

УДК 546.56'151:5

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, А. В. СОФРОНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
ЙОДИДА МЕДИ

Целью настоящей работы являлось исследование превращений йодида меди при нагревании.

Из литературы известно, что йодид меди может существовать в трех модификациях. Однако по этому вопросу данные несколько расходятся. Одни авторы пишут, что до температуры  $402^{\circ}\text{C}$   $\text{CuI}$  имеет кубическую структуру (низкотемпературная форма); при температуре  $402\text{--}440^{\circ}\text{C}$  — гексагональную структуру и при  $440\text{--}602^{\circ}\text{C}$  — кубическую структуру (высокотемпературная форма) [1].

По другим данным [2], низкотемпературная кубическая форма может переходить в гексагональную при температуре  $369^{\circ}\text{C}$  и в высокотемпературную кубическую форму при  $407^{\circ}\text{C}$ .

Ниже приводятся данные по исследованию поведения йодида меди при нагревании в различной среде (инертной, окислительной и восстановительной).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил йодид меди с содержанием  $\text{CuI}$  99,4%.

В качестве метода исследования был использован метод термографии с одновременной регистрацией изменения веса образца и привлечением рентгеноструктурного фазового анализа.

Регистрирующим прибором служил пирометр Курнакова типа ПК-52. Скорость нагрева образцов составляла  $10$  град/мин. Термографирование проводили в интервале температур  $20\text{--}950^{\circ}\text{C}$  в кварцевых сосудах. Навеска образца составляла  $2$  г. Этапоном служила прокаленная окись алюминия. Для определения потери веса при нагревании использовали торсионные весы (величина навески в данном случае составляла  $0,3$  г). Схема установки описана в работе [3]. Рентгеноструктурный фазовый анализ продуктов нагревания проводили на аппарате УРС-70 методом порошков.

**Термохимические превращения йодида меди в инертной атмосфере.**

На рис. 1 представлены кривые нагревания и изменения веса  $\text{CuI}$  в атмосфере аргона. На этой термограмме зарегистрировано три эндотермических эффекта при температурах  $368$ ,  $405$  и  $600^{\circ}\text{C}$ . Первые два эффекта отвечают полиморфному превращению йодида меди. Причем это превращение обратимо. На кривой охлаждения имеются соответствующие экзотермические эффекты ( $368$  и  $405^{\circ}\text{C}$ ).

Изменения веса при нагревании  $\text{CuI}$  в интервале температур  $20\text{--}950^{\circ}\text{C}$  не происходит. Принимая во внимание [2], можно предположить, что при  $368^{\circ}\text{C}$  низкотемпературная кубическая форма переходит в гексагональную, а при  $405^{\circ}\text{C}$  — в высокотемпературную кубическую форму.

Третий эндотермический эффект при температуре  $600^{\circ}\text{C}$  отвечает плавлению  $\text{CuI}$ . Эффекту плавления на кривой охлаждения соответствует экзотермический эффект кристаллизации ( $600\text{--}585^{\circ}\text{C}$ ).

Кривая нагревания йодида меди в атмосфере воздуха полностью совпадает с кривой нагревания  $\text{CuI}$  в атмосфере аргона и поэтому здесь не приводится. Следует отметить, что на воздухе происходит частичное окис-

ление йодида меди с выделением газообразного йода. Однако ввиду плохого контакта кислорода воздуха с исследуемым образцом эффект окисления на термограмме не зарегистрирован.

**Термохимические превращения йодида меди в окислительной среде.** На рис. 2 представлена кривая нагревания йодида меди в токе кислорода и кривая изменения веса. На термограмме зарегистрировано два эффекта. Эндотермический при температуре 368° С отвечает полиморфному превращению CuI (переход низкотемпературной кубической формы

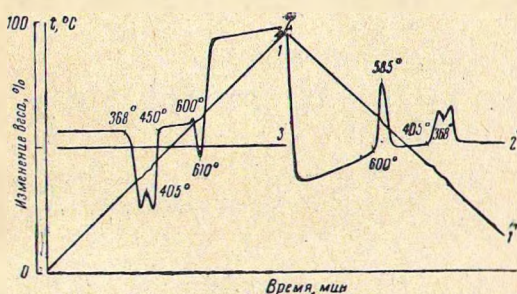


Рис. 1

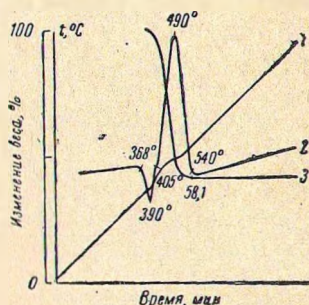


Рис. 2

Рис. 1. Кривые нагревания и охлаждения йодида меди в атмосфере аргона и кривая изменения веса. Здесь и далее:

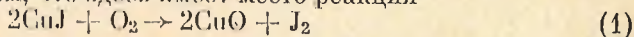
1 — простая запись температуры; 2 — дифференциальная запись температуры; 3 — кривая изменения веса

Рис. 2. Кривая нагревания CuI в токе кислорода и кривая изменения веса (усл. обозначения кривых см. рис. 1)

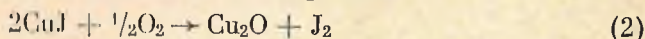
в гексагональную). Экзотермический эффект в интервале температур 405—540° С вызван реакцией окисления йодида меди кислородом. Окисление сопровождается выделением газообразного йода, которое полностью прекращается к концу данного эффекта.

