

УДК 661.8.58

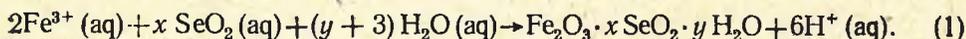
В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Г. Ф. ПИНАЕВ, В. П. ВОЛКОВА

ТЕРМОЛИЗ СЕЛЕНИТА ЖЕЛЕЗА (III)

Соединения селена находят все более широкое применение в технике как фотоэлектрические, люминесцентные, полупроводниковые и лазерные материалы [1].

Поэтому возникает задача всестороннего исследования химических и термических превращений соединений селена, в том числе и селенитов железа (III).

Селениты железа (III) могут быть получены по реакции (1) путем сливания водных растворов хлорного железа и селенистой кислоты при нагревании



В работах [2, 3] этим методом были получены следующие селениты: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SeO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SeO}_2 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$.

Отмечается [3], что при нагревании среднего селенита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SeO}_2 \times 10\text{H}_2\text{O}$ последний полностью теряет воду при 150° и конечным продуктом термического разложения является окись железа. В работе [3] описан также оксоселенит железа (III) с формулой $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SeO}_2$, полученный нагреванием среднего селенита железа (III) с водой в запаянной стеклянной ампуле.

Селенит железа (III) обнаружен в смеси с селенатом железа при изучении термолиза селената железа (III) [4].

Других сведений о термохимических превращениях селенитов железа (III) нами не обнаружено.

Целью данного исследования было изучение химизма процессов термолиза селенита железа (III) с применением методов термографии, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и химического анализа.

Экспериментальная часть. Исходный селенит был получен при сливании разбавленных растворов хлорного железа и селенистой кислоты при температуре $60\text{--}80^\circ\text{C}$. Осадок селенита железа (III) промывали дистиллированной водой до отсутствия хлоридов и сушили при $30\text{--}40^\circ\text{C}$. Полученный продукт имел яблочно-зеленый цвет и содержал, по анализу, 38,59% Se и 17,90% Fe, что соответствует формуле $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3,05 \text{SeO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Железо определяли титрованием трилоном B с сульфосалициловой кислотой [5], селен определяли йодометрически [6].

Для снятия термограмм использовали пирометр Курнакова марки ФПК-59. Навеска — 0,1 г, термopара — Pt-Pt(Rh), скорость нагрева — $6\text{--}7^\circ/\text{мин}$, эталон — окись магния. Полученные термограммы приведены на рис. 1.

Использовалась следующая методика приготовления образцов: тигель с навеской исходного селенита помещали в печь, заранее нагретую

до заданной температуры, и выдерживали в течение определенного времени при постоянной температуре (т. е. осуществляли «изотермическую прокалку»). Температуру в печи поддерживали автоматически с помощью потенциометра ЭПД-12 с точностью $\pm 5^\circ$. Прокаливание селенита железа (III) производили при температурах от 300° до 600°C с интервалом через 50° . Время прокаливания для каждой температуры составляло 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60 и 120 мин. Полученные образцы далее исследовали методами рентгенографии и ИК-спектроскопии. Здесь не приводится полное описание всех полученных образцов, так как достаточное представление о характере протекающих при нагревании селенита железа (III) процессов можно получить путем сопоставления характеристик образцов, условия получения которых и результаты химического анализа приведены в таблице.

Рентгенографическое исследование выполнено на дифрактометре УРС-50-ИМ на отфильтрованном медном излучении. Рентгенограммы* продуктов термического разложения селенита железа (III) изображены на рис. 2.

ИК-спектры** исходного и прокаленного при различных температурах селенита железа (III) получены на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14 в области $1900\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (рис. 3). Образцы для съемки готовили прессованием в таблетки с КВг. Содержание селенита в таблетках составляло 0,66%.

На термограмме селенита железа (III) (рис. 1, а) имеются эндотермические эффекты при температурах 75° , 120° , 360° , 552° , 620° и экзотермический эффект при температуре 390° .

Первый эндоэффект, очевидно, объясняется удалением адсорбционной воды, второй (120°) отвечает удалению кристаллизационной воды.

Образцы, полученные прокаливанием при температурах $300\text{--}350^\circ$, являются рентгеноаморфными (рис. 2, кривая 1) и имеют состав, близкий к безводному среднему селениту железа (III) (таблица, образцы 2, 3).

Следовательно, в результате дегидратации исходного селенита железа образуется рентгеноаморфный средний селенит железа (III). Слабо выраженный эндоэффект при 360° обусловлен удалением избыточной двуокиси селена, содержащейся в исходном образце в количестве 0,05 моль сверх стехиометрии.

