

УДК 546.42'151:543.226

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, А. В. СОФРОНОВА

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЙОДИДА СТРОНЦИЯ.

Целью настоящей работы явилось изучение поведения гексагидрата йодида стронция при нагревании в различных условиях (инертная, окислительная и восстановительная атмосфера). Имеющиеся в литературе сведения по обезвоживанию гексагидрата йодида стронция противоречивы [1—2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве метода исследования был использован метод термографии и термогравиметрии. Для расшифровки термограмм применяли химический, рентгеноструктурный фазовый анализы и метод инфракрасной спектроскопии. Регистрирующим прибором служил пирометр Курнакова типа ПК-52. Навеску образца 1—1,5 г помещали в кварцевый сосуд и нагревали в интервале 20—900°С со скоростью нагрева 10 град/мин. Эксперимент осуществляли по методике [3].

По достижении заданной температуры сосуд быстро извлекали из печи и охлаждали в токе сухого аргона. Рентгеноструктурный фазовый анализ осуществляли на аппарате УРС-70 методом порошков на хромовом излучении. Анализ в инфракрасной области спектра проводили на спектрометре ИКС-14 с призмой NaCl в области поглощения 650—2000 см⁻¹ методом растирания образца в вазелиновом масле.

Объектом исследования служил гексагидрат йодида стронция, который был получен действием HI на карбонат стронция и дважды перекристаллизован. Содержание SrJ₂ в нем составило 75,92% (теоретическое содержание SrJ₂ в SrJ₂·6H₂O — 75,96%).

При нагревании SrJ₂·6H₂O в атмосфере аргона на термограмме (рис. 1, а) зарегистрировано шесть эндотермических эффектов при температурах: 82, 155, 185, 215, 280 и 515°. Химический и весовой анализы отобранных по эффектам проб (табл. 1) позволили установить, что первый эндотермический эффект не сопровождается ни изменением веса, ни изменением химического состава образца и отвечает плавлению гексагидрата йодида стронция в собственной кристаллизационной воде. Удаление последней в условиях термографирования происходит ступенчато. Первые две молекулы удаляются в интервале температур 155—180°С. Затем при температуре 185°С удаляются еще две молекулы кристаллизационной воды. Пятая молекула кристаллизационной воды удаляется при температуре 215°С. Потеря последней происходит при температуре 280°С. Эндотермический эффект при температуре 515°С отвечает плавлению безводного йодида стронция.

При нагревании безводного йодида стронция в токе осушенного кислорода наблюдается интенсивное выделение газообразного йода. Процессу окисления SrJ₂ на термограмме (рис. 1, б) отвечает экзотермический эффект в интервале температур 405—560°С. Следует отметить, что выделение йода начинается уже при температуре 300°С (о чем свидетельствует и кривая изменения веса), однако вследствие малой скорости процесса окисления эффект регистрируется при более высокой температуре (405°С). Для расшифровки данного эффекта был отобран ряд проб при различных температурах. Химический анализ пробы, взятой при 345°С, показал, что твердая фаза состоит в основном из йодида стронция (94,2%),

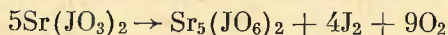
остальная часть приходится на окись стронция, так как раствор образна в воде дает щелочную реакцию (SrJ_2 при растворении в воде дает нейтральную реакцию). Наличие SrO в образце не удалось подтвердить рентгенофазовым анализом, так как образец оказался рентгеноаморфным. В пробе, отобранной при 445°C , наряду с йодидом и окислом стронция, появляется новое соединение типа периодата.

В предыдущей работе [4] по изучению взаимодействия йодидов кальция и бария с кислородом было найдено, что последние окисляются с образованием окислов и периодатов состава $\text{Me}_5(\text{JO}_6)_2$.

Из литературы [5] известно, что периодаты могут образовываться при разложении йодатов. Поэтому был синтезирован йодат стронция состава $\text{Sr}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и подвергнут термографическому анализу. ИК-спектр полученного йодата имел следующие полосы поглощения: $748, 810$ и 821 см^{-1} , что хорошо согласуется с литературными данными [6].

