

УДК 541.123 : 546.47 + 546.23

Г. Ф. ПИНАЕВ, М. И. БЕРЕЗИНА, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ,
Р. Я. МЕЛЬНИКОВА

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДИ ЦИНКА С ДВУОКИСЬЮ СЕЛЕНА ПРИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ SeO_2 В ГАЗЕ

Методами инфракрасной спектроскопии, термографии, термогравиметрии и химического анализа изучено взаимодействие окиси цинка с газообразной двуокисью селена при малых концентрациях SeO_2 в газе (0,03 мг Se / л).

Известно [1—5], что при взаимодействии газообразной двуокиси селена с окислами магния, цинка, кадмия и меди образуются соответствующие средние селениты, тогда как в других случаях [6] селениты при сорбции селена из газовой фазы не обнаружены и предполагается возможность адсорбции SeO_2 некоторыми окислами металлов.

Анализ литературных данных [4—5] свидетельствует, что взаимодействие газообразной двуокиси селена с окислами металлов с образованием средних селенитов происходило в области термодинамической стабильности последних.

Вопрос о возможности и характере взаимодействия SeO_2 с окислами металлов в области термодинамической нестабильности средних селенитов в литературе не рассматривался.

Для ответа на поставленный вопрос можно привлечь, в частности, данные по изучению термической диссоциации селенитов металлов.

При разложении среднего селенита цинка основные соли не обнаружены [8], поэтому можно полагать, что в области термодинамической нестабильности среднего селенита при взаимодействии окиси цинка с газообразной двуокисью селена не должно происходить химической реакции с образованием средних или основных селенитов.

Настоящее исследование проведено с целью сравнительного изучения характера взаимодействия газообразной двуокиси селена с окисью цинка в области нестабильности среднего селенита цинка.

Экспериментальная часть выполнена на установке, описанной ранее [5], по следующей методике: образцы помещали на пористую перегородку реакционной трубки, через которую пропускали газ с определенной концентрацией двуокиси селена. Исходные образцы представляли собой гранулированную окись цинка, диаметр частиц которой 0,5—1,0 мм, навеска — 0,3—1,0 г. Опыты проводили в интервале температур 300—600° С при концентрации двуокиси селена в газовой фазе 0,03 мг Se / л и продолжительности 30—35 ч.

Для изучения состава полученных продуктов взаимодействия ZnO и SeO_2 применяли методы ИК-спектроскопии, ДТА, термогравиметрии и химический анализ.

Содержание селена в газовой и твердой фазе определяли прямым титрованием иодометрически [7].

Инфракрасные спектры получены на спектрофотометре ИКС-14А в области 1300—660 см^{-1} с использованием методики прессования образцов в бромистом калии. Концентрация исследуемого вещества 0,3% по массе.

Термогравиметрические данные получены на установке, состоящей из печи с регулируемой скоростью нагрева и торсионных весов типа ВТ-500 с визуальным отсчетом.

Дифференциально-термический анализ осуществляли на пирометре Курнакова ФПК-59. Скорость нагрева образца 10 град/мин, навеска — 0,8 г. В качестве эталона применяли прокаленную окись алюминия.

Результаты исследований представлены на рис. 1—3.

Из рис. 1 видно, что на графике зависимости содержания селена в образце от температуры наблюдается перегиб при 330°С. Расчет по уравнению зависимости равновесного давления SeO_2 над $\beta\text{-ZnSeO}_3$ от температуры [9] показывает, что около 330°С давление SeO_2 над твердым ZnSeO_3 близко к использованному в наших эксперимен-

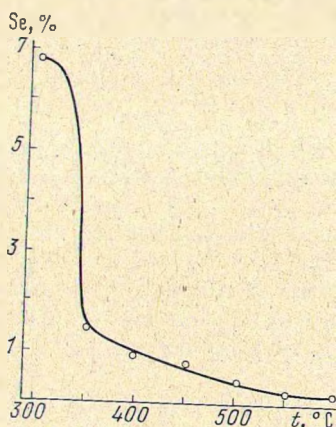


Рис. 1. Зависимость взаимодействия ZnO и SeO_2 от температуры

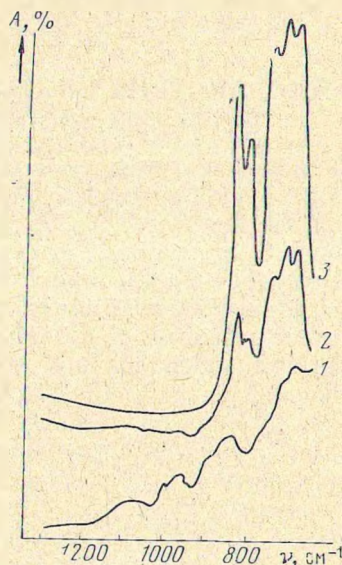


Рис. 2. ИК-спектры:

1 — спектр продукта взаимодействия ZnO и SeO_2 при 400°С; 2 — спектр продукта взаимодействия ZnO и SeO_2 при 300°С; 3 — спектр $\beta\text{-ZnSeO}_3$

тах. Следовательно, указанная температура определяет при концентрации SeO_2 в газе около 0,03 мг $\text{Se}/\text{л}$ верхнюю температурную границу области стабильного существования $\beta\text{-ZnSeO}_3$. Необходимо отметить, что при температуре выше 330°С, т. е. в условиях нестабильности селенита цинка,

содержание Se^{IV} в образце достигает значительной величины (до 5 масс. %).

