

УДК 546.44'151:541.11+546.431'151:541.11

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, А. В. СОФРОНОВА

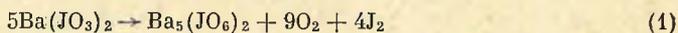
### ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЙОДИДОВ БАРИЯ И КАЛЬЦИЯ В ИНЕРТНОЙ, ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СРЕДАХ

В связи с развитием метода получения чистых металлов посредством термической диссоциации их йодидов в настоящее время начинают находить практическое применение йодиды целого ряда химических элементов.

Изучена термическая диссоциация йодидов германия и кремния с получением широко применяемых в промышленности полупроводников, металлических германия и кремния высокой чистоты. Предложены промышленные методы получения из соответствующих йодидов металлического титана и циркония.

Возможность практического использования тех или иных химических соединений определяется знанием их физико-химических свойств, механизма их превращений при нагревании. Сведения о свойствах многих йодидов кратки и неполны.

Из литературы [1] известно, что при нагревании некоторых йодидов в токе сухого кислорода они могут количественно переходить в окислы. Многие йодаты, например, йодат бария, переходят при нагревании в перйодаты [2]



Однако механизм этих превращений и их температурные границы не установлены. Поэтому представляет интерес изучить поведение некоторых йодидов при нагревании и установить общие закономерности в их свойствах.

В данной работе изучены термохимические превращения кристаллогидратов йодидов кальция и бария в инертной, окислительной и восстановительной средах.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили кристаллогидраты йодида кальция состава  $\text{CaJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{CaJ}_2$  — 80,17%) и йодида бария состава  $\text{BaJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{BaJ}_2$  — 91,1%).

В качестве метода исследования был использован метод термографии с привлечением химического, рентгеновского фазового анализов и инфракрасной спектроскопии. Регистрирующим прибором служил пирометр Курнакова типа ПК-52.

Скорость нагрева образцов составляла 10 град/мин. Нагревание производили в интервале температур 25—950° С. В качестве эталона применяли прокаленную окись алюминия. Схема установки для проведения исследований описана в работе [3].

Химический анализ продуктов нагревания проводили на йод-, йодат- и перйодат-ионы. При совместном присутствии всех вышеуказанных ионов йод-ион определяли качественно йодометрическим методом [4], а  $\text{JO}_3^-$ - и  $\text{JO}_6^{5-}$ -ионы определяли по методу, предложенному Церкерсом [5].

Рентгеновский фазовый анализ производили на аппарате УРС-70 на медном излучении. Анализ в инфракрасной области спектра проводили на спектрометре ИКС-12 с призмой  $\text{NaCl}$  в области 650—1000  $\text{см}^{-1}$  методом растирания образца в вазелиновом масле.

Отбор проб для анализа осуществляли следующим образом. По достижении определенной температуры пробирку с образцом быстро вынимали из печи и содержащее ее охлаждали в токе сухого аргона с содержанием кислорода — 0,003%. Окисление производили стопроцентным кислородом, а восстановление — стопроцентным водородом.

## Термохимические превращения кристаллогидратов йодида кальция $\text{CaJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и йодида бария $\text{BaJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

На рис. 1 представлены кривые нагревания и охлаждения  $\text{CaJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере аргона. На этой термограмме имеются три эндотермических эффекта. Первый эндотермический эффект при температуре  $75^\circ\text{C}$  отвечает плавлению  $\text{CaJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в собственной кристаллизационной воде. Вторым эндотермический эффект в интервале температур  $215\text{--}380^\circ\text{C}$  отвечает кипению раствора. Весовой анализ проб, отобранных при различных температурах, показал, что в интервале температур  $215\text{--}250^\circ\text{C}$  удаляется одна молекула воды. Вторая молекула теряется при температуре  $255\text{--}270^\circ\text{C}$ , и в интервале температур  $280\text{--}380^\circ\text{C}$  удаляются последние две молекулы воды (табл. 1).

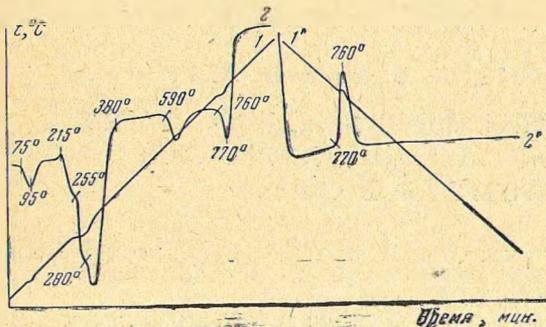


Рис. 1. Кривые нагревания и охлаждения кристаллогидрата йодида кальция ( $\text{CaJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) в атмосфере аргона.

