

УДК 546.23+546.732

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

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ И ДИССОЦИАЦИЯ
ДИГИДРАТА СЕЛЕНИТА КОБАЛЬТА

Методами ДТА, ТГ, ДТГ, рентгенофазового, ИК спектроскопического и химического анализов изучена термическая дегидратация и диссоциация $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Показано, что дегидратация $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сопровождается удалением в газовую фазу до 0,07 моля SeO_2 на моль $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Низкотемпературный распад селенит-аниона связывается с участием в этом процессе гидратной воды, молекулы которой сильно искажены в поле катиона и аниона. Исходя из анализа ИК спектров поглощения $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и его дейтероаналога показано, что молекулы воды в $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ структурно неравнозначны.

Ранее было показано [1], что при нагревании дигидрата селенита меди значительные количества селена в виде двуокиси селена удаляются в газовую фазу на стадии дегидратации соли. Изучение причин этого явления позволило сделать вывод, что подобный процесс вероятен и для гидратов селенитов других элементов с незавершенными *d*-оболочками, в частности, для селенита кобальта.

Литературные данные о термической диссоциации дигидрата селенита кобальта малочисленны [2, 3].

Известен минерал кобальтоменит состава $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующийся в моноклинной сингонии [4, 5]. Изучены некоторые термодинамические свойства $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6].

Целью данной работы явилось изучение химизма термического разложения дигидрата селенита кобальта с точки зрения получения новых данных о влиянии состояния воды в решетке на процесс термической дегидратации твердого вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дигидрат селенита кобальта был получен при медленном приливании 0,2 *N* раствора селенистой кислоты, нейтрализованного едким натром до pH 7–8, к эквинормальному раствору сульфата или хлорида кобальта (реактивы марки «ч.д.а.»). Повышение температуры синтеза до 40–50° С приводило к образованию более крупных кристаллов $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, однако уже при 60° С осаждалась смесь дигидрата и моногидрата селенита кобальта. При температуре кипения (~105° С) из раствора CoCl_2 осаждался $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, индивидуальность которого была подтверждена химическим и микроскопическим анализами, а также методами рентгенографии и ИК-спектроскопии. Температура начала осаждения моногидрата селенита кобальта из сульфатных растворов на 10–20° С выше при времени наблюдения ~5 ч.

Таким образом, не следует вести синтез $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температурах выше 50° С во избежание загрязнения продукта моногидратом. Предпочтительным является использование для синтеза хлоридных растворов, поскольку сульфат-ионы окклюдировуются осадком селенита и полностью не отмываются.

Крупнокристаллические препараты $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ со средним размером частиц 50–60 мк можно получить при медленной (в течение нескольких дней) нейтрализации кислых растворов селенита кобальта газообразным аммиаком.

Дейтероаналог дигидрата — $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ — был получен при сливании растворов тщательно обезвоженного сульфата кобальта и свежезоженной двуокиси селена в тяжелой воде.

