среднего селенита железа(III) [3], однако такую нестехиометричность можно было объяснить адсорбцией SeO<sub>2</sub> на развитой

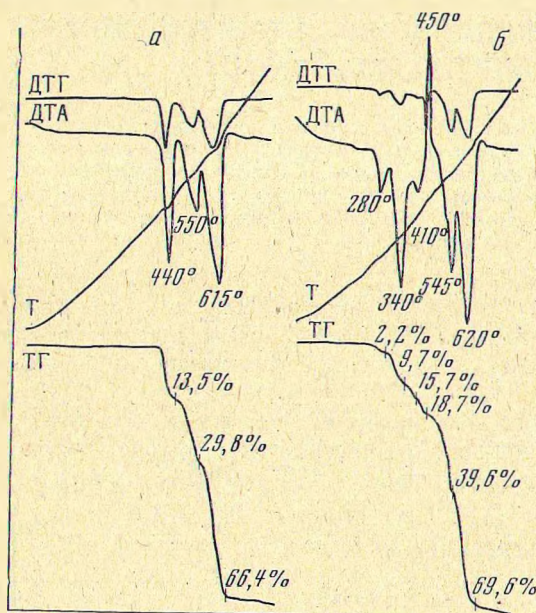


Рис. 1. Дериватограммы средних селенитов железа(III):

а — моногидрата (селенита I); б — тригидрата (селенита II)

поверхности плохо закристаллизованного тонкодисперсного продукта. В случае селенита I такое объяснение не подходит, так как полученные образцы не могли иметь сильно развитой поверхности. Можно предполагать, что сверх-стехиометрическое содержание селена(4+) в селените I обусловлено либо наличием вакансий в подрешетке катионов железа, либо возможностью ограниченного изоморфизма между железом(III) и селеном(4+). Последнее допущение согласуется с известным фактом нахождения селена(4+) в образцах, обозначаемых нами  $Fe_2O_3 \cdot xSeO_2$

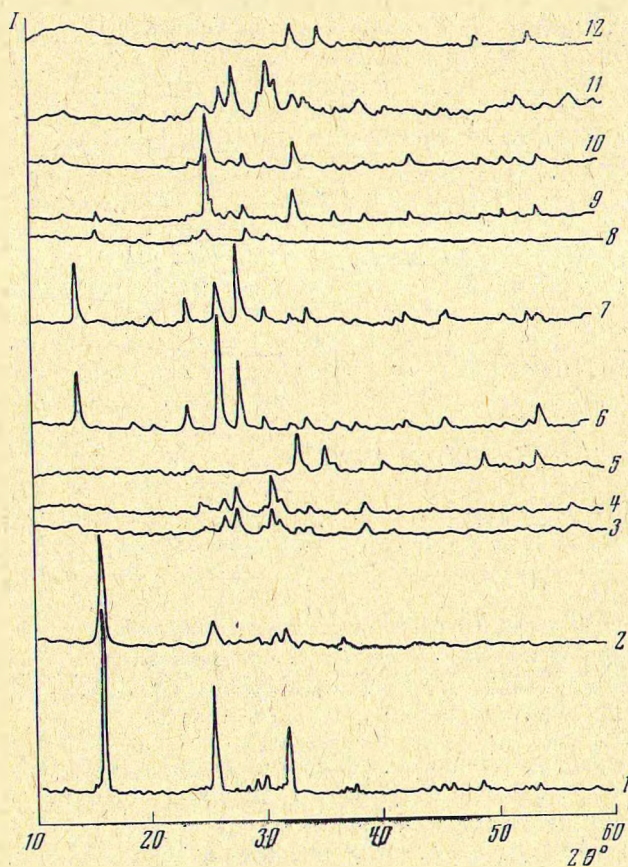


Рис. 2. Рентгенограммы селенитов I и II и продуктов их термоллиза:

1 — I; 2 — I после 1-го эндоэффекта (III); 3 — I после 2-го эндоэффекта; 4 — синтезированный оксоселенит  $Fe_2O_3 \cdot 2SeO_2$ ; 5 — конечный продукт термоллиза селенита I ( $\alpha-Fe_2O_3 \cdot xSeO_2$ ); 6 — II; 7 — II после 1-го эффекта (IV); 8 — II после 2-го эффекта (V); 9 — II после 4-го эффекта, экзотермического (VII); 10 — кристаллический  $Fe_2O_3 \cdot 3SeO_2$ ; 11 — II после 5-го эффекта при  $545^\circ C$ ; 12 — конечный продукт термоллиза селенита II

( $x = 0,1 \div 0,2$ ), имеющих рентгенограмму  $\alpha-Fe_2O_3$  и получающихся в качестве конечного продукта термического разложения селенитов железа [2, 3].

