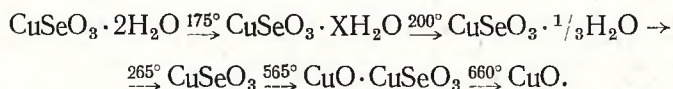


*В. Н. МАКАТУН, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, В. М. ГОРЯЕВ*

## ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДИГИДРАТА СЕЛЕНИТА МЕДИ

Изучение термического разложения селенитов меди представляет интерес в связи с тем, что они образуются в качестве промежуточных продуктов при окислении селенитов меди [1], а также в процессе обжига анодных шламов с целью извлечения селена [2].

Селенит меди осаждается из водных растворов в форме гидрата, имеющего состав  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В форме дигидрата он встречается и в природе, образуя минерал халькоменит. Проведенные исследования термического разложения дигидрата селенита меди [3, 4] показали, что этот процесс идет через ряд промежуточных стадий по схеме:



Дегидратация  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  приводит к образованию рентгено-аморфного продукта, который кристаллизуется при температуре  $380^\circ\text{C}$ .

В вышеуказанных работах отмечено, что при обезвоживании селенита меди одновременно частично улетучивается двуокись селена. Между тем при определении термодинамических характеристик безводного  $\text{CuSeO}_3$  в работах [5, 6] в качестве исходного объекта использован продукт дегидратации  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Величины стандартных теплот образования, найденные в этих работах, разнятся на 10 ккал/моль, что может быть связано с различной степенью нестехиометрии исходных образцов.

В нашей работе приведены результаты изучения некоторых особенностей термического разложения дигидрата селенита меди.

В качестве объекта исследования использовались два типа образцов селенита меди.  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  мелкокристаллический (в дальнейшем образец I) получен быстрым сливанием на холоде 0,5 н. растворов сульфата меди и селенита натрия.  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  крупнокристаллический (в дальнейшем образец II) получен очень медленным сливанием 0,1 н. растворов тех же реактивов. Образующиеся осадки тщательно промывались и сушились в вакуум-эксикаторе до постоянного веса. Полученные образцы рентгенографически полностью идентичны.

Значения межплоскостных расстояний соответствуют литературным данным [3, 7].

Характеристики исходных образцов  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  приведены в табл. 1.

Изучение превращений селенита меди при нагревании проведено методами дифференциального термического (ДТА), термогравиметрического (ТГ) и рентгенофазового анализов.

Поскольку продуктом диссоциации селенитов является токсичная двуокись селена, находящаяся при обычных условиях в твердом состоя-

нии (температура возгонки 330° С), методы ДТА- и ТГ-анализа в их обычном воплощении неприменимы. В данной работе для записи кривых ДТА навеска образца (0,1 г) помещалась в кварцевую пробирку, имею-

Таблица 1

Характеристика исходных образцов селенита меди

Образец	Содержание Se, %	Содержание Cu, %	Средний размер частиц, мк	d, А°	I	d, А°	I
I	34,40	27,26	15	5,39	50	2,52	50
				4,92	100	2,16	20
				3,77	30	2,05	15
II	34,22	27,38	140	3,38	50	1,993	15
				3,03	20	1,925	10
				2,87	50	1,835	5

Примечание. d — межплоскостные расстояния, J — относительные интенсивности.

щую в нижней части углубление для термопары. Платиновые термопары вводились в печной блок снизу. Верхняя часть пробирки выступала из печного блока и служила для отвода выделяющейся SeO<sub>2</sub> в зону конденсации и для откачки системы при термографировании при пониженном давлении. Запись кривых ДТА осуществлялась в координатах температура — разность температур на двухкоординатном самопишущем потенциометре ПДС-021. Развертка по оси X осуществляется непосредственно от простой термопары. На ось Y потенциометра подается сигнал от дифференциальной термопары после предварительного усиления его фотокомпенсационным усилителем Ф-359. Нагрев осуществлялся обычно со скоростью 7 град/мин.\*

На рис. 1, а представлена схема установки, используемой нами для автоматической записи ТГ-кривых при давлениях от атмосферного до 2 · 10<sup>5</sup> мм рт. ст. Для проведения ТГ-анализа навеска образца (0,03 г) помещалась в стеклянную чашечку, подвешиваемую на тонкой платиновой нити к спиральным кварцевым микровесам. Кварцевый реакционный сосуд присоединялся к весам с помощью шлифа с охлаждаемой рубашкой, на поверхности которого и происходила конденсация выделяющейся двуокиси