1 — простая запись температуры; 2 — дифференциальная запись температуры

Эндотермический эффект при температуре  $760\text{--}770^\circ\text{C}$  соответствует плавлению безводного йодида кальция. На кривой охлаждения имеется экзотермический эффект кристаллизации ( $770\text{--}760^\circ\text{C}$ ). Эффекту плавления на термограмме предшествует еще один небольшой по величине эндотермический эффект при температуре  $590^\circ\text{C}$ , природа которого не выяснена. Кривая нагревания  $\text{CaJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере воздуха ничем не отличается от кривой нагревания  $\text{CaJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере аргона и поэтому здесь не приводится. Следует отметить, что на воздухе происходит частичное окисление йодида кальция, которое сопровождается выделением элементарного йода. Однако из-за плохого контакта кислорода с исследуемым образцом эффект окисления на термограмме не зарегистрирован.

На рис. 2 представлены кривые нагревания и охлаждения  $\text{BaJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере аргона. На термограмме зарегистрировано четыре эндотермических эффекта при  $100, 135, 265$  и  $710^\circ\text{C}$ . В результате весового анализа отобранных по эффектам проб было определено, что при температуре  $100^\circ\text{C}$  удаляется гигроскопическая влага. Вторым эффектом ( $135^\circ\text{C}$ ) соответствует удалению одной молекулы кристаллизационной воды (потеря в весе составляет  $4,37\%$  от исходного, теоретическая потеря веса —  $4,22\%$ ). При температуре  $265^\circ\text{C}$  удаляется вторая молекула воды (потеря в весе составляет  $8,31\%$  от исходной навески). Четвертый эффект отвечает плавлению безводного йодида бария (температура плавления  $710^\circ\text{C}$ ). По литературным данным [6] температура плавления безводного йодида бария —  $711^\circ\text{C}$ . Перед началом плавления на кривой дифференциальной записи наблюдается небольшой подъем. Это явление, согласно данным Берга [7], обусловлено резким увеличением теплопроводности, вызванным заменой воздушного слоя между образцом и стенками сосуда жидким расплавом. На кривой охлаждения зарегистрирован один экзотермический эффект, отвечающий кристаллизации йодида бария ( $720\text{--}710^\circ\text{C}$ ). Кривая нагревания в атмосфере воздуха полностью совпадает

Таблица 1  
Изменение веса в процессе нагревания йодида кальция в атмосфере аргона

Температура отбора проб, $^\circ\text{C}$	Потеря в весе, % к исходному веществу
190	0,5
240	4,5
260	10,2
290	14,2
310	17,2

с кривой нагревания йодида бария ( $\text{BaJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) в атмосфере аргона. Так же как и в случае нагревания  $\text{CaJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере воздуха, здесь происходит частичное окисление йодида с выделением элементарного йода. Однако эффекта окисления на термограмме не зарегистрировано ввиду плохого контакта кислорода с исследуемым образцом.

### Термохимические превращения $\text{CaJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в окислительной атмосфере

На рис. 3 и 4 представлены кривые нагревания йодидов кальция и бария в токе кислорода. На термограмме системы  $\text{CaJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  — кислород (рис. 3) зарегистрировано четыре эффекта при температурах: 75, 215, 340 и 800°С. Первые два эффекта отвечают соответственно плавлению  $\text{CaJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в кристаллизационной воде и кипению раствора. Экзотермический эффект в интервале температур 340—500°С вызван реакцией окисления йодида кальция кислородом.

Окисление сопровождается выделением газообразного йода, которое полностью прекращается к концу данного эффекта. Химический анализ

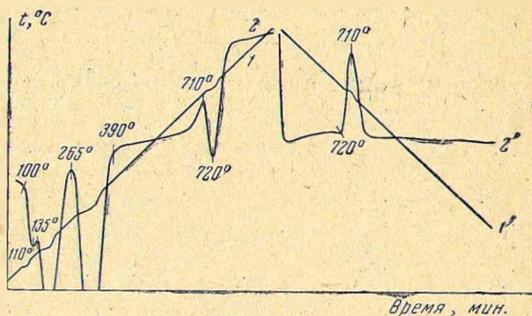


Рис. 2. Кривые нагревания и охлаждения,  $\text{BaJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере аргона (усл. обозначения см. рис. 1)