Экзотермический эффект при 390° отвечает кристаллизации аморфного среднего селенита железа, что подтверждается соответствующими рентгенограм-

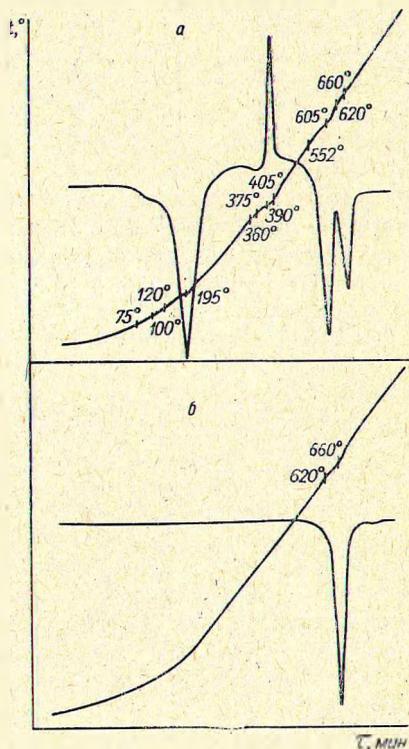


Рис. 1. Термограммы кристаллического среднего водного (а) и основного (б) селенитов железа (III)

* Рентгенограммы сняты Л. С. Стругачем.

** ИК-спектры сняты Р. Я. Мельниковой.

**Характеристики образцов, полученных при изотермической прокатке
кристаллического водного среднего селенита железа (III)**

№ образца	t нагрева, °C	Продолжительность нагрева, мин	Содержание Se, %	Содержание Fe, %	Весовое отношение
1	25	0	38,59	17,90	2,15
2	300	20	47,66	22,10	2,15
3	350	120	48,02	22,66	2,12
4	400	15	48,10	22,64	2,12
5	500	20	46,10	24,63	1,87
6	500	120	42,14	28,50	1,48
7	550	15	40,20	30,40	1,32
8	550	120	8,30	61,77	0,13

мами (рис. 2, кривая 2). Согласно химическому анализу, закристаллизованный продукт имеет состав, близкий к стехиометрическому среднему селениту (таблица, образец 4).

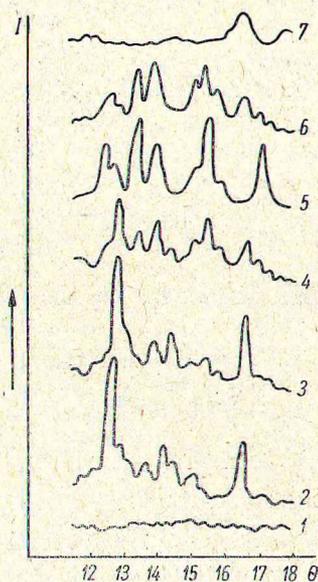


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов термического разложения селенита железа (III):

1 — образец 3 (табл.); 2—4; 3—5; 4—6; 5 — синтезированный $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SeO}_2$; 6 — образец 7; 7—8

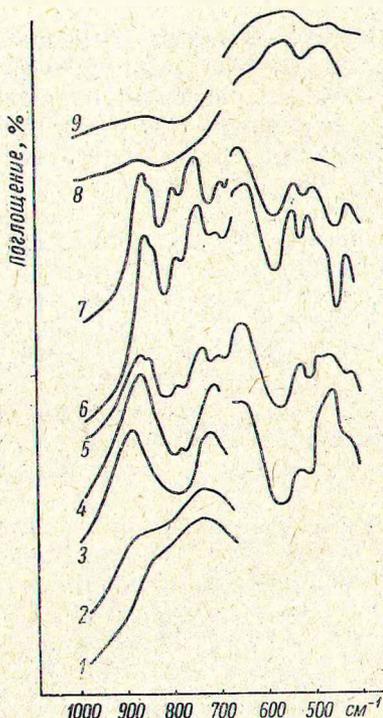


Рис. 3. ИК-спектры исходного селенита железа и продуктов его термического разложения:

1 — образец 1 (табл.); 2—3; 3—4; 4—5; 5—6; 6 — синтезированный $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SeO}_2$; 7—7; 8—8; 9 — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (реактивная, ч.д.а.)

