

УДК 546.723 234:542.92

Г. Ф. ПИНАЕВ, В. В. ПЕТКОВСКИЙ, В. П. ВОЛКОВА

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КИСЛОГО СЕЛЕНИТА ЖЕЛЕЗА

Описан гидротермальный синтез кислого селенита железа состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; методами химического анализа, термографии (кривые ДТА, убыли массы и газовыделения), рентгенографии и инфракрасной спектроскопии установлен химизм последовательных стадий термического разложения указанного селенита. Установлено, что вода в соединении является конституционной.

Кислый селенит железа (III) состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ был впервые описан Будзурино [1], который определил его формулу, и установил, что это нерастворимое в воде соединение при нагревании до 100°C не отщепляет воды. Впоследствии состав этого соединения без какого-либо обоснования был представлен формулой $\text{Fe}(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)$ [2]. Других сведений о свойствах данного соединения в литературе не обнаружено.

Целью данной работы являлось исследование селенита железа (III) состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и продуктов его термического разложения методами термографии, рентгенографии и инфракрасной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кислого селенита железа (III) осуществляли в стальных автоклавах, футерованных фторопластом-4. В автоклав загружали смесь, состоящую из 10 г семиводного среднего селенита железа (III), синтез которого описан нами ранее [3], 20 г двуокиси селена марки «ч.д.а.» и 40 г дистиллированной воды. Содержимое автоклава выдерживали при 250°C в течение 12—15 ч при непрерывном перемешивании. По окончании синтеза полученный продукт отфильтровывали на крупнопористом стеклянном фильтре, промывали дистиллированной водой до исчезновения селена в фильтрате и сушили при 110°C до постоянной массы. Химический анализ селенита производили по известным методикам: селен определяли йодометрически [4], железо — трилонометрически [5], воду — по разности. Полученный продукт содержал 50,71% Se и 17,69% Fe, что в пределах погрешности анализа отвечало формуле $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и представлял собой светло-зеленые кристаллы, имеющие форму прямоугольных табличек.

Пикнометрическая плотность полученного селенита $3,99 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$. Однородность кристаллов установлена кристаллооптически. Показатели преломления оказались выше, чем показатели преломления обычных иммерсионных жидкостей. Симметрия кристаллов низкая, по-видимому, моноклинная.

Термографическое исследование синтезированного кислого селенита железа (III) состояло в получении кривой ДТА и измерении убыли массы образца при его нагревании (ТГ-кривая), а также в снятии дифференциальных кривых газовой выделении (ДГВ), регистрирующих удаление газов и неконденсирующихся паров при непрерывном нагревании образцов.

Кривая ДТА (рис. 1) получена на автоматическом пирометре Курнакова модели ФПК-59 при скорости нагрева 5—6 град/мин, кривая ТГ (рис. 1) — на установке, состоящей из печи с регулируемой скоростью нагрева и торсионных весов марки ВТ-500 с визуальным отсчетом.

Кривые ДГВ (рис. 2) получены на вакуумной установке с ламповым вакуумметром Penning — Pirani (ГДР) [6], работающей в режиме непрерывной откачки и дополненной двухкоординатным самопишущим потенциометром ПДС-021*. В условиях наших экспериментов эти кривые представляли дифференциальные кривые выделения паров воды, так как SeO₂ конденсировалась в холодных частях установки.

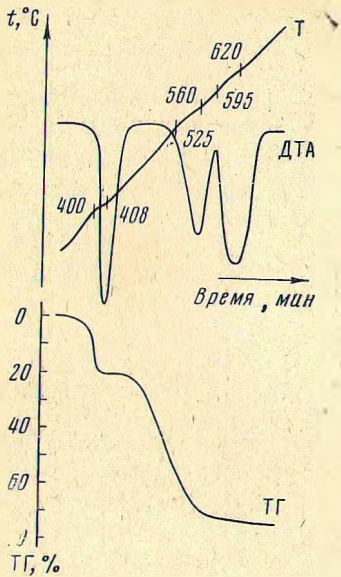


Рис. 1

Рис. 1. Термограмма и кривая убыли массы кислого селенита железа

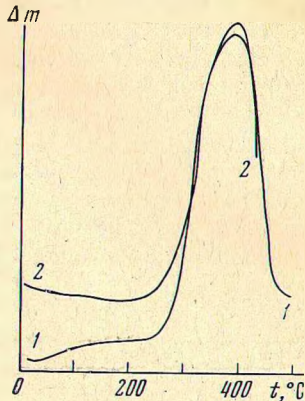


Рис. 2

Рис. 2. Дифференциальные кривые газовыделения кислого селенита железа.

