

1967, № 6

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, А. В. СОФРОНОВА

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЙОДИДА ЖЕЛЕЗА

(ПЕРМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ)

Известно, что йод образует с железом ди- и трийодиды. Дийодид железа вполне устойчив в обычных условиях, плавится при 592° , легко растворим в воде и кристаллизуется из нее с четырьмя молекулами воды [1]. Трийодид железа в твердом виде нестабилен и до сих пор еще не получен [2]. В связи с тем, что йодиды находят применение в производстве металлов высокой чистоты, представляет интерес изучить более подробно их свойства.

Цель данной работы — изучение термохимических превращений йодида железа при нагревании в различной среде (инертной, окислительной и восстановительной).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве метода исследования был использован метод термографии и термогравиметрии. При расшифровке термограмм использовали химический и рентгеноструктурный фазовый анализы. Термографирование проводили в кварцевых сосудах в интервале $20-900^\circ$, со скоростью нагрева 10°C в минуту. Методика эксперимента описана ранее [3]. Навеску образца брали 1—1,5 г. В случае определения потери веса образца (измерение проводилось на торсионных весах) навеска — 0,3 г.

Рентгеноструктурный фазовый анализ осуществляли на аппарате УРС-70 методом порошков на железном излучении. Химический анализ исходного продукта и продуктов нагревания проводили по известным методикам [4]. Объектом исследования служил кристаллогидрат йодида железа состава $\text{FeJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Последний был синтезирован из элементов в водном растворе. Полученный раствор фильтровали и упаривали на водяной бане в токе аргона. Для связывания свободного йода в упариваемый раствор помещали небольшое количество восстановленной железной стружки недалеко от поверхности раствора с тем, чтобы ее легко можно было вынуть по окончании выпарки. При охлаждении упаренного раствора выпадали кристаллы зеленого цвета, которые при стоянии на воздухе быстро меняли окраску на черную. Поскольку кристаллогидрат йодида железа очень гигроскопичен, все операции с ним проводили в сухом шкафу. По данным химического анализа, $\text{FeJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имел состав, %: Fe — 14,52, J — 65,7. Безводный йодид железа был получен обезвоживанием кристаллогидрата в токе аргона при 150° . Состав FeJ_2 , %: Fe — 17,85; J — 81,0. Данные рентгеноструктурного анализа безводного FeJ_2 приведены в таблице.

Межплоскостные расстояния, найденные из рентгенограммы, хорошо согласуются с межплоскостными расстояниями FeJ_2 , рассчитанными по известным параметрам кристаллической решетки последнего.

Таблица

Расчет рентгенограммы безводного FeJ_2 ($\text{FeK}\alpha$ -излучение)

$d_\alpha / n, \text{Å}$	hkl	I	$d_\alpha / n, \text{Å}$	hkl	I
3,38	002	о. с.	1,170	300	с.
3,10	101	ср.	1,069	205	ср.
2,30	003	о. сл.	1,044	214	сл.
2,05	110	о. с.	1,025	303	о. сл.
1,68	004	с.	1,012	220	ср.
1,514	104	о. с.	0,983	116	сл.
1,295	211	ср.			

При нагревании $\text{FeJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере аргона на термограмме (рис. 1) регистрируются три эндотермических эффекта. При 85 — 98° происходит плавление кристаллогидрата в собственной кристаллизационной воде, которая удаляется лишь

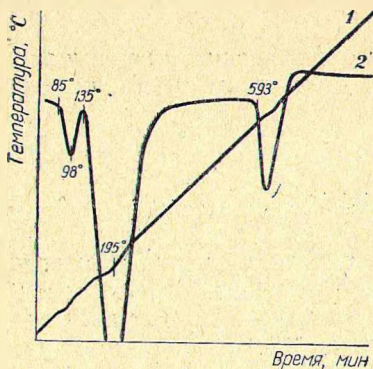
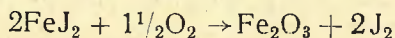
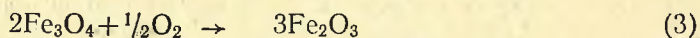
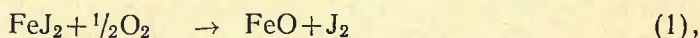


Рис. 1. Кривая нагрева $\text{FeJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере аргона.
1 — простая запись температуры;
2 — дифференциальная запись температуры.