Это обстоятельство позволяет получить ИК-спектры продуктов взаимодействия двуокиси селена с окисью цинка как в условиях существования стабильной фазы $\beta\text{-ZnSeO}_3$, так и в условиях термодинамической нестабильности этого соединения.

Как видно из сравнения спектров (рис. 2), кривая 2 идентична кривой 3, т. е. спектр образца, полученного при 300°С, подтверждает факт образования $\beta\text{-ZnSeO}_3$ в указанных условиях.

Известно [10], что характерными для селенитов являются полосы поглощения в области 740 cm^{-1} , вызванные асимметричными валентными колебаниями $\text{Se}-\text{O}$ -групп SeO_3^{2-} , и в области 800 cm^{-1} , отвечающие симметричным валентным колебаниям тех же групп.

Известно [10], что характерными для селенитов являются полосы поглощения в области 740 cm^{-1} , вызванные асимметричными валентными колебаниями $\text{Se}-\text{O}$ -групп SeO_3^{2-} , и в области 800 cm^{-1} , отвечающие симметричным валентным колебаниям тех же групп.

Для образца, полученного в результате взаимодействия окиси цинка с газообразной двуокисью селена при 400°C , характерно наличие в спектре поглощения (кривая 1) полос с максимумом при 690, 865, 900 (пл.), 980, 1020 (пл.), 1080 см^{-1} . Присутствие полос 690, 865, 900 (пл.) см^{-1} можно объяснить валентными колебаниями Se—O-группы двуокиси селена [11]. Наблюдающийся сдвиг частот по сравнению с литературными данными обусловлен взаимодействием двуокиси селена с поверхностью окиси цинка при адсорбционных процессах [12].

Наличие полос с максимумами при 980, 1020 и 1080 см^{-1} может быть объяснено присутствием частично гидратированной двуокиси селена, так как, согласно [13, 14], полосы в этой области относятся к деформационным колебаниям групп Se—OH.

Результаты термографического и термогравиметрического исследований (рис. 3) показали, что продукт сорбции SeO_2 на окиси цинка при 400°C устойчив при атмосферном давлении до температуры $450\text{--}500^{\circ}\text{C}$. При дальнейшем нагревании образца начинается интенсивное выделение в газовую фазу двуокиси селена, сопровождающееся значительным уменьшением массы пробы.

В случае образования селенита цинка заметное разложение продукта происходит лишь при температуре выше 600°C .

Учитывая невозможность конденсации двуокиси селена при 400°C , можно считать, что в области неустойчивости среднего селенита цинка при взаимодействии газообразной двуокиси селена с твердой окисью цинка происходит адсорбция SeO_2 на поверхности окиси цинка.

Литература

1. А. А. Кудрявцев. Химия и технология селена и теллура, М., «Металлургия», 1968.
2. Д. М. Чижиков, В. П. Счастливый. Селен и селениды, М., «Наука», 1964.
3. А. И. Майер, К. К. Самплавская, Н. М. Селиванова. Ж. неорган. химии, 36, 1959 (1963).
4. Р. А. Мулдагалиева, М. З. Угорец, М. Махметов, А. Н. Полукаров. Тр. хим. металлург. ин-та АН КазССР, 9, 24 (1969).
5. М. И. Березина. Тез. докл. научно-техн. конф. молодых ученых Белоруссии, Минск, 1969.
6. В. В. Печковский, Г. Ф. Пинаев, В. П. Нестеренко. Мат. научно-техн. конф. по итогам научных работ 1968 г., Минск, 1969.
7. Р. М. Кельман, Е. Б. Бруцкус, Р. Х. Ошеревич. Методы анализа при контроле производства серной кислоты, М., «Химия», 1965.
8. Р. А. Мулдагалиева, Б. А. Поповкин, Е. А. Букетов, А. С. Пашинкин. Изв. АН КазССР, сер. хим., 3, 25 (1966).
9. Е. А. Букетов, В. П. Малышев. Извлечение селена и теллура из медо-электролитных шламов. Алма-Ата, «Наука», 1969.
10. К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических соединений, М., ИЛ, 1968.
11. P. A. Giguere, M. Falk. Spectrochim. acta, 16, 1 (1960).
12. А. И. Теренин. Ж. физ. химии 14, 1362 (1940).
13. C. Mandgavelli. Rev. Roum. Chim., 12, 305 (1967).
14. V. Lorenzelli, F. Germundo, G. Lecomte. Phys. et phys.-chim. biol., 62, 320 (1965).

Белорусский
технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
26 февраля 1971 г.