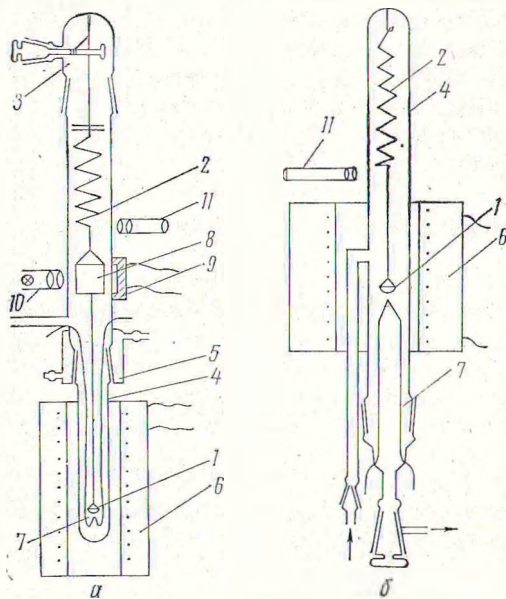


Рис. 1. Схема установок для термогравиметрического анализа:

а — в статических условиях с автоматической записью изменения веса; б — в потоке газа; 1 — чашечка, 2 — кварцевая спираль, 3 — устройство для перемещения спирали, 4 — реакционный сосуд; 5 — охлаждаемая рубашка, 6 — печь, 7 — термопара, 8 — флажок, 9 — фотоэлемент, 10 — осветитель, 11 — микроскоп.

\* Подробнее собранная нами установка для ДТА будет описана в специальной статье.



селена. Измерение температуры осуществлялось платиновой термопарой, введенной вакуум-плотно внутрь сосуда. Спай термопары располагался в непосредственной близости от чашечки с образцом. Для эвакуирования реакционного пространства установки служила обычная откачная система, состоящая из форвакуумного насоса VZ-7 и диффу-

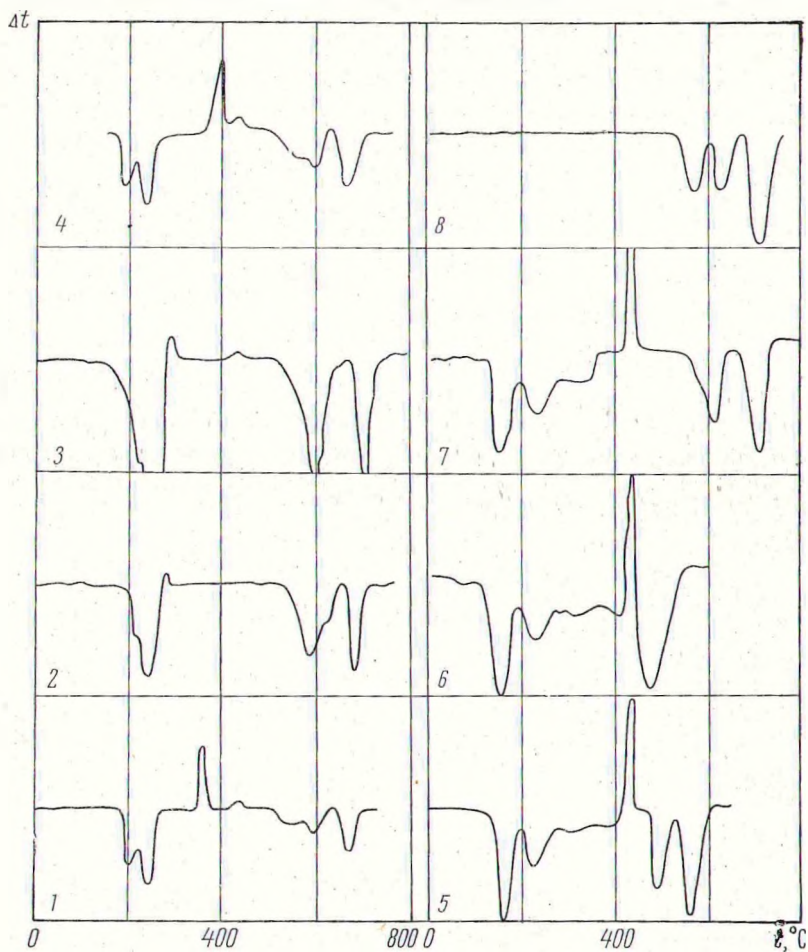


Рис. 2. Термограммы образцов  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при различных давлениях воздуха:

