

В. Н. МАКАТУН, Р. Я. МЕЛЬНИКОВА, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ

НИЗШИЕ ГИДРАТЫ СЕЛЕНИТА КОБАЛЬТА

Селенит кобальта при обычных условиях кристаллизуется из водных растворов в виде дигидрата. По имеющимся данным [1], при его дегидратации не образуются устойчивые промежуточные гидраты как индивидуальные фазы, и сложный характер кривых нагревания связан, вероятней всего, с кинетическими особенностями процесса. Между тем в литературе имеются указания о существовании в системе $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ низших гидратов: моногидрата и гидрата состава $\text{CoSeO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$, которые образуются при нагреве смеси соли кобальта и селенита натрия или селенистой кислоты в гидротермальных условиях при 190 и 200 °С соответственно [2—4].

Целью данной работы явилось уточнение условий существования низших гидратов селенита кобальта и изучение реакций их термического разложения для получения новых данных о возможности образования промежуточных гидратированных фаз при обезвоживании высших гидратов. Методика, применяемая для исследования этих процессов, описана в работе [1].

Моногидрат селенита кобальта образуется не только в условиях, описанных в работах [2—4], но и при осаждении частично нейтрализованной (до $\text{pH} \sim 8$) селенистой кислотой раствора хлорида кобальта при температуре выше 80 °С и при гидротермальной обработке дигидрата селенита кобальта при 180—190 °С. Под микроскопом видны игольчатые кристаллы этого соединения со средними размерами $2\text{—}3 \times 25\text{—}50$ мк (при синтезе из растворов) и $20\text{—}30 \times 200\text{—}300$ мк (при гидротермальном синтезе).

Образцы моногидрата, полученные разными способами, имеют идентичные рентгенограммы, ИК-спектры и по химическому составу отвечают формуле $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с содержанием $\text{Co} — 28,58\%$, $\text{Se} — 38,70\%$, $\text{H}_2\text{O} — 9,05\%$ против теоретически рассчитанных количеств $\text{Co} — 28,85\%$, $\text{Se} — 38,65\%$, $\text{H}_2\text{O} — 8,85\%$. Межплоскостные расстояния и интенсивности пиков на рентгенограмме $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ приведены в таблице.

Было установлено, что при гидротермальной обработке $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре примерно 200 °С наряду с $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ появляется новая кристаллическая фаза ориентировочного состава $\text{CoSeO}_3 \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$. Кристаллы этого соединения, представляющие собой почти плоские ромбы темно-фиолетового цвета размером до 70 мк, дают четкую рентгенограмму, отличную от таковой для $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CoSeO_3 (значения d и I приведены в таблице). Этот гидрат был выделен в виде индивидуальной фазы после 10—15-часовой гидротермальной обработки дигидрата. При температуре выше 200 °С образуется смесь $\text{CoSeO}_3 \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ и CoSeO_3 .

Согласно данным химического и термогравиметрического анализов, в гидрате $\text{CoSeO}_3 \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ содержится $\text{Co} 30,55\%$, $\text{Se} 40,60\%$, $\text{H}_2\text{O} 3,20\%$, конечная потеря веса при атмосферном давлении 58,05%, что достаточно хорошо отвечает составу $\text{CoSeO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$.

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий на рентгенограммах $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoSeO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$

$\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{CoSeO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$					
d	I	d	I	d	I	d	I
6,60	100	7,39	32	3,47	11	2,24	8
3,86	6	6,98	16	3,20	44	2,21	23
3,30	46	6,39	17	3,03	10	2,18	12
2,81	3	5,92	26	2,90	43	2,13	10
2,44	3	4,81	7	2,73	38	2,10	8
2,40	4	4,34	10	2,68	23	2,05	11
2,20	24	4,22	22	2,58	16	2,00	12
1,65	7	4,06	14	2,52	15	1,91	16
1,56	6	3,98	10	2,48	26	1,86	34
		3,72	100	2,30	10	1,84	12
						1,68	10

Эндоэффект с минимумом при 350°C на термограмме $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, кривая 4), записанной при атмосферном давлении, связан с дегидратацией $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Диссоциации безводной соли отвечает глубокий эндоэффект с минимумом при 760°C . Наличие слабого экзоэффекта при 390°C может быть связано с перестройкой структуры дегидратированной соли.