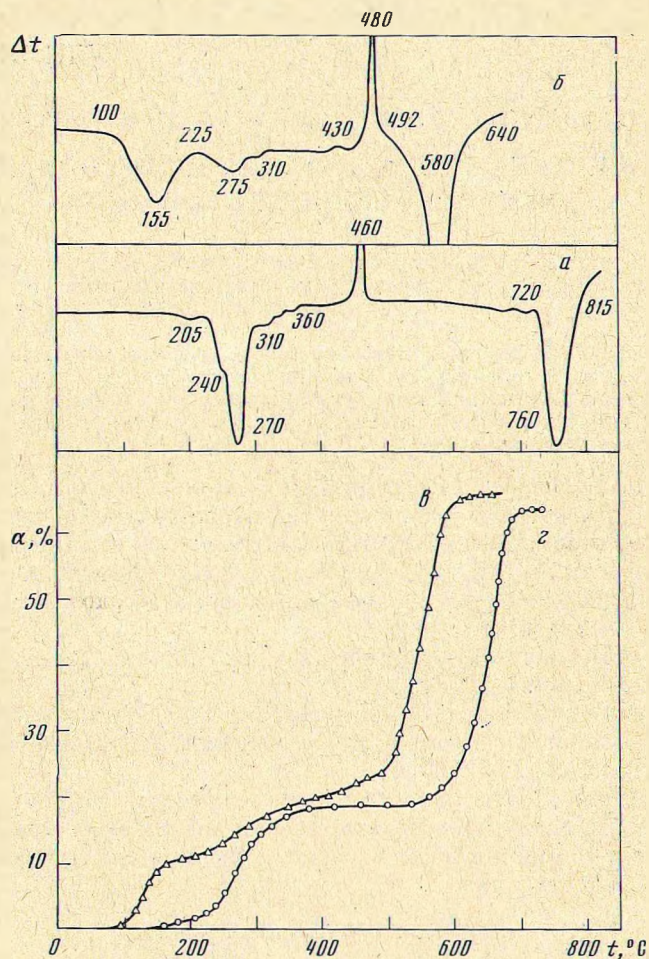


Рис. 1. ДТА- и ТГ-кривые $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при атмосферном давлении (а, з) и в вакууме (б, в)

Содержание Co, Se и H_2O в исследуемом $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляло 26,30%, 35,35% и 16,85% против теоретически рассчитанных 26,65, 35,58 и 16,23% для $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Рентгенограммы полученных образцов $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ идентичны приведенным в литературе [2].

Запись кривых ДТА осуществляли в координатах температура — разность температур на двухкоординатном потенциометре ПДС-021 при скорости нагрева 5–6 град/мин и массе образца 0,15–0,25 г. Инертное вещество — окись алюминия, термопара — платина-платинородиевая, точность определения температуры ± 2 – 3°C .

ТГ-кривые были получены на установке со спиральными кварцевыми весами [1]. Чувствительность регистрации потери массы составляла 0,016 мг/деление микроскопа, скорость нагрева — 3–5 град/мин, масса образца — 0,05–0,08 г.

Рентгенофазовый анализ проводили на установке УРС-50ИМ на отфильтрованном $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении.

ИК спектры поглощения селенита кобальта были записаны на спектрофотометре UR-20 с использованием методики прессования в бромистом калии при концентрации вещества в таблетке 0,3–0,5%. Точность определения волновых чисел составляла $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ в области призмы KBr, $\pm 5 \text{ см}^{-1}$ — для NaCl и $\pm 10 \text{ см}^{-1}$ — для области LiF.

Эндотермические эффекты на кривой ДТА (рис. 1, а) с минимумами при 205, 270 и 310–360°С связаны с дегидратацией $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; экзоэффект при 460°С соответствует кристаллизации аморфных продуктов дегидратации и эндоэффект при 760°С — диссоциации безводного селенита кобальта.

Вид кривой ДТА на воздухе зависит от предыстории образца и размеров его частиц. Так, термограмма крупнокристаллического $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отличается более четким разрешением эндоэффектов дегидратации и значительным смещением экзоэффекта в сторону низких температур. В вакууме различия в поведении крупнокристаллического и мелкокристаллического образцов сглаживаются и их термограммы практически идентичны. При термографировании в вакууме ($p \sim 10^{-1}$ мм рт. ст.) происходит смещение в сторону низких температур (до 155°С) одного из эндоэффектов дегидратации, а положение двух других не меняется. Экзоэффект кристаллизации аморфной фазы смещается до 480°С и появляется слабый экзоэффект при 430°С; диссоциация безводного CoSeO_3 характеризуется глубоким эндотермическим эффектом с минимумом при $\sim 580^\circ\text{C}$.

Однако разложение селенита кобальта с выделением в газовую фазу двуокиси селена наблюдается еще до кристаллизации аморфных дегидратированных продуктов. При нагревании $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ как в вакууме, так и на воздухе, уже при 200–250°С наблюдается конденсация двуокиси селена на холодных частях реакционного сосуда. Характерным является отсутствие на ТГ-кривых (рис. 1, в, г) заметных перегибов в области потери массы в 16,2%, отвечающей стехиометрическому удалению двух молекул воды из $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Горизонтальный участок ТГ-кривых, независимо от давления, соответствует потере массы $\Delta m = 19,0 \pm 0,5\%$, при этом в газовую фазу, по данным анализа, удаляется до 0,07 моля SeO_2 на моль $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Перегиб на ТГ-кривой в вакууме при 160°С ориентировочно отвечает образованию гидрата состава $\text{CoSeO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, однако рентгеноаморфность продуктов и невозможность получения фаз постоянного состава при ступенчато-изотермическом нагреве и в изотермических условиях не позволяют уверенно судить об образовании промежуточных гидратов при дегидратации $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