1 — образец I,  $P$  атмосферное; 2, 3 — образец II,  $P$  атмосферное; 4 — образец I,  $P = 300$  мм рт. ст.; 5 — образец II,  $P = 5$  мм рт. ст.; 6 —  $P = 6 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.; 7 — до температуры  $360^\circ\text{C}$ ,  $P = 6 \cdot 10^{-3}$  мм, выше  $360^\circ\text{C}$ ,  $P$  атмосферное; 8 —  $\text{CuSeO}_3$  «стехиометричный»,  $P$  атмосферное.

зионного насоса ЦВЛ-100. Минимальное остаточное давление, получаемое в установке, составляло  $2 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. по ионизационной манометрической лампе ЛМ-2. Измерителями давления в пределах 760-1 мм рт. ст. служит ртутный манометр, в пределах  $10^{-1}$ — $10^{-5}$  мм рт. ст. — вакуум-метрические лампы ЛТ-2 и ЛМ-2. Система автоматической регистрации изменения веса состоит из осветителя, фотоэлемента с рабочей поверхностью в  $2,5$  см<sup>2</sup> и двухкоординатного потенциометра ПДС-021. Подвешенный к спирали легкий непрозрачный флажок в зависимости от изменения веса частично перекрывает световой поток осветителя, и про-

порциональное этому изменению фототока регистрируется потенциометром ПДС-021 по оси  $Y$ . Развертка по оси  $X$  потенциометра осуществляется непосредственно от измерительной термопары. Таким образом, на диаграммной бумаге сразу фиксируется кривая в координатах «температура — изменение веса». Периодический контроль за изменением веса образца в процессе нагревания проводится с помощью горизонтального микроскопа МГ. Чувствительность данной системы регистрации изменения веса составляет 0,062 мг/дел микроскопа МГ или 0,088 мг/мм диаграммной бумаги, скорость подъема температуры —  $\sim 8$  град/мин.

Для получения ТГ-кривых в потоке газа использовался реакционный сосуд, показанный на рис. 1, б. Для создания потока газа при пониженном давлении скорость подачи газа и скорость откачки подбирались таким образом, чтобы в сосуде создавалось заданное давление. За растяжением спирали следили с помощью катетометра КМ-6 и в этом случае кривая строилась по точкам. Чувствительность применяемой спирали составляла 0,0195 мг/дел.

Рентгенофазовый анализ проводился на установке УРС-50 на отфильтрованном медном излучении.

На рис. 2 представлены кривые ДТА изученных образцов, записанные при различных давлениях воздуха. На термограмме образца I при атмосферном давлении (кривая 1) имеются два эндотермических эффекта при 200 и 240° С вместо трех эндоэффектов в этой области, наблюдавшихся в работе [3] и отнесенных к дегидратации  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

На термограмме  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , приведенной в этой работе, имеется широкий экзоэффект с максимумом при 380° С, отнесенный к кристаллизации рентгеноаморфного  $\text{CuSeO}_3$ . В нашем случае этот экзоэффект разрешен на два: интенсивный при 360° С и очень небольшой интенсивности при 430° С. Высокотемпературная ветвь термограммы отвечает диссоциации  $\text{CuSeO}_3$  до  $\text{CuO}$  через промежуточную стадию образования основного селенита меди.

Кривая ДТА образца I в этой области имеет три эффекта, причем два первых из них плохо разрешены.

Термограмма образца II (кривая 2) при атмосферном давлении существенно отличается от термограммы образца I. Эффекты дегидратации разрешены значительно хуже, первый экзоэффект смещен на 60° в низкотемпературную область, второй — при обычной записи не наблюдается. Разрешение двух последних эффектов на три ухудшается. Лишь значительное увеличение чувствительности записи позволяет установить присутствие экзоэффекта при 430° С (кривая 3).

При снижении давления отличия в термограммах образцов I и II исчезают. Эффекты дегидратации разрешаются лучше, причем первый эффект смещается в низкотемпературную область; положение второго эффекта по оси температур не меняется.

Первый экзоэффект смещается в область более высоких температур, второй остается неизменным. При давлениях ниже 100 мм рт. ст. первый экзоэффект смещается до температуры второго. Интенсивность эффекта при этом резко возрастает, отмечено скачкообразное повышение температуры образца на 20—30°. С уменьшением давления разрешение высокотемпературных эндоэффектов падает, и они смещаются в область меньших температур.