На кривой ДТА селенита I (рис. 1, а) имеются три эндоэффекта с минимумами при  $440, 550$  и  $615^\circ C$ , которым на кривых ТГ и ДТГ отвечают три эффекта убыли массы (13,5; 29,8; 66,4%). Согласно химическому анализу образца № 2 (см. таблицу), отвечающего завершению 1-го эндоэффекта на термограмме селенита I, продукт (обозначаем его III) имеет состав  $Fe_2O_3 \cdot (2,86 \pm 0,02) \cdot SeO_2 \cdot (0,4 \pm 0,3) \cdot H_2O$ , тогда как на основании дериватограммы (с учетом убыли массы 13,5%) указанный

продукт должен иметь состав  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{SeO}_2 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ . Отмеченные различия свидетельствуют о недостаточно высокой воспроизводимости экспериментов по термическому разложению. Продукт III можно характеризовать формулой  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,7\text{SeO}_2 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ . На рентгенограмме продукта III содержатся несколько ослабленные линии исходного селенита I (рис. 2, 1, 2). Вероятно, селенит I и продукт III являются представителями одной фазы переменного состава. ИК спектр продукта III, в отличие от

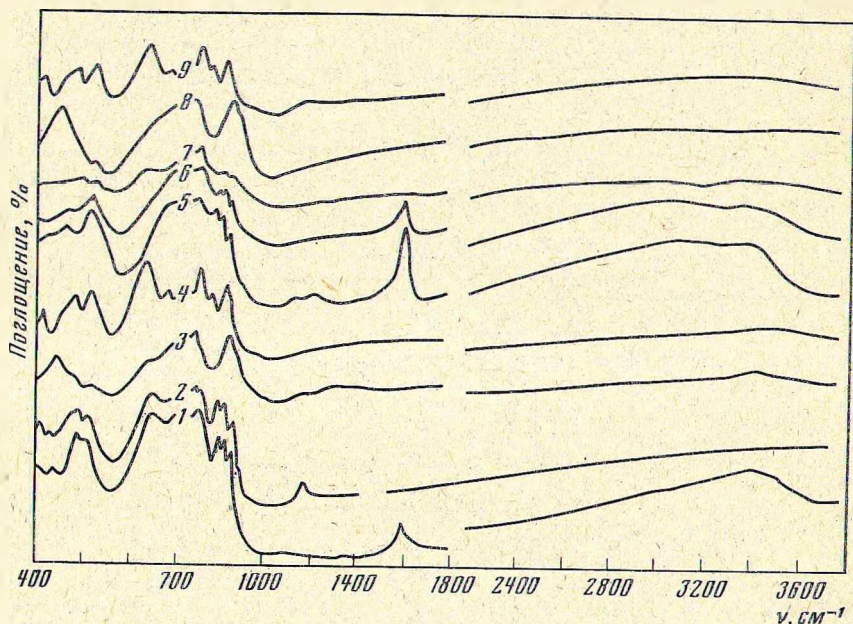
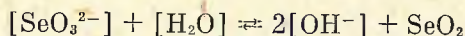


Рис. 3. ИК спектры селенитов железа(III)

1 — I; 2 — дейтероаналог селенита I; 3 — I после 1-го эндоэффекта (III); 4 — I после 2-го эндоэффекта; 5 — II; 6 — II после 1-го эндоэффекта (IV); 7 — II после 2-го эндоэффекта (V); 8 — II после 4-го эффекта (VII); 9 — II после 5-го эффекта (при 545°C)

селенита I, не содержит полосы деформационного колебания  $\text{H}_2\text{O}$  в области  $1600 \text{ см}^{-1}$ , что позволяет объяснить потерю 0,3 молей селена (4+) при протекании эндотермического превращения  $\text{I} \rightarrow \text{III}$  за счет частичного гидролиза селенитных групп кристаллического селенита I:

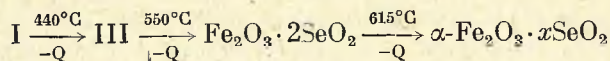


ИК спектр продукта III отличается от ИК спектра исходного селенита I и в области  $800\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ . Так, I имеет в этой области сложный спектр (рис. 3, 1), тогда как III характеризуется одной широкой линией с максимумом при  $870 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, 3). В этой области ИК спектр продукта III имеет сходство с ИК спектром безводного среднего кристаллического селенита состава  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SeO}_2$  [2, 3]; хотя последний не обнаруживается на рентгенограмме продукта III (рис. 1, а, 2 и 2, 3). Отсюда следует, что микроструктура продукта III близка к структуре среднего безводного селенита железа(III), хотя макроструктуры их различны.

Продукт термического разложения селенита I после 2-го эндоэффекта по химическому составу, рентгенограмме (рис. 2, 3, 4) и ИК спектру (рис. 3, 4) может быть отнесен к оксоселениту железа(III) с идеализированной формулой  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SeO}_2$  [2, 3].

Эндоэффект 3 на дериватограмме селенита I обусловлен разложением оксоселенита до селен (4+) содержащей фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SeO}_2$ , что подтверждается химическим анализом и рентгенограммой (рис. 3, 4).