На рис. 1, в представлена кривая нагревания $\text{Sr}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в атмосфере воздуха. В процессе термографирования, как показал химический анализ и данные по изменению веса образца, йодат стронция теряет при 160°C кристаллизационную воду

(изменение веса $3,7\%$, теоретическое $3,95\%$), а в интервале температур $580-770^\circ\text{C}$ происходит его разложение по реакции:



Содержание основного вещества в полученном периодате составляет 99% . Были получены рентгенограммы и инфракрасные спектры поглощения

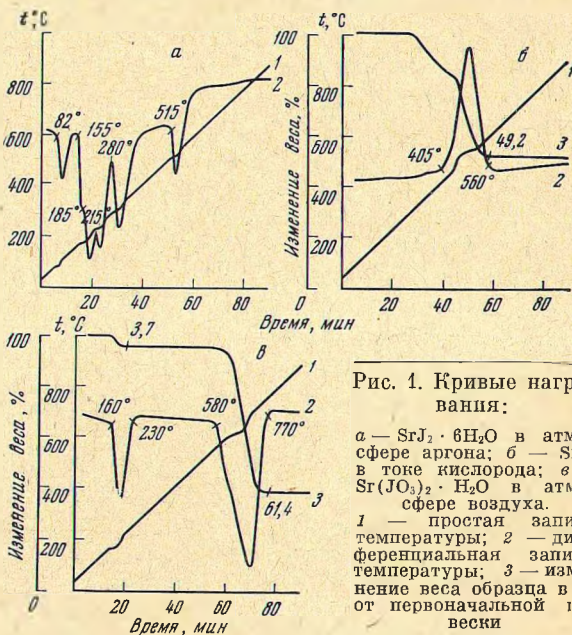


Рис. 1. Кривые нагревания:

а — $\text{SrJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере аргона; б — SrJ_2 в токе кислорода; в — $\text{Sr}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в атмосфере воздуха.
1 — простая запись температуры; 2 — дифференциальная запись температуры; 3 — изменение веса образца в % от первоначальной навески

Таблица 1
Изменение веса $\text{SrJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при термографировании его в атмосфере аргона

Температура отбора проб, $^\circ\text{C}$	Содержание SrJ_2 в пробе, %	Количество удалившейся воды, моли	Убыль в вес, %	
			практическая	теоретическая
110	75,94	0	0	0
182	82,8	2	8,7	8,01
210	89,7	4	15,1	16,02
250	94,4	5	19,95	20,02
330	98,9	6	23,4	24,0

ния $\text{Sr}_5(\text{JO}_6)_2$ и продуктов окисления йодида стронция (проба отобрана при 600°C). Межплоскостные расстояния, рассчитанные из рентгенограмм продуктов окисления, хорошо совпадают с межплоскостными расстояниями для периодата стронция (табл. 2, 3).

На рис. 2 приведены ИК-спектры поглощения $\text{Sr}_5(\text{JO}_6)_2$ и продуктов окисления йодида стронция, отобранных при 600°C (спектр приведен лишь в той области, где имеются полосы поглощения, принадлежащие данным веществам). Из сравнения обоих спектров видно, что они в основном совпадают друг с другом.

Таблица 2

Расчет рентгенограммы продуктов разложения йодида стронция (температура отбора проб 900°C)

Интенсивность, I	Межплоскостное расстояние, $\frac{d}{n^\alpha}$	Интенсивность, I	Межплоскостное расстояние, $\frac{d}{n^\alpha}$
с.	3,03	ср.	1,512
о. с.	2,91	ср.	1,447
о. сл.	2,66	ср.	1,340
сл.	2,21	ср.	1,305
о. сл.	2,137	о. сл.	1,271
с.	2,09	сл.	1,252
сл.	1,903	ср.	1,225
ср.	1,772	о. сл.	1,200
ср.	1,695	о. сл.	1,194
ср.	1,668	о. сл.	1,182
сл.	1,624		

однако в спектре продуктов окисления SrJ_2 отсутствуют две полосы поглощения — 728 и 695 см^{-1} . Небольшое отличие спектров можно объяснить, очевидно, различными способами получения данных веществ. В литературе по этому поводу имеется ряд примеров [7].

В результате опытов, проведенных по окислению SrJ_2 в изотермических условиях, было установлено, что при температуре 340°C в продуктах окисления обнаруживается только окись стронция, а при 460°C — только пер-

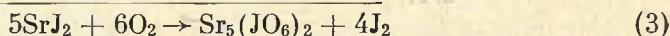
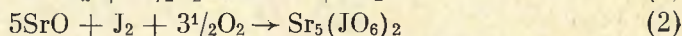
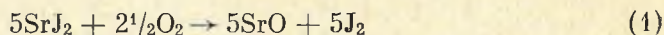
йодат, а в интервале этих температур получается и окись, и перйодат стронция. Следует отметить еще одно обстоятельство. В конечных продуктах окисления SrJ_2 , отобранных при 90°C , присутствует в основном перйодат стронция (98,5—99%). Следовательно, образующаяся в первоначальный момент окись стронция переходит в перйодат. Для подтверждения этого образец SrJ_2 был окислен в изотермических условиях до окисла на 30% ($t = 340^\circ\text{C}$), а затем снова нагрет до 460°C и выдержан в окислительных условиях некоторое время. Твердый остаток после охлаждения состоял на 99% из перйодата. При нагревании SrO в токе