При давлении  $6 \cdot 10^3$  мм рт. ст. фиксируется только один эндоэффект при температуре 480° С; при этом экзоэффект при 430° располагается на низкотемпературной ветви эндоэффекта.



Для установления характера промежуточных продуктов были получены рентгенограммы образцов, прогретых в термографическом режиме до определенной температуры. В табл. 2 приведены межплоскостные расстояния наиболее характерных промежуточных фаз термического разложения  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Продукты дегидратации селенита меди до первого экзoeffекта рентгеноаморфны. Кристаллическая структура фаз,

Таблица 2

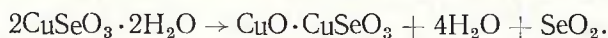
Межплоскостные расстояния ( $d$ ) и относительные интенсивности ( $I$ ) промежуточных фаз термического разложения  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{CuSeO}_3$		$2\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2$		$4\text{CuO} \cdot 3\text{SeO}_2$		Образец получен при 440°C и давлении 5 мм рт. ст.	
$d, \text{Å}$	$I$	$d, \text{Å}$	$I$	$d, \text{Å}$	$I$	$d, \text{Å}$	$I$
4,91	25	5,15	15	8,02	30	8,00	50
4,16	13	4,00	25	7,56	10	7,54	15
3,70	30	3,63	70	4,03	40	4,93	25
3,62	30	3,16	70	3,91	100	3,96	40
3,44	25	2,97	35	3,64	12	3,89	50
3,35	50	2,82	45	3,51	12	3,70	30
3,22	100	2,69	100	3,37	20	3,62	35
2,76	40	2,58	90	3,05	20	3,45	26
2,61	75	2,16	35	2,97	80	3,37	50
2,33	29	2,04	35	2,88	40	3,22	100
2,25	25	1,748	30	2,86	55	2,79	60
2,21	30	1,716	50	2,65	40	2,63	70
1,861	30	1,573	60	2,51	50	2,51	30
1,585	20	1,505	25	2,44	30	2,43	20
		1,343	30	2,32	20	2,34	30
				1,94	20	2,22	30
						1,866	30
						1,585	25

полученных при атмосферном давлении после первого экзoeffекта и после эндзoeffекта при 600°C, идентична аналогичным образцам, исследованным в работе [3], и отнесена к структуре  $\text{CuSeO}_3$  и  $\text{CuO} \cdot \text{CuSeO}_3$  соответственно. Образцы после первого и второго экзoeffектов рентгенографически неотличимы.

Однако на рентгенограммах образцов, полученных при таких давлениях, когда экзoeffекты на термограммах накладываются наряду с линиями, относящимися к  $\text{CuSeO}_3$ , появляются линии, отсутствующие на рентгенограммах  $\text{CuSeO}_3$ ,  $\text{CuO} \cdot \text{CuSeO}_3$  и  $\text{CuO}$ . Причем их относительная интенсивность возрастает с уменьшением давления термографирования.

На рис. 3 представлены ТГ-кривые  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , полученные при различных условиях. При атмосферном давлении потеря веса начинается при 180°C. Далее на кривой имеется перегиб, отвечающий при температуре 220°C потере веса в 6—7%. При последующем нагреве потеря веса плавно возрастает и практически горизонтальный участок на кривой соответствует степени потери веса в 24%. Хорошо выраженная площадка при 560°C по потере веса соответствует процессу



Потеря веса прекращается при температуре 660°C, причем степень ее в 64,8% удовлетворительно совпадает с теоретически рассчитанной

для процесса разложения  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{CuO}$ . Уменьшение давления снижает температуру начала потери веса; при этом при достаточно низком давлении на кривой образуется хорошо выраженная площадка, ко-