Наблюдается значительное изменение веса CuI (58,1% от исходной навески). Это наглядно показывает кривая изменения веса (рис. 2).

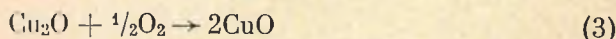
На основании рентгеноструктурного фазового анализа продуктов окисления йодида меди (пробы отбирались в интервале температур 400—540° С) установлено, что твердый остаток состоит из окиси меди и неокисленной CuI; последняя полностью отсутствует в продуктах окисления к концу эффекта. Это говорит о том, что здесь имеет место реакция



Вероятно, данная реакция является суммарной, так как на первой стадии возможно образование закиси меди по реакции



а Cu<sub>2</sub>O в свою очередь окисляется до окиси меди:

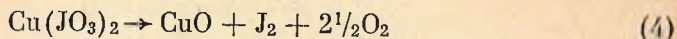


Специально была получена термограмма Cu<sub>2</sub>O в токе O<sub>2</sub> и кривая изменения веса (рис. 3). На этой термограмме зарегистрирован один экзотермический эффект при температуре 390° С. Продукты окисления состоят из чистой окиси меди. Изменение веса образца составляет 11,05% от исходной навески, что соответствует реакции (3). Поскольку температуры начала окисления йодида и закиси меди практически совпадают — в продуктах окисления CuI закиси меди не обнаружено.

С целью проверки возможного образования промежуточных соединений при окислении CuI был синтезирован йодат меди Cu(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O и подвергнут термографическому анализу.

На рис. 4 представлена кривая нагревания йодата меди в атмосфере

аргона и кривая изменения веса. На термограмме имеются два эндотермических эффекта. Весовой и химический анализы показали, что первый эффект отвечает удалению кристаллизационной воды (температура 250—350° С). Второй эндотермический эффект в интервале температур 460—650° С отвечает разложению йодата меди с выделением газообразных йода и кислорода и образованием CuO по реакции



В пользу этого говорят следующие факты: по данным рентгеновского анализа, продукты разложения состоят из окиси меди; изменение веса

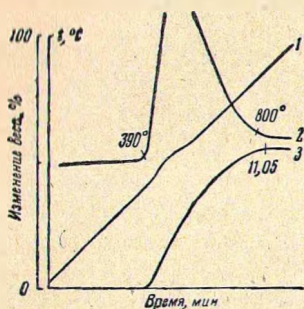


Рис. 3. Кривая нагревания  $\text{Cu}_2\text{O}$  в токе кислорода и кривая изменения веса

(усл. обозначения кривых см. рис. 1)

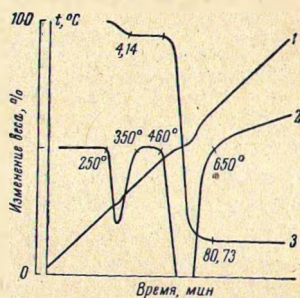


Рис. 4. Кривая нагревания  $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в атмосфере аргона и кривая изменения веса

(усл. обозначения кривых см. рис. 1)

составило 80,73% от исходной навески (теоретическое изменение веса  $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2$ , соответствующее вышеприведенной реакции, составляет 80,77%). Поскольку йодат меди устойчив при температуре начала окисления  $\text{CuJ}$ , дополнительно был проведен ряд опытов по окислению йодида меди в изотермических условиях при температуре 400° С. Однако в продуктах окисления йодат меди отсутствует. Таким образом, при нагревании йодида меди в токе кислорода происходит образование окиси меди и йода.

Исследование йодида меди в восстановительной среде (токе водорода) показало, что в интервале температур 20—950° С  $\text{CuJ}$  восстанавливается с незначительной скоростью. Степень восстановления за время термографирования, определенная по количеству выделившегося  $\text{H}_2$ , составила 1,5%. Вследствие этого эффект восстановления на термограмме не был зарегистрирован.

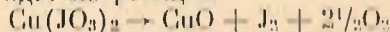
## ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование термохимических превращений йодида меди в инертной, окислительной и восстановительной средах.

2. В процессе нагревания  $\text{CuJ}$  претерпевает два полиморфных превращения при температурах 368 и 405° С.

3. Установлено, что окисление йодида меди в процессе термографирования происходит при температуре 405° С с образованием  $\text{CuO}$  и  $\text{J}_2$ .

4. Синтезирован йодат меди и найдена температура его разложения (460° С); разложение идет по реакции



5. Восстановление  $\text{CuJ}$  в токе водорода в интервале температур 20—950° С происходит с незначительной скоростью.

## Литература

1. F. Rolston. *Iodide Metals and Metal Iodides*, New York — London, 1961.
2. S. Miyake, S. Hoshino, T. Takekawa. *J. Phys. Soc. Japan*, 7, 10 (1952).
3. В. В. Почковский, А. Н. Котлов. *Уч. зап. Пермск. ун-та*, 35, 45 (1960).

Поступили в редакцию  
7 апреля 1964 г.