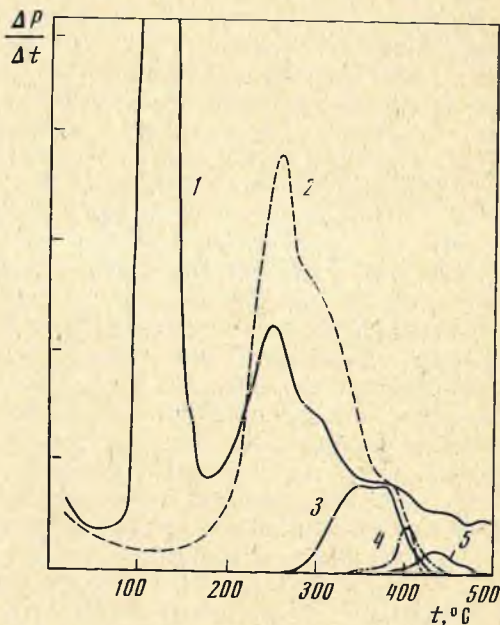


Рис. 2. Дифференциально-термобарометрические кривые $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) и частично дегидратированных образцов (2–5) с потерей массы (%) для:

2 — 13,1; 3 — 16,6; 4 — 18,9; 5 — 19,7 (кривые 2–5 отнесены к одинаковой массе образца)

Появление перегиба при $\sim 470^\circ\text{C}$ на ТГ-кривой в вакууме соответствует экзoeffекту на термограмме и связано с понижением давления диссоциации селенита кобальта в результате его кристаллизации.

Рентгенограмма кристаллического продукта дегидратации соответствует безводному CoSeO_3 [2]. Присутствие в продуктах дегидратации CoO , которая должна образоваться в результате низкотемпературного распада селенит-аниона рентгенографически не обнаружено. Однако предположительно можно отнести слабый экзoeffект при 430°C к кристаллизации CoO [7].

Конечная потеря массы на воздухе соответствует образованию Co_2O_3 , а в вакууме и в токе аргона — CoO , что подтверждено рентгенофазовым и химическими анализами.

Согласно данным дифференциального термобарометрического анализа, фиксирующего изменение давления ($\Delta p / \Delta t$) в откачиваемом с постоянной скоростью сосуде при линейном нагреве образца, помещенного в этот сосуд, удаление воды из $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит в несколько стадий (рис. 2, кривая 1) — максимумы $\sim 120, 250^\circ\text{C}$ (с перегибами при ~ 300 и 380°C). Первая стадия удаления воды обратима (возможна регидратация продукта), и продукт дегидратации до степени потери массы $\sim 12\%$ содержит стехиометрические количества селена. Удаление двуокиси селена происходит на стадии глубокой дегидратации исходного гидрата, что следует из сравнения кривых ТГ в вакууме и ДТВ. Если учесть, что безводный CoSeO_3 начинает разлагаться при температуре выше 600°C , то логично предположить, что низкотемпературный распад селенит-аниона связан с процессом дегидратации, так как после удаления всей воды выделение двуокиси селена прекращается. Распад аниона на стадии дегидратации кристаллогидратов, очевидно, связан с сильным искажением молекул воды под воздействием катиона и аниона, что приводит к повышенной реакционной способности воды в низших гидратах.

С целью получения информации о состоянии молекул воды в $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были исследованы ИК спектры поглощения $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и его дейтероаналога.

В ИК спектре $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения с несколькими максимумами при $3440, 3220, 3120$ и $\sim 2940\text{ см}^{-1}$ в области валентных ОН-колебаний, два четко разделенных максимума при 1630 и 1525 см^{-1} в области деформационных колебаний воды (соответствующие частоты в спектре D — аналога $2565, 2420, 2360, 2240, 1195$ и 1140 см^{-1}) и ряд полос поглощения в интервале $900\text{—}400\text{ см}^{-1}$: $816, 804\text{ см}^{-1}$ (перегиб при 910 см^{-1}), $710, 590, 490$ и 405 см^{-1} , из которых нечувствительны к дейтерированию полосы 710 и 816 см^{-1} , относящиеся соответственно к $\nu_{as}(\text{Se—O})$ и $\nu_s(\text{Se—O})$ SeO_3^{2-} -аниона.

Наличие двух компонент частоты деформационного колебания воды ($\nu_2(\text{H}_2\text{O})$) свидетельствует [9] о существовании двух видов молекул воды в структуре $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Аномально низкое значение одной из компонент ν_2 (1525 см^{-1}) может быть связано с изменением угловых характеристик молекул воды в низших гидратах [10, 11].