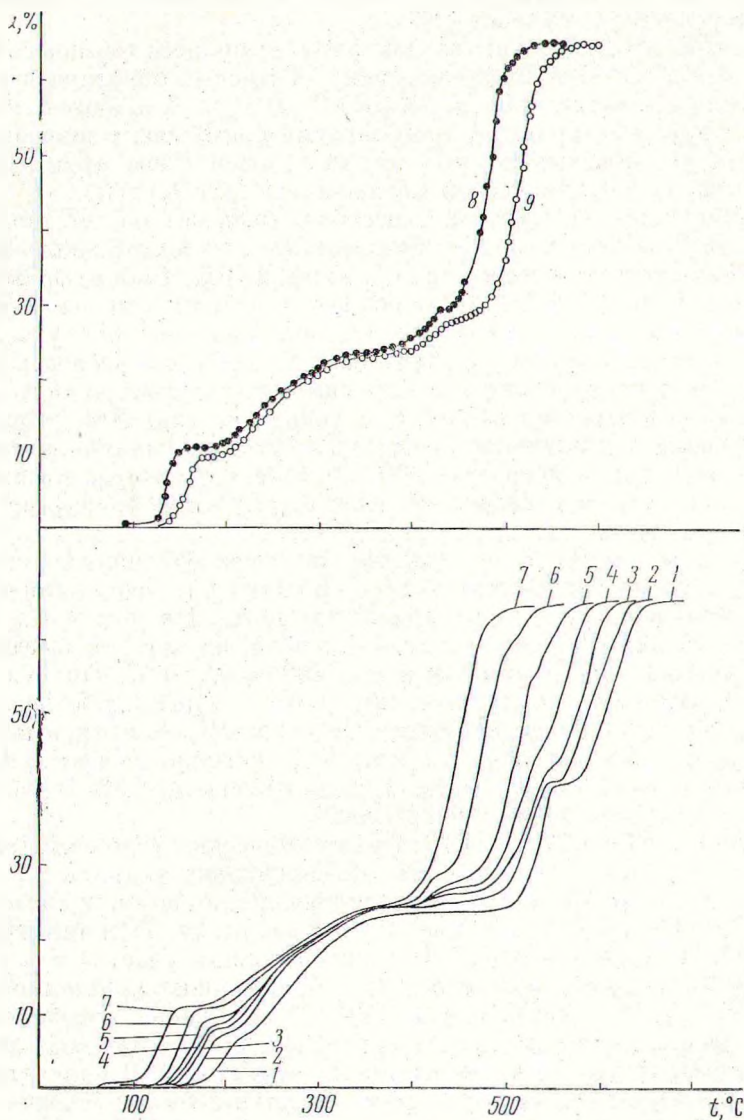


Рис. 3. ТГ-кривые образцов  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :  
 1 —  $P$  атмосферное; 2 —  $P = 270$  мм рт. ст.; 3 —  $P = 110$  мм; 4 —  $P = 45$  мм;  
 5 —  $P = 12$  мм; 6 —  $P = 0,2$  мм; 7 —  $P = 6 \cdot 10^{-3}$  мм; 8 — поток азота при давлении 55 мм рт. ст.; 9 — поток азота при давлении 5 мм рт. ст.

торой отвечает потеря веса образца в среднем 10,5%. В температурном интервале 240—400° С вид ТГ-кривой практически не зависит от давления. При температурах выше 400° С с уменьшением давления вид кривой существенно меняется. Площадка, отвечающая образованию  $\text{CuO} \times \text{CuSeO}_3$ , постепенно сглаживается. Начиная с давлений, при которых



происходит совмещение экзоэффектов на термограмме, на ТГ-кривых появляется перегиб при  $440^{\circ}\text{C}$ , причем потеря веса, определенная по этому перегибу при изменении давления от 100 до 0,2 мм, меняется от 24 до 28%. Наконец, при давлении  $6 \cdot 10^3$  мм рт. ст. ТГ-кривая не имеет перегибов при температурах выше  $400^{\circ}\text{C}$ .

Для выяснения влияния газовой фазы на процесс термического разложения  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  были получены ТГ-кривые образцов в токе сухого азота при давлениях 5 и 50 мм рт. ст. (см. рис. 3, кривые 8, 9). Сравнение этих кривых с кривыми, полученными при близких значениях давления воздуха, показывает, что состав газовой фазы практически не влияет на характер термической диссоциации  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

На ТГ-кривых не отмечено перегибов, которые соответствовали бы удалению двух молекул воды с образованием стехиометричного  $\text{CuSeO}_3$ , чему должна отвечать потеря веса образцом в 16%. Таким образом, продукт дегидратации  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  содержит избыточную окись меди, и, следовательно, изучая термическую диссоциацию этого продукта, мы не получаем истинную картину превращений  $\text{CuSeO}_3$  при нагревании.