ТГ-кривые, полученные в аналогичных условиях, в интервале $300\text{--}380^\circ\text{C}$ имеют плавный характер и выходят на горизонтальный участок при степени потери веса $11 \pm 0,5\%$; конечная потеря веса 60, 70% соответствует полному разложению $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до Co_3O_4 .

Температура дегидратации $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не изменяется при понижении давления до 0,1 мм рт.ст., однако продукт дегидратации получается рентгеноаморфным и его кристаллизации соответствует экзоэффект при 470°C . При нагревании в политермическом режиме безводный рентгеноаморфный селенит кобальта начинает разлагаться при температуре несколько ниже температуры кристаллизации, поэтому перегиб на ТГ-кривой при 470°C , очевидно, связан с понижением давления диссоциации CoSeO_3 при его кристаллизации.

На ТГ-кривых отсутствуют перегибы, соответствующие удалению стехиометрического количества H_2O из $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\Delta m_{\text{H}_2\text{O}} = 8,85\%$).

Степень разложения мелкодисперсного образца выше при одной и той же температуре, чем крупнокристаллического, что связано с известной зависимостью скорости термической диссоциации от размера частиц твердой фазы [5]. Конечная потеря веса 63,05% отвечает разложению $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в вакууме до CoO .

На термограмме $\text{CoSeO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$, полученной при атмосферном давлении, наблюдаются три эндоэффекта с минимумами при 345° , 410° и 760° , первый из которых обратим и, по-видимому, отвечает полиморфному превращению вещества, так как не сопровождается удалением H_2O , что следует из данных ТГА и ДТБ; второй эндоэффект отвечает дегидратации $\text{CoSeO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$, третий — диссоциации безводной соли.

ТГ-кривая, полученная в аналогичных условиях, в интервале $400\text{--}450^\circ$ имеет плавный характер и выходит на горизонтальный участок при потере веса $3,8 \pm 0,5\%$. Конечная потеря веса 58,05% соответствует разложению гидрата до Co_3O_4 .

Понижение давления приводит к смещению эндоэффекта, отвечающего диссоциации CoSeO_3 , до 570°C , положение двух других эндоэффектов остается практически неизменным.

Рассмотренная выше природа наблюдаемых эффектов выяснена наряду с весовыми измерениями также с помощью химического, рентгенофазового, ИК-спектроскопического анализов фаз, выделенных в характерных точках описанных выше кривых. Наиболее существенными являются следующие особенности термического разложения низших гидратов селенита кобальта.

Дегидратация $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoSeO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ протекает одноступенчато, в сравнительно узком температурном интервале и практически не зависит от давления. Характер дегидратации в данном случае, вероятно,

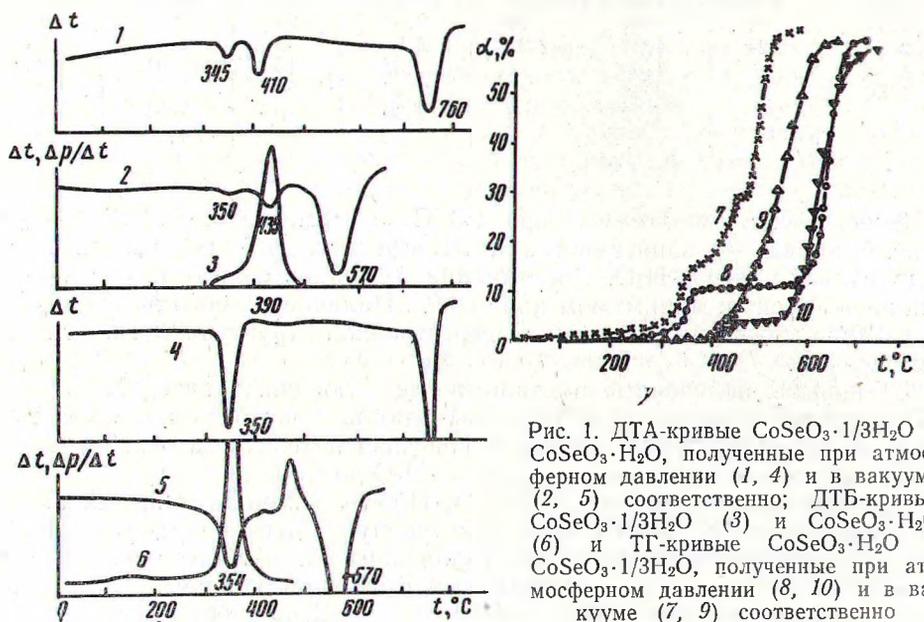


Рис. 1. ДТА-кривые $\text{CoSeO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученные при атмосферном давлении (1, 4) и в вакууме (2, 5) соответственно; ДТБ-кривые $\text{CoSeO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ (3) и $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6) и ТГ-кривые $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoSeO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$, полученные при атмосферном давлении (8, 10) и в вакууме (7, 9) соответственно

аналогичен необратимому процессу разложения, когда по достижении некоторой температуры, определяемой структурными особенностями гидрата, устойчивостью его решетки, происходит распад гидрата с высвобождением воды [6].