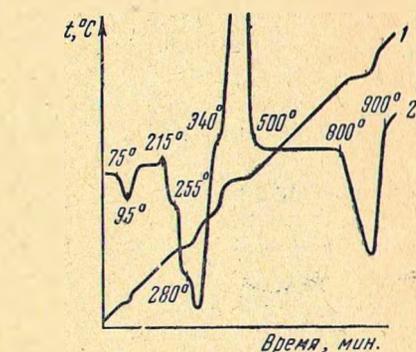


Рис. 3. Кривая нагревания  $\text{CaJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в токе кислорода (усл. обозначения см. рис. 1)

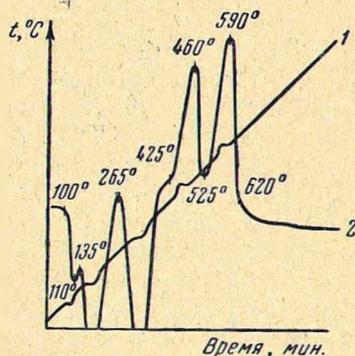


Рис. 4. Кривая нагревания  $\text{BaJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в токе кислорода (усл. обозначения см. рис. 1)

пробы, отобранной при 600°С, показал полное отсутствие йодида в твердом остатке и наличие кислородного соединения кальция и йода типа периодата, которое при дальнейшем нагревании разлагается с выделением газообразного йода и образованием окиси кальция (800—900°С).

Данные рентгеновского фазового анализа показали наличие в продуктах окисления (600°С) двух фаз: окиси кальция и соединения, отличного от йодата. Расчет рентгенограммы продуктов окисления, полученных при 600°С, представлен в табл. 2. Конечным продуктом окисления йодида кальция (температура 950°С) является окись кальция.

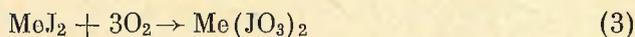
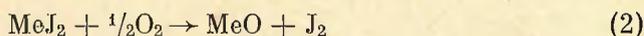
В случае окисления йодида бария  $\text{BaJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на термограмме (рис. 4), кроме эффектов дегидратации, зарегистрировано два экзотермических эффекта в интервале температур 425—525° и 525—620°С. Окисление также сопровождается выделением газообразного йода. По данным химического анализа и инфракрасных спектров поглощения продукты окисления после первого эффекта содержат в своем составе гидроокись бария и йодид бария

Расчет рентгенограммы продуктов окисления йодида кальция  
(температура отбора проб 600° С)

I	d, Å	CaO	Ca <sub>5</sub> (JO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	I	d, Å	CaO	Ca <sub>5</sub> (JO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>
ср.	4,543	—	4,543	сл.	1,269	—	1,269
о. сл.	2,91	—	2,91	о. сл.	1,249	—	1,249
ср.	2,81	—	2,81	о. сл.	1,188	—	1,188
ср.	2,759	2,76—40	—	о. сл.	1,114	—	1,114
с.	2,395	2,39—100	—	сл.	1,104	1,100—7	—
о. сл.	2,116	—	2,116	ср.	1,075	1,071—25	—
сл.	2,006	—	2,006	о. сл.	1,056	—	1,056
ср.	1,964	—	1,964	сл.	1,030	—	1,030
сл.	1,879	—	1,879	ср.	0,982	—	0,982
о. сл.	1,766	—	1,766	сл.	0,925	0,922—3	—
с.	1,695	1,69—63	—	сл.	0,850	—	0,850
сл.	1,626	—	1,626	сл.	0,845	0,847—3	—
ср.	1,611	—	1,611	о. сл.	0,838	—	0,835
сл.	1,517	—	1,517	о. сл.	0,823	—	0,828
сл.	1,447	1,445—20	—	сл.	0,811	—	0,813
сл.	1,383	1,582—20	—	о. сл.	0,811	0,810—3	—
о. сл.	1,350	—	1,350	ср.	0,800	—	0,801
о. сл.	1,333	—	1,333	о. сл.	0,800	0,800—6	—
о. сл.	1,272	—	1,272				

(гидроокиси бария принадлежит полоса 867  $\text{см}^{-1}$ ). Наличие гидроокиси бария в продуктах окисления объясняется тем, что образующаяся в результате окисления  $\text{BaJ}_2$  окись бария довольно легко взаимодействует с влагой воздуха с образованием  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Твердый остаток продуктов окисления, отобранных при температуре 620° С, состоит из двух фаз: перекиси бария и кислородного соединения бария и йода типа перйодата предполагаемого состава  $\text{Ba}_5(\text{JO}_6)_2$ . Полоса поглощения  $\text{BaO}_2$  — 856  $\text{см}^{-1}$ , перйодату бария принадлежит полоса 725  $\text{см}^{-1}$ .