Нами была предпринята попытка синтеза стехиометричного  $\text{CuSeO}_3$  посредством сорбции окисью меди двуокиси селена. Для этого окись меди нагревалась длительное время (7 суток) в запаянной ампуле с избытком  $\text{SeO}_2$  при температуре  $400^{\circ}\text{C}$ , после чего ампула вскрывалась и избыточная  $\text{SeO}_2$  отгонялась до постоянного веса образца при  $380\text{--}400^{\circ}\text{C}$ .

Полученный продукт, по данным химического анализа, содержит 33,72% меди против 33,33% для  $\text{CuSeO}_3$  и рентгенографически идентичен селениту, полученному дегидратацией дигидрата. На рис. 2 (кривая 8) приведена термограмма полученного селенита, на которой имеются три хорошо разрешенных эндоэффекта при 590, 630,  $670^{\circ}\text{C}$ . Продукт после второго эндоэффекта, по данным химического и рентгенографического анализов, соответствует окисселениту  $\text{CuO} \cdot \text{CuSeO}_3$ . Рентгенограмма образца после первого эндоэффекта отлична от исходного  $\text{CuSeO}_3$  и  $\text{CuO} \times \text{CuSeO}_3$  (см. табл. 2). При этом продукт содержит 39,3% меди, что отвечает составу  $4\text{CuO} \cdot 3\text{SeO}_2$  (39,6% Cu).

Дегидратация  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в изотермических условиях также не позволила установить возможность обезвоживания гидрата до стехиометричного  $\text{CuSeO}_3$ . На рис. 4 представлены кинетические кривые дегидратации  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в вакууме  $2 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. При температурах от 80 до  $150^{\circ}\text{C}$  кривая выходит на горизонтальный участок при степени разложения 10,7%, что соответствует образованию кристаллогидрата  $\text{CuSeO}_3 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ . При температуре  $180^{\circ}\text{C}$  разложение возобновляется, причем в области, соответствующей удалению двух молей воды на моль  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , кривая не имеет каких-либо перегибов. В продуктах разложения  $\text{CuSeO}_3$  до температуры  $430^{\circ}\text{C}$  в изотермических условиях единственной рентгенографически определяемой твердой фазой является окись меди.

На основании анализа полученного экспериментального материала могут быть высказаны некоторые соображения о механизме термической диссоциации дигидрата селенита меди. Процесс термического разложения  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  может быть разделен на три стадии: 1) дегидратация  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 2) кристаллизация полученного продукта; 3) диссоциация образующегося безводного селенита меди.

Дегидратация селенита меди идет в две стадии. На первой стадии удаляются две трети от наличного количества кристаллизационной воды,

следовательно, в результате этого процесса образуется кристаллогидрат состава  $3\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который устойчив до температуры  $200^\circ\text{C}$ . Удаление этой воды является обратимым процессом, поскольку температура дегидратации зависит от давления.