При атмосферном давлении при температурах значительно ниже температуры разложения происходит разрушение части селенит-анионов низших гидратов с выделением в газовую фазу двуокиси селена (0,01 моль SeO_2 на 1 моль $\text{CoSeO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ и $\sim 0,04$ моль SeO_2 на 1 моль $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). При этом удаление двуокиси селена происходит одновременно с выделением воды, как это следует из сопоставления ТГ- и ДТБ-кривых, фиксирующих лишь удаление воды.

Характерным является обособленное существование гидратов селенита кобальта.

Так, $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не образуется при дегидратации $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а $\text{CoSeO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ в свою очередь не образуется в качестве промежуточной фазы при дегидратации $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Следует заметить, что предполагаемое в работе [7] образование $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в качестве промежуточной устойчивой фазы при дегидратации $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является спорным, поскольку рентгенограмма этой фазы существенно отлична от рентгенограммы полученного нами $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, индивидуальность которого доказана несколькими методами.

Особо следует отметить, что в гидротермальных условиях моногидрат из дигидрата образуется также не по прямому дегидратационному механизму, а осуществляется с участием жидкой фазы, возможно, через растворение, поскольку гидротермальная обработка $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ избытком D_2O при 190°C приводит к получению практически чистого $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$. Последнее не может быть связано с изотопным обменом между твердой и жидкой фазами, поскольку гидратация с помощью D_2O частично дегидратированных образцов и гидротермальная обработка смеси $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и избытка D_2O не приводит к заметному уменьшению содержания легкой воды в твердой фазе.

В литературе описаны примеры «непреемственности» между высшими и низшими гидратами одной и той же соли, в частности для гидратов сульфатов циркония [8] и марганца [9]. Причиной этого авторы [9] считают несходство «текстур» высшего и низшего гидрата, в результате которого дегидратация идет, минуя стадию образования несходного по текстуре промежуточного гидрата, т. е. подобные явления укладываются в требования принципа кристаллографического соответствия. На молекулярном уровне возможность образования промежуточных фаз при диссоциации веществ должна определяться возможностью трансформации координационного полиэдра металла. В приложении к гидратам радикальные изменения структуры координационного полиэдра металла приводят к значительному изменению энергетической и геометрической структуры молекул воды, что достаточно просто может быть определено спектроскопическими методами. Поэтому изучение состояния воды в ряду гидратов может являться основанием для заключений о возможности образования промежуточных стабильных гидратированных фаз при дегидратации высших гидратов.

ИК-спектроскопические и микроскопические исследования $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoSeO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ дают основание считать более сходными между собой структуры $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoSeO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$, в то время как состояние воды и структура $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ существенно отличаются от указанных кристаллогидратов.

Эти вопросы будут рассмотрены в специальном сообщении.

Литература

1. Печковский В. В., Макадун В. Н., Мельникова Р. Я. ЖНХ, 18 № 8, 2023, 1973.
2. Lieder O. J., Gattow G. Naturwiss., 56, 460, 1969.
3. Gattow G., Lieder O. J. Naturwiss., 50, 662, 1963.
4. Boutzougeano B. Ann. Chim. Phys., 18, 289, 1889.
5. Bear I. J. Austral. J. Chem., 20, 415, 1967; 22, 875, 1969.
6. Рассонская И. С. Тезисы IV Всесоюзного совещания по термографии. М., 1969.
7. Селиванова Н. М., Майер А. М., Лещинская З. Л., Баськова Н. И. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 12, в. 9, 1175, 1969.
8. Bear I. J., Mumme W. G. Acta Cryst., B25, № 8, 1572, 1969.
9. Bregeault J.-M., Penin F., Dereigne A., Pannetier G. C. r. Acad. Sci., C268, № 25, 2165—2168, 1969.