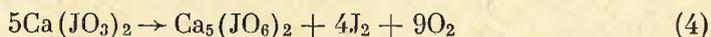
По литературным данным [8], взаимодействие окиси бария с кислородом происходит при температуре 550° С. Этим и объясняется наличие  $\text{BaO}_2$  в продуктах окисления. При дальнейшем нагревании до температуры 950° С перекись бария снова переходит в окись, теряя кислород при 800° С, а перйодат бария не претерпевает изменений. Было сделано предположение, что окисление йодидов кальция и бария происходит по схеме:



Многие йодаты разлагаются при нагревании по реакции (1) с образованием перйодатов и выделением в газовую фазу йода и кислорода.

С целью проверки данного предположения были синтезированы йодаты состава:  $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  обманным разложением соответствующих солей [1] и подвергнуты термографическому анализу.

На рис. 5 представлена кривая нагревания йодата кальция в атмосфере аргона. На этой термограмме зарегистрировано три эндотермических эффекта. Из весового и химического анализов (табл. 3) удалось установить, что первый эффект при температуре 175° С отвечает удалению кристаллизационной воды. Второй — в широком интервале температур 560—800° С отвечает разложению йодата кальция с выделением элементарного йода и образованием перйодата состава  $\text{Ca}_5(\text{JO}_6)_2$  по реакции



Межплоскостные расстояния продуктов разложения, рассчитанные из

рентгенограмм, совпадают с вышеуказанными для  $\text{Ca}_5(\text{JO}_6)_2$ . При температуре  $820^\circ\text{C}$  (третий эндотермический эффект) происходит разложение

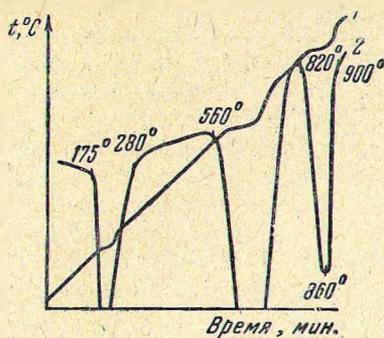


Рис. 5. Кривая нагревания  $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в атмосфере аргона  
(усл. обозначения см. рис. 1)

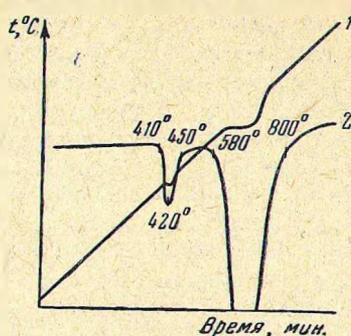
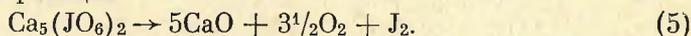


Рис. 6. Кривая нагревания  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  в атмосфере аргона  
(усл. обозначения см. рис. 1)

периодата кальция по реакции



Конечным продуктом обжига ( $950^\circ\text{C}$ ) йодата кальция является окись кальция (табл. 3). При нагревании йодата бария в атмосфере аргона

Таблица 3

Состав твердой фазы по эффектам при нагревании  $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в атмосфере аргона

Температура отбора, $^\circ\text{C}$	Потеря веса, % к исходному веществу	Состав продуктов нагревания по данным химического анализа, %		Состав продуктов по результатам рентгеновского анализа
		$\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$	$\text{Ca}_5(\text{JO}_6)_2$	
250	4,5	99,9	—	$\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$ Новая фаза $\text{Ca}_5(\text{JO}_6)_2$ $\text{CaO}$
750	68,5	—	99,87	
950	86,2	—	—	

(рис. 6) на термограмме зарегистрировано два эндотермических эффекта при температуре  $410^\circ\text{C}$  и в интервале температур  $580\text{--}800^\circ\text{C}$ . Химический анализ проб, взятых до и после первого эффекта (табл. 4), показал, что состав продуктов нагревания остается неизменным. Изменение веса при нагревании  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  в интервале температур  $300\text{--}500^\circ\text{C}$  также не происходит. При повторном термографировании образца, отобранного при  $500^\circ\text{C}$ , никакого эффекта на термограмме не зарегистрировано. Принимая во вни-

Таблица 4

Состав твердой фазы по эффектам при нагревании  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  в атмосфере аргона