1 — исходный селенит; 2 — селенит, прокаленный до убыли массы 6%

Для объяснения химизма процессов, отвечающих эффектам на термограмме, готовили образцы путем прокаливания исходного селенита в условиях, моделирующих условия термографирования, т. е. производили

Состав прокаленных образцов Fe₂O₃·4SeO₂·H₂O

№ образца	Вещество	Температура нагревания образца, °С	Содержание Se, %		Содержание Fe, %	
			вычислено	найдено	вычислено	найдено
1	Fe ₂ O ₃ ·4SeO ₂ ·H ₂ O	20	50,82	50,71	17,97	17,69
2	Fe ₂ O ₃ ·3SeO ₂	408	48,09	48,33	22,67	22,42
3	Fe ₂ O ₃ ·2SiO ₂	560	41,38	41,78	29,27	28,88
4	Fe ₂ O ₃	620	0	4,9	69,94	65,10

нагрев образца со скоростью 5—6 град/мин до достижения заданной температуры, отвечающей концу эффекта на термограмме, после чего производили быстрое охлаждение образца до комнатной температуры.

Приготовленные указанным методом образцы анализировали на селен и железо. Температуры прокалки образцов и их брутто — состав приведе-

* Указанное усовершенствование установки и запись кривых ДГВ осуществил В. Н. Макагун.

ны в та... образцы далее исследовали рентгенографически и методом α -спектроскопии.

Рентгенограммы исходного кислого селенита и продуктов его термолитиза сняты на дифрактометре УРС-50-ИМ с ионизационной записью на отфильтрованном медном излучении и приведены на рис. 3.

ИК-спектры образцов* получены на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14 в области $1800-700\text{ см}^{-1}$ (рис. 4). Образцы для съемки готовили прессованием таблеток с KBr, содержащих 0,66% селенита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На кривой ДТА (рис. 1) имеются три эндоэффекта с минимумами при $408, 560$ и 620°C . На кривой ТГ имеются два четко различных эффекта убыли массы: первый в интервале $395-450^\circ\text{C}$, второй в интервале $490-680^\circ\text{C}$. Сопоставление кривых ДТА и ТГ, а также данные химического анализа образца 2 (см. таблицу) позволяют сделать вывод, что первый эндоэффект на ДТА сопровождается убылью массы, отвечающей выделению 1 моля H_2O и 1 моля SeO_2 (теоретически это составляет убыль массы, равную $20,71\%$). Продукт, получающийся после первого эндоэффекта (образец 2), имеет ИК-спектр и рентгенограмму (рис. 4,

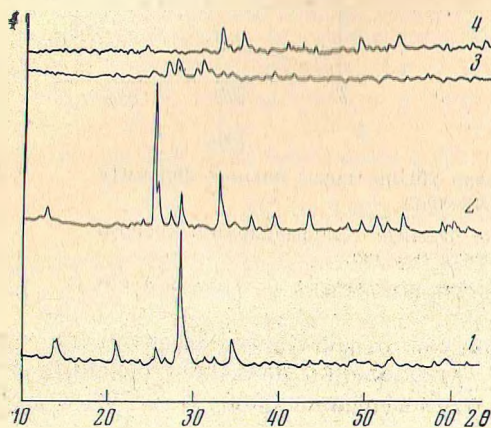


Рис. 3

Рис. 3. Рентгенограммы кислого селенита железа и продуктов термолитиза.

Номер кривой совпадает с номером образца в таблице

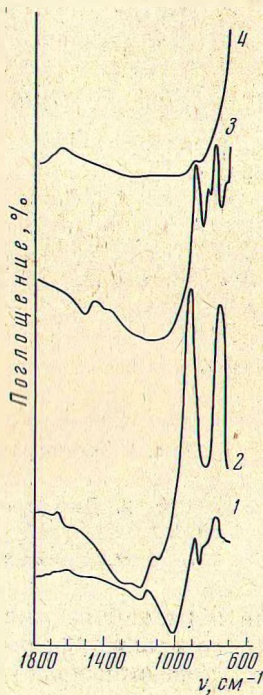


Рис. 4

Рис. 4. ИК-спектры кислого селенита железа и продуктов термолитиза.