В итоге получаем следующую схему термоллиза селенита I при нагревании на воздухе:

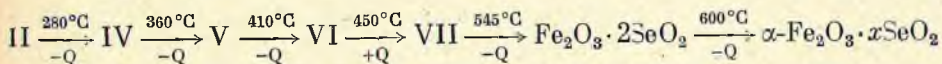


На дериватограмме селенита II зарегистрировано пять эндотермических эффектов (280, 340, 410, 545, 600° С) и экзотермический эффект при 450° С (рис. 1, б), которым на кривых ТГ и ДТГ отвечают шесть эффектов убыли массы (2,2, 9,7, 15,7, 18,7, 39,6, 69,6%).

В результате 1-го эндоэффекта образуется продукт IV состава  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (3,05 \pm 0,02)\text{SeO}_2 \cdot (2,64 \pm 0,3)\text{H}_2\text{O}$  (см. таблицу), рентгенограмма которого (рис. 2, б, 7) содержит лишь несколько ослабленные линии исходного селенита II. Этим подтверждается, что селенит II, как и селенит I, является фазой переменного состава, и продукт IV является представителем той же фазы, что и селенит II. ИК спектр продукта IV практически не отличается от ИК спектра селенита II (рис. 3, б).

В результате 2-го эндоэффекта получается продукт V состава  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (3,02 \pm 0,02)\text{SeO}_2 \cdot (1,77 \pm 0,30)\text{H}_2\text{O}$ . Рентгенограмма V (рис. 2, 8) содержит очень ослабленные линии селенита I или (III) и в целом характеризует V как рентгеноаморфное вещество. ИК спектр продукта V (рис. 3, 7) является промежуточным между I и II и приближается к ИК спектру III или среднего безводного селенита железа (3+): полосы с максимумами 480 и 630  $\text{cm}^{-1}$  усилены, в области 800–1200  $\text{cm}^{-1}$  размыты, а полоса 1610  $\text{cm}^{-1}$  в отличие от I и II почти исчезает (рис. 3, 1, 5). Возможно, по микроструктуре V приближается к безводному среднему селениту железа (III), несмотря на разницу в их химическом составе. В результате дальнейшего термического разложения продукта V последний, вероятно, превращается в еще более обезвоженный продукт VI, что сопровождается 3-м эндоэффектом на кривой ДТА и убылью массы на кривой ТГ и ДТГ.

Расшифровка 3-го эндоэффекта осложняется его нечетким проявлением и быстрой кристаллизацией продукта VI при 450° С, что сопровождается на термограмме экзоэффектом, а на кривой ДТГ — дополнительной убылью массы. Судя по рентгенограмме (рис. 2, 9), образующийся в результате экзоэффекта кристаллический продукт VII идентичен безводному среднему кристаллическому селениту железа (III) и имеет близкий ему состав  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (3,02 \pm 0,02)\text{SeO}_2 \cdot (0,46 \pm 0,3)\text{H}_2\text{O}$ . Далее термическое разложение продукта VII повторяет схему термоллиза безводного среднего селенита железа (III), изученную ранее [2, 4], согласно которой эндоэффект при 545° С обусловлен образованием оксоселенита  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SeO}_2$ , а эндоэффект при 600° С — образованием фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SeO}_2$ :



В заключение можно отметить, что появлению кристаллической фазы типа  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SeO}_2$ , или продукта VII, нередко предшествует появление аморфной фазы на предыдущих стадиях термоллиза средних селенитов железа (III). Сказанное подтверждается на примерах семиводного [2] и трехводного средних селенитов, где аморфная фаза (в последнем случае — V или VI) предшествует появлению указанной кристаллической фазы. В случае термоллиза одноводного среднего селенита I появление фазы III с кристаллической структурой селенита I не сопровождается последующим появлением кристаллической структуры типа VII. Кристаллическость продукта III может быть объяснена тем, что выделение 1 моля воды из хорошо закристаллизованного в условиях гидротермального синтеза одноводного селенита I не сопровождается полной деструкцией кристаллической решетки и аморфизацией твердого продукта, тог-

да как при выделении соответственно 3 и 7 молей воды из селенита II и семиводного среднего селенита железа(III) указанный эффект наблюдается. В случае термолита кислых селенитов железа(III) кристаллическая фаза безводного среднего селенита образуется [2], минуя стадию аморфизации, что свидетельствует, по-видимому, о минерализующем действии избыточной двуокиси селена.

#### Литература

1. V. Boutzougeano. Ann. chim. phys., 6, 334 (1889).
2. Г. Ф. Пинаев, В. В. Печковский, В. П. Волкова. Ж. неорган. химии, 15, 2056 (1970).
3. В. В. Печковский, Г. Ф. Пинаев, В. П. Волкова. Изв. АН БССР, сер. хим., № 2, 38 (1969).
4. Г. Ф. Пинаев, В. П. Волкова. Сб. тр. Белорусского технол. ин-та, сер. общ. и прикл. хим., 1970, вып. 3, стр. 33.

Белорусский технологический институт

Поступила в редакцию  
3 января 1972 г.