при 135° . Эндотермический эффект при 593° отвечает плавлению безводного йодида железа. Выше температуры плавления происходит частичная возгонка FeJ_2 . На конце реакционного сосуда и на чехле термопары осаждаются кристаллы гранатово-красного цвета. Поскольку скорость возгонки мала, эффект возгонки на термограмме не зарегистрирован. Кипение безводного йодида железа, по литературным данным [2], происходит с частичным его разложением при 935° . Экзотермический эффект (рис. 2) в интервале температур 100 — 270° отвечает окислению йодида железа. Процесс окисления сопровождается интенсивным выделением газообразного йода и резким изменением веса образца. Химический и рентгеновский

фазовый анализы пробы, отобранной при 150° , показали, что твердая фаза состоит из неокисленного FeJ_2 , а также Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . В пробе, отобранной при 300° , присутствует только Fe_2O_3 . Изменение веса образца составило 74% . Принимая во внимание все эти данные, процесс окисления йодида железа можно описать следующими реакциями:



Закиси железа в продуктах окисления не обнаружили. По литературным данным [5], FeO неустойчива до 570°, происходит распад ее на магнетит и железо по реакции

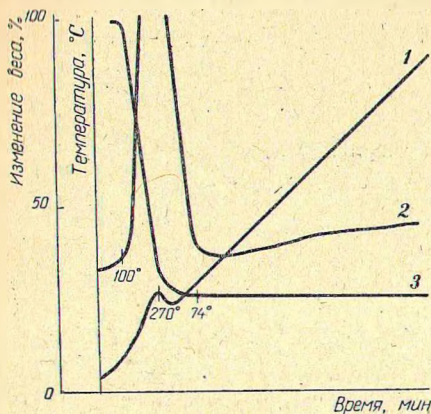
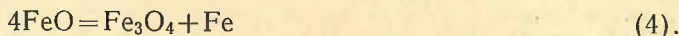


Рис. 2. Кривая нагрева FeJ_2 в токе кислорода. 1 — простая запись; 2 — дифференциальная запись; 3 — изменение веса (в % от первоначальной навески).

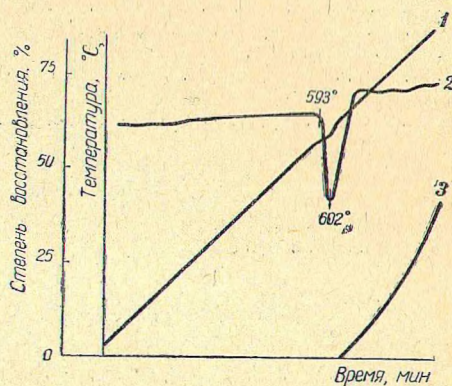


Рис. 3. Кривая нагрева FeJ_2 в токе водорода. 1 — простая запись; 2 — дифференциальная запись; 3 — количество выделившегося HJ (в % от теорет.).

По литературным данным [6, 7], распад закиси железа может быть обнаружен при 180—200°. Согласно [8], распад FeO с заметной скоростью наблюдался уже при 130°. Однако в нашем случае в продуктах окисления FeJ_2 железо отсутствует. По всей вероятности, здесь имеет место реакция (2), которая протекает намного быстрее, чем реакция (4).

При нагревании безводного FeJ_2 в токе водорода происходит частичное восстановление последнего. На термограмме (рис. 3) регистрируется только эффект плавления. Выделение йодистого водорода, свидетельствующее о начале процесса восстановления, наблюдается при 640°. Степень восстановления к концу термографирования — 43,5%. Ввиду малой скорости процесса восстановления соответствующий эффект на термограмме не регистрируется. Твердая фаза после опыта состоит из FeJ_2 и металлического железа.

ВЫВОДЫ

1. Проведено термографическое исследование кристаллогидрата йодида железа при нагревании в инертной, окислительной и восстановительной средах.

2. В процессе термографирования при нагревании в атмосфере аргона $\text{FeJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ теряет 4 молекулы кристаллизационной воды при 135°.

3. При нагревании безводного FeJ_2 в токе кислорода последний окисляется при 100° с образованием оксидов железа и выделением в газовую фазу элементарного йода.

4. Восстановление FeJ_2 водородом наблюдается при 640° и идет с небольшой скоростью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ullman's Enzyklopedia der technischen Chemie. V. 9. München — Berlin, 1957.
2. H. Schäfer, W. I. Hönnes. Z. anorgan. und allgem. Chem., 288, 62 (1956).
3. В. В. Печковский, А. Н. Кетов. Уч. зап. Пермск. ун-та, 35, 15 (1960).
4. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевский. Анализ минерального сырья. Госхимиздат, 1956.
5. О. А. Есин, П. В. Гельд. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1. Metallurgizdat, 1962.
6. G. Chaudron, I. Benard. Bull. Soc. Chim. France, 16, 118 (1949).
7. R. Collongues, R. Sifferlen, G. Chaudron. Rev. Metallurgie, 50, 727 (1953).
8. H. Nowotny, F. Halla. Z. anorgan. und allgem. Chem., 230, 95 (1936).

Кафедра технологии
неорганических веществ

Поступила в редакцию
10 ноября 1965 года