Усл. обозначения см. рис. 3

рис. 3, кривая 2), идентичные безводному среднему кристаллическому селениту состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SeO}_2$, полученному ранее при термолитизе среднего семиводного селенита железа (III) [7].

Рентгенограммы и ИК-спектры образцов 3 и 4, приведенные на рис. 3 и 4, идентичны $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SeO}_2$ (оксиселенит железа) [7] и продукту со структурой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, содержащему 6,8 масс% SeO_2 (или 4,9% Se^{IV} — см. таблицу) соответственно. Очевидно, термическое разложение среднего кристаллического селенита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SeO}_2$, образовавшегося при термолитизе $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [7], протекает аналогично. Следовательно, эндо-

* Съемку ИК-спектров производила Р. Я. Мельникова.

эффект при 560°С на кривой ДТА обусловлен образом окисления селенита, а при 620°С — термоллизом оксиселенита и образованием селев (IV)-содержащей фазы переменного состава со структурой α -Fe₂O₃. На кривой ТГ двум последним эндозффектам отвечает нерасчитанный эффект убыли массы.

Для уточнения вопроса о химизме процесса, отвечающего первому эндозффекту, был применен метод ДГВ. На рис. 2 приведены две кривые ДГВ: кривая 1 получена на образце Fe₂O₃·4SeO₂·H₂O, а кривая 2 — на образце, разложившемся в условиях снятия ТГ-кривой до убыли массы, равной 6% (последняя величина превышает убыль массы, обусловленную удалением одного моля воды из кислого селенита и равную 2,84%).

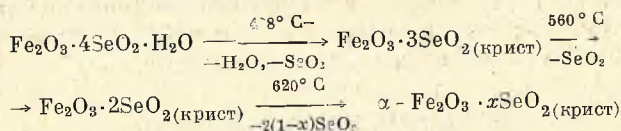
Кривые 1 и 2 (рис. 2) практически идентичны друг другу, что свидетельствует о нерасчетности процесса выделения H₂O и SeO₂ при термоллизе кислого селенита в области протекания первого эндозффекта.

ИК-спектр кислого селенита железа (III) (кривая 1, рис. 4) характеризуется полосами поглощения с максимумами при 753, 827, 877 и 1140 см⁻¹.

Полосы 753 и 827 см⁻¹, согласно [8], можно отнести к характеристичным валентным колебаниям иона SeO₃²⁻, 877 см⁻¹ к $\nu_s(\text{Se}=\text{O})$ [9], а 1140 см⁻¹ к $\delta(\text{Se}-\text{OH})$ [10]. Отсутствие в спектре этого селенита полосы поглощения в области 1500—1700 см⁻¹, где обычно проявляются деформационные колебания молекул кристаллизационной воды [11], а также данные, полученные из анализа кривых ДГВ, свидетельствуют о том, что вода в кислом селените является конституционной.

Более полный анализ ИК-спектра селенита Fe₂O₃·4SeO₂·H₂O представляет самостоятельный интерес.

На основании изложенных данных можно дать следующую схему термоллиза кислого селенита железа (III):



Литература

1. B. Boutzoureaou. Ann. Chim. Phys., 6, 18, 332 (1889).
2. J. W. Mellor. A. Comprehensive Treatise on Inorg. and Theoretical Chemistry, 10, 345 (1930).
3. Г. Ф. Пинаев, В. В. Печковский, В. П. Волкова. Сб. Тр. Белорусск. технолог. ин-та, сер. общ. и прикл. хим., вып. 3, стр. 68 (1970).
4. Г. Шарло. Методы аналитической химии. М., «Химия», 1966, стр. 620.
5. В. Ф. Гиллебрандт, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., «Химия», 1966, стр. 390.
6. Е. И. Крылов. Докт. диссертация. Свердловск, 1959.
7. В. В. Печковский, Г. Ф. Пинаев, В. П. Волков. Изв. АН БССР, сер. хим. № 2, 38, (1969).
8. K. Sathianandan, L. D. McCorn, J. L. Magrave. Spectrochim. acta, 20, 305 (1967).
9. Cr. Mandravelli. Rev. Roum. Chem., 12, 305 (1967).
10. V. Lorenzelli, F. Gesmundo, J. Lecomte. J. Chim. phys. et phys. chim. biol., 62, 320 (1965).
11. Г. В. Юхневич. Успехи химии, 32, 1397 (1963).

Поступила в редакцию
12 апреля 1969 г.