Таблица 3

Расчет рентгенограммы продуктов окисления йодида стронция (температура отбора проб 600°C)

Интенсивность, I	Межплоскостное расстояние, $\frac{d}{n^\alpha}$	Интенсивность, I	Межплоскостное расстояние, $\frac{d}{n^\alpha}$
с.	3,02	о. сл.	1,509
о. с.	2,89	сл.	1,434
с.	2,08	ср.	1,337
сл.	1,774	ср.	1,299
ср.	1,691	о. сл.	1,246
ср.	1,66	сл.	1,223
о. сл.	1,62		

кислорода и йода в изотермических условиях в продуктах обжига был обнаружен только перйодат стронция. Принимая во внимание полученные данные, можно представить следующую схему процесса окисления SrJ_2 :



Теоретическое изменение веса образца, соответствующее суммарной реакции (3), составляет 48,3%; в данных условиях изменение веса при окислении SrJ_2 составило 49,2% (кривая 3, рис. 1, в).

Чтобы окончательно убедиться в том, что реакция (3) является суммарной, а не параллельно протекающей с реакциями (1) и (2), был проведен следующий эксперимент. В реакционный сосуд попеременно помещали йодид стронция с высотой слоя 0,7 и 2,5 см и выдерживали в одинаковых условиях ($t = 440^\circ\text{C}$) 20 мин в токе кислорода. Причем кислород подавали с большей скоростью, чем при термографировании, с той целью, чтобы йод, образующийся по реакции (1), быстро удалялся из реакционного слоя. Если реакция (3) является параллельной реакциям (1) и (2), то образование периодата не будет зависеть от высоты слоя образца. Если же процесс окисления идет последовательно в две стадии, как это показано выше, то в слое с меньшей высотой должна образоваться преимущественно окись стронция, поскольку йод, необходимый для протекания реакции (2), будет удаляться из реакционного слоя. В слое же с большей высотой он будет задерживаться, что приведет к образованию $\text{Sr}_5(\text{JO}_6)_2$. Результаты анализов показали, что продукты окисления в первом случае состоят только из йодида и окиси стронция, а во втором случае — из йодида, окисла и периодата стронция.

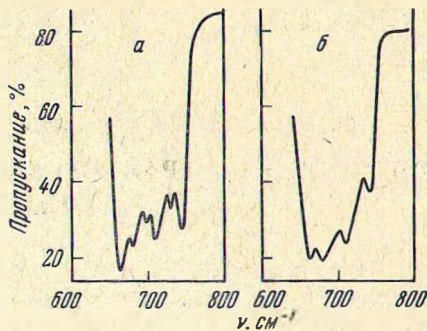


Рис. 2. ИК-спектры поглощения:

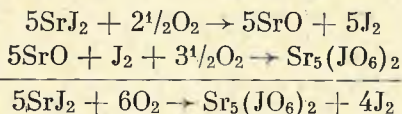
а — продуктов разложения йодата стронция; б — продуктов окисления SrJ_2

Подводя итог полученным данным, можно заключить, что окисление йодида стронция происходит последовательно: первоначально образуется окись стронция, которая затем с повышением температуры йодирована в присутствии кислорода с образованием периодата стронция. Для более ясного представления механизма окисления йодида стронция интересно в последующем провести кинетический анализ данного процесса.

При нагревании безводного йодида стронция в восстановительной среде (токе водорода) в интервале температур $20\text{--}900^\circ\text{C}$ восстановления SrJ_2 зарегистрировано не было.

ВЫВОДЫ

1. Проведено термографическое исследование йодида стронция в инертной, окислительной и восстановительной средах.
2. В процессе термографирования в инертной среде гексагидрат стронция теряет кристаллизационную воду ступенчато в интервале температур $155\text{--}350^\circ\text{C}$.
3. Окисление SrJ_2 идет по схеме:



4. При термографировании SrJ_2 в токе водорода восстановления йодида не наблюдается.

Литература

1. К. А. Большаков, П. И. Федоров, С. Б. Стенина, Л. М. Акулипа, М. Н. Шахова. Ж. неорган. химии, 7, 605 (1962).
2. E. V. Mirza, M. D. Karkhanavala. J. Ind. Chem. Soc., 4, 697 (1964).
3. В. В. Печковский, А. Н. Кетов. Уч. зап. Пермск. ун-та, 35, 15 (1960).
4. В. В. Печковский, А. В. Софронова. Ж. неорган. химии, 10, 1427 (1965).
5. H. Remy. Lehrbuch der anorganischen Chemie, 1960, Leipzig, B. I.
6. Rocchiccioli Claude. Compt. rend. Acad. Sci., 250, 1232 (1960).
7. Ж. Леконт. Инфракрасное излучение. М., И. Л., 1958.

Поступила в редакцию
15 ноября 1965 г.