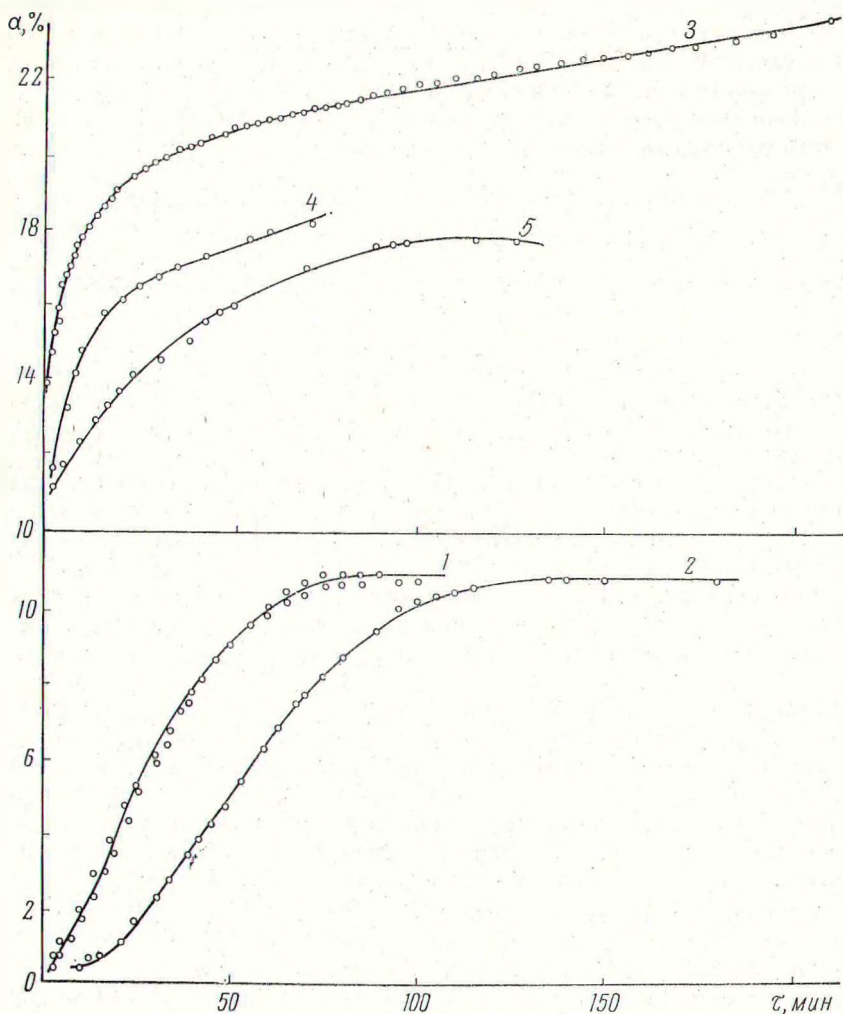


Рис. 4. Кинетические кривые дегидратации  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в вакууме.

Температуры дегидратации:

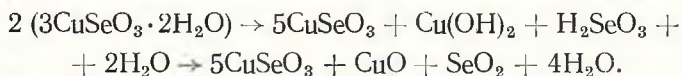
1 —  $100^\circ\text{C}$ ; 2 —  $83^\circ\text{C}$ ; 3 —  $204^\circ\text{C}$ ; 4 —  $201^\circ\text{C}$ ; 5 —  $189^\circ\text{C}$ .

Образование кристаллогидрата такого состава при обезвоживании дигидрата селенита меди может быть понято из рассмотрения структуры  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , изученной в работе [8]. В решетке  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  можно различить два сорта атомов меди, один из которых координационно связан с двумя молекулами воды, другой — с одной молекулой. Следовательно, из трех произвольно взятых молекул  $\text{H}_2\text{O}$  две координационно идентичны; одна находится в другом состоянии. Очевидно, прочность связи структурно различных молекул воды также должна быть различна, и в процессе дегидратации они должны вести себя по-разному, при-



чем количество воды, удаляющейся на каждой стадии дегидратации, должно быть в соотношении 2:1, что и наблюдается на опыте.

Вторая стадия дегидратации сопровождается необратимыми изменениями исходного селенита. При этом параллельно с обезвоживанием частично удаляется двуокись селена из селенита меди. Прекращение потери веса при одной и той же степени, независимо от давления и размера частиц исходного  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , не позволяет считать этот процесс следствием разупорядочения решетки селенита в результате удаления воды. Не исключена возможность, что здесь имеет место гидролитическое разложение селенита меди по схеме



Степень потери веса, вызванная этим процессом, соответствует наблюдаемой на опыте. Однако неясно, почему в реакции гидролиза участвует только половина имеющейся воды.

Таким образом, продукт полной дегидратации  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  содержит до 8% избыточной окиси меди. Форма нахождения окиси меди в селените неясна, так как  $\text{CuO}$  в изучаемых образцах рентгенографически не определяется.

В зависимости от условий дегидратации и предыстории исходного  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  процессы кристаллизации и дегидратации или идут параллельно, или разделены значительным температурным интервалом (иногда до  $100^\circ$ ).

Понижение давления создает более жесткие условия для дегидратации, что вызывает повышение степени разупорядочения продукта и смещает эффект кристаллизации в высокотемпературную область (см. рис. 2, кривая 4).

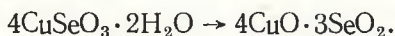
Природа экзотермического процесса при  $430^\circ\text{C}$  может быть объяснена следующим образом. В процессе нагрева образца при достаточно высокой температуре становится возможным взаимодействие избыточных  $\text{CuO}$  и  $\text{CuSeO}_3$  с образованием основных селенитов меди  $(\text{CuO})_x \cdot \text{CuSeO}_3$ , что сопровождается выделением энергии. Однако если кристаллизация  $\text{CuSeO}_3$  закончилась при температуре более низкой, чем температура, при которой термодинамически вероятно протекание этого процесса, образование основного селенита является следствием твердофазного процесса, который не должен обладать большой эффективностью при столь низких температурах.