Температура отбора, $^\circ\text{C}$	Потеря веса, % к исходному веществу	Состав продуктов нагревания по данным химического анализа, %		Состав по ИК-спектрам поглощения
		$\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$	$\text{Ba}_5(\text{JO}_6)_2$	
300	0,6	99,6	—	$\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ $\text{Ba}_5(\text{JO}_6)_2$ $\text{Ba}_5(\text{JO}_6)_2$
500	0,6	99,6	—	
700	54,0	—	99,9	
950	54,0	—	99,9	

мание все эти данные, можно предположить, что первый эндотермический эффект отвечает необратимому полиморфному превращению  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ . Этот вывод можно проиллюстрировать и ИК-спектрами поглощения. Продукт, отобранный при температуре  $300^\circ\text{C}$ , имеет полосы поглощения  $757$  и  $814\text{ см}^{-1}$ , хорошо совпадающие с литературными данными [9]. В ИК-спектре продукта, отобранного при  $500^\circ\text{C}$ , основная полоса  $757\text{ см}^{-1}$  расщепилась на две с частотами  $752$  и  $772\text{ см}^{-1}$ . Такое явление часто происходит при изменении кристаллической структуры образца, оказывающей влияние на ИК-спектр. Второй эндотермический эффект в интервале температур  $580\text{—}800^\circ\text{C}$  отвечает разложению  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  по реакции (1). Конечный продукт нагревания представляет собой периодат бария, состав которого при нагревании до  $950^\circ\text{C}$  не меняется. ИК-спектр поглощения  $\text{Ba}_5(\text{JO}_6)_2$ , полученного при разложении йодата бария, совпадает со спектром поглощения продуктов окисления  $\text{BaJ}_2$  кислородом (полоса —  $725\text{ см}^{-1}$ ).

Сопоставляя данные, полученные при нагревании синтезированных йодатов кальция и бария, с данными по окислению йодидов, можно заключить, что окисление происходит с образованием промежуточных продуктов — йодатов, температура разложения которых практически совпадает с температурой окисления исследуемых йодидов. Происходит наложение эффектов друг на друга, поэтому на термограммах рис. 3 и 4 эффекты разложения йодатов кальция и бария отсутствуют. В свою очередь йодаты разлагаются на периодаты. Наряду с образованием периодатов, происходит образование окислов по реакции (2).

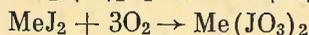
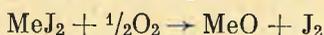
Конечным продуктом нагревания  $\text{CaJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в токе кислорода ( $950^\circ\text{C}$ ) является окись кальция; при нагревании  $\text{BaJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — окись бария и периодат бария. Йодиды кальция и бария в восстановительной среде (токе водорода) в интервале температур  $25\text{—}950^\circ\text{C}$  не восстанавливаются.

#### ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование термохимических превращений  $\text{CaJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BaJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в инертной, окислительной и восстановительной средах.

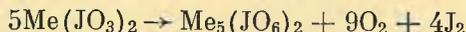
2. Выяснено, что в процессе термографирования  $\text{CaJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  теряет одну молекулу воды при  $215^\circ\text{C}$ , вторую молекулу воды — при  $255^\circ\text{C}$  и в интервале температур  $280\text{—}380^\circ\text{C}$  — две последние молекулы;  $\text{BaJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  теряет одну молекулу воды при температуре  $135^\circ\text{C}$ , вторую — при  $265^\circ\text{C}$ .

3. Окисление йодидов кальция и бария может идти по схеме



Конечным продуктом окисления йодида кальция при  $25\text{—}950^\circ\text{C}$  является окись кальция, йодида бария — окись бария и периодат бария.

4. Получены кривые нагревания йодатов кальция и бария в атмосфере аргона и установлены температуры их разложения: йодата кальция —  $560^\circ\text{C}$ , йодата бария —  $580^\circ\text{C}$ . Разложение их происходит по реакции



#### Литература

1. Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, 30, 238 (1932).
2. H. Remy. Lehrbuch der anorganischen Chemie. Leipzig, 1960, Т. 1.
3. В. В. Печковский, А. Н. Кетов. Уч. зап. Пермск. ун-та, 35, 15 (1960).
4. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевский. Сб. «Анализ минерального сырья», Госхимиздат, 1956.
5. Laszlo Szekeres. Z. analyt. Chem., 172, 256 (1960).
6. F. Rolsten. Jodide Metals and Metal iodides. New York — London, 1961.
7. Л. Г. Берг. Введение в термографию. Изд-во АН СССР, М., 1961.
8. М. Е. Позин. Технология минеральных солей. Госхимиздат, Л., 1961.
9. Roschiccioli Claude. Compt. rend., 250, 1232 (1960).

Пермский политехнический институт

Поступила в редакцию  
21 января 1964 г.