Анализ структуры $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [12], изоморфного $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4], показывает, что в $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеются два структурно-неравнозначных типа молекул воды. В октаэдрическом окружении катиона одна из молекул воды (I) координирована катионом и, по-видимому, нагружена симметрично, вторая молекула воды (II) может образовывать несимметричную водородную связь с кислородом селенит-аниона.

При симметричной нагрузке молекулы воды разность частот ее антисимметричного и симметричного валентного колебания постоянна и равна $100\text{—}110\text{ см}^{-1}$. В случае сильно асимметричной нагрузки молекулы воды разница в частотах может достигать $500\text{—}600\text{ см}^{-1}$ и колебания двух ОН-связей этой молекулы воды могут рассматриваться как независимые [13]. Учитывая также, что при координации молекулы воды катионом,

частоты валентных колебаний воды значительно понижаются [9], можно предложить следующее отнесение частот валентных колебаний ОН-групп: $3220 \text{ см}^{-1} - \nu_{as}(\text{H}_2\text{O}^I)$, $3120 \text{ см}^{-1} - \nu_s(\text{H}_2\text{O}^I)$, $3440 \text{ см}^{-1} - \nu_{\text{OH своб}}(\text{H}_2\text{O}^{II})$, $2940 \text{ см}^{-1} - \nu_{\text{OH свлз}}(\text{H}_2\text{O}^{II})$.

Характер спектров частично дегидратированных образцов не противоречит такому отнесению, поскольку в них не наблюдается существенного перераспределения интенсивностей полос поглощения ОН-групп. По форме и частоте полоса поглощения с максимумом $\sim 2940 \text{ см}^{-1}$ близка к полосе $\nu_{\text{OH}}(\text{SeOH})$ в спектрах кислых селенитов [8], что является результатом образования весьма сильной водородной связи. Это предполагает возможность переноса протона по линии Н-связи и образования при дегидратации кислых и основных групп. Вероятность такого процесса велика вследствие высокой подвижности протонов в твердом веществе, возрастающей с повышением температуры, и небольшой высоты потенциального барьера при миграции протона по линии Н-связи.

В пользу такого предположения может служить факт смещения на кривых ДТБ максимума удаления воды из частично дегидратированных образцов в сторону высоких температур с увеличением степени разложения.

Наблюдаемый низкотемпературный гидролитический распад селенит-анисона при дегидратации $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ может быть связан с реализацией протонных переходов в твердом веществе при нагревании.

Следует подчеркнуть, что гидролиз селенита кобальта жидкой водой или ее парами не происходит даже в гидротермальных условиях.

В заключение авторы выражают благодарность Т. И. Баранниковой за помощь при проведении спектроскопической части работы.

Литература

1. В. Н. Макарун. Канд. дисс., Минск, 1970.
2. Н. М. Селиванова, А. И. Майер, З. Л. Лещинская, И. И. Баськова. Химия и хим. технология, **12**, 1175 (1969).
3. Р. А. Мулдагалиева, А. С. Пашинкин, Е. А. Букетов, С. С. Бакеева. Тр. Хим.-мет. ин-та АН КазССР, **9**, 11 (1969).
4. O. J. Lieder, G. Gattow. Naturwiss., **50**, 222 (1963); **54**, 443 (1967).
5. Н. Д. Синдеева. Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. М., Изд-во АН СССР, 1959.
6. З. Л. Лещинская. Канд. дисс., М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1965.
7. А. Пирматов. Сб. тр. Омск. пед. ин-та, вып. 8, 106 (1970).
8. R. K. Khanna, J. C. Decius, E. R. Lippincott. J. Chem. Phys., **43**, 2974 (1965).
9. Сб. «Спектроскопические методы в химии комплексных соединений» (под ред. В. М. Вдовенко), М.—Л., «Химия», 1964, стр. 182.
10. W. C. Hamilton, J. A. Ibers. Hydrogen Bonding in Solids. New York — London, Benjamin, 1968.
11. A. Engberg. Acta chem. scand., **24**, 3510 (1970).
12. В. Ф. Гладкова, Ю. Д. Кондрашов. Кристаллография, **9**, 189 (1964).
13. Г. В. Юхневич. Оптика и спектроскопия (сб. ст.). М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963, т. 2, стр. 223.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
18 декабря 1971 г.