Это предположение подтверждается тем фактом, что интенсивность экзотермического эффекта увеличивается с уменьшением размера частиц исходного селенита, а его положение по оси температур не зависит от давления.

Если же кристаллизация  $\text{CuSeO}_3$  смещается в область температур, при которых возможно образование предполагаемой основной соли, то процесс ее образования идет с гораздо большей эффективностью, поскольку в этих условиях в значительной степени снимаются диффузионные затруднения при взаимодействии  $\text{CuO}$  и  $\text{CuSeO}_3$ . При этом за счет высвобождения значительного количества энергии температура образца резко повышается, что может вызвать выделение свободной двуокиси селена в массе образца. Если условия эксперимента благоприятствуют удалению газообразных продуктов, выделившаяся двуокись селена удаляется и в твердой фазе образуется большее количество основного селенита, чем возможно при полном расходовании избыточной  $\text{CuO}$ .

В пределе, при благоприятных условиях, остаток должен состоять преимущественно из основного селенита.

Если вышеописанные процессы имеют место, то по перегибу на ТГ-кривых при 430° С может быть рассчитан состав предполагаемого оксиселенита. Потеря веса, отвечающая этому перегибу, соответствует превращению



Это предположение подтверждается образованием оксиселенита такого состава при разложении «стехиометричного»  $\text{CuSeO}_3$  и наличии линий  $4\text{CuO} \cdot 3\text{SeO}_2$  в образцах, полученных при температуре 440° в термографическом режиме при пониженных давлениях.

Дальнейшее разложение образцов при давлениях 100 мм рт. ст. и выше идет с образованием промежуточного оксиселенита состава  $\text{CuO} \cdot \text{CuSeO}_3$ , который диссоциирует затем на  $\text{CuO}$  и  $\text{SeO}_2$ . Сглаживание перегиба на ТГ-кривых при давлениях 100—0,2 мм рт. ст. связано, по-видимому, с тем, что давления диссоциации основных селенитов меди при этих температурах имеют близкие значения.

При температурах ниже 430° С диссоциация селенита меди идет в одну стадию без ощутимого накопления в твердой фазе промежуточных оксиселенитов меди.

### Выводы

1. Изучена термическая диссоциация селенита меди при различных давлениях газовой фазы методами термовесового, термографического и рентгенофазового анализов.

2. Дегидратация  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  идет в две стадии. На первой стадии обратимо удаляются  $2/3$  от общего количества воды и образуется кристаллогидрат состава  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ . Полная дегидратация сопровождается разложением  $\text{CuSeO}_3$ , и ее продуктом не является стехиометричный селенит меди. Содержание избыточной окиси меди в нем доходит до 8%.

3. Помимо процесса кристаллизации, установлено существование в изученных образцах еще одного экзотермического процесса и обсуждена природа этого эффекта.

4. Получен «стехиометричный» селенит меди и показано, что при термической диссоциации  $\text{CuSeO}_3$ , помимо описанного оксиселенита  $2\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2$ , в качестве промежуточного продукта образуется оксиселенит состава  $4\text{CuO} \cdot 3\text{SeO}_2$ .

5. В твердых продуктах разложения селенита меди в изотермических условиях в высоком вакууме не обнаружено никаких промежуточных фаз; в этом случае диссоциация идет, по-видимому, в одну стадию с образованием окиси меди.

### Литература

- [1] П. С. Киндяков, В. М. Катлинский. Тр. Ин-та тонкой хим. техн., 7, 149 (1958). [2] А. А. Кудрявцев. Химия и технология селена и теллура. М., 1961, 172. [3] А. И. Майер, К. К. Самплавская, Н. М. Селиванова. ЖПХ, 36, 1659 (1963). [4] Т. Исихара. Кюсю кодзэн хоккайси, 11, 28 (1960). [5] Е. А. Букетов, С. С. Бакеева, М. И. Бакеев, А. С. Пашинкин. Изв. АН Каз. ССР, сер. хим. наук, 3, 40 (1965). [6] Э. Л. Лещинская, Н. М. Селиванова. ЖФХ, 39, 10, 2430 (1965). [7] J. Joni. C. Guillemin. Bl. Soc. Franc. Min. Crist., 76, 422 (1953). [8] G. Gattow. Acta crystallogr., 11, 377 (1958).