Наличие двух эндоэффектов на термограмме при температурах 552 и 620°, где наблюдается интенсивное выделение газообразной SeO_2 , свидетельствует о ступенчатом отщеплении двуокиси селена и образовании при термоллизе среднего селенита железа (III) фазы, отличной от без-

водного среднего селенита железа (III), и окиси железа — конечного продукта термолиза. Существование новой фазы при термолизе селенита железа (III) подтверждается рентгенографически и ИК-спектрами.

Так, на рентгенограмме образца 7 (рис. 2, кривая б) отсутствуют интенсивные линии $\Theta = 12^\circ 47'$ ($d = 3,49 \text{ \AA}$); $13^\circ 00'$ ($d = 3,42 \text{ \AA}$); $14^\circ 21'$ ($d = 3,11 \text{ \AA}$), имеющиеся на рентгенограммах образцов 4 и 5 (рис. 2) кристаллического безводного селенита.

Рефлексы на рентгенограммах образцов 6, 7, отвечающие $\Theta = 13^\circ 21'$ ($d = 3,34 \text{ \AA}$); $13^\circ 54'$ ($d = 3,21 \text{ \AA}$); $15^\circ 25'$ ($d = 2,90 \text{ \AA}$), свидетельствуют о присутствии в этих образцах новой фазы. По результатам химического анализа образцы 6 и 7 (таблица) близки к основному селениту (оксоселениту) с формулой $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SeO}_2$.

С целью идентификации новой фазы был осуществлен синтез оксоселенита железа (III) в гидротермальных условиях согласно [3].

Полученный оксоселенит содержит 41,44% Se и 29,48% Fe против 41,38% Se и 29,27% Fe по стехиометрии для $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SeO}_2$.

Рентгенограмма оксоселенита железа (III), приведенная на рис. 2 (кривая 5), совпадает с рентгенограммой образца 7. На термограмме оксоселенита железа (III) (рис. 1, б) имеется один эндозффект при 620° , что отвечает эндозффекту при этой же температуре на термограмме среднего селенита железа (III).

Тем самым подтверждается образование оксоселенита в качестве промежуточного продукта при термолизе среднего селенита железа (III).

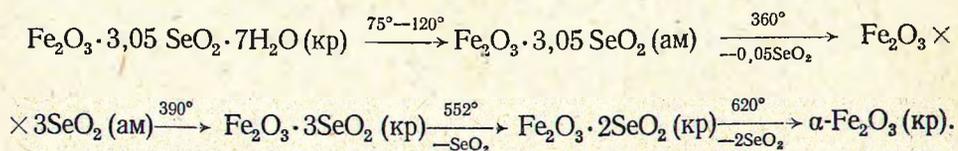
Применение метода ИК-спектроскопии к исследованию продуктов прокаливания селенита железа (III) позволяет констатировать следующее.

Исходный селенит и безводный средний аморфный селенит (рис. 3, кривые 1, 2) имеют диффузные спектры с двумя размытыми максимумами в области $1000\text{--}700 \text{ см}^{-1}$. Следовательно, переход от кристаллического водного селенита железа (III) к практически безводному аморфному селениту железа (III) на ИК-спектрах почти не заметен.

Спектр кристаллического селенита железа (III) (рис. 3, кривая 3) имеет две разрешенные полосы поглощения с максимумами 880 см^{-1} и 718 см^{-1} . В спектрах образцов 5, 6, 7 (рис. 3, кривые 4, 5, 7), полученных при более высоких температурах, происходит смещение полос 880 см^{-1} до 844 см^{-1} ; 716 см^{-1} до $734\text{--}728 \text{ см}^{-1}$, а также появляются новые полосы $830\text{--}845 \text{ см}^{-1}$, $776\text{--}780 \text{ см}^{-1}$; 640 см^{-1} , $518\text{--}520 \text{ см}^{-1}$; $475\text{--}480 \text{ см}^{-1}$, $407\text{--}410 \text{ см}^{-1}$. Идентичность спектров синтезированного оксоселенита (кривая б) и образца 7 подтверждает данные рентгенографического и термографического методов об образовании указанного оксоселенита в качестве промежуточного продукта термического разложения среднего селенита железа (III).

Конечным продуктом термического разложения селенитов железа (III) является содержащая SeO_2 фаза со структурой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Неполное совпадение ИК-спектров эталонной $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и образца 8 обусловлено, очевидно, наличием SeO_2 в последнем.

На основании изложенного термическое разложение среднего селенита железа (III) представляется схемой



Выводы

1. Установлена последовательность превращений кристаллического водного селенита железа (III) при нагревании его в интервале от 20 до 700 °С.

2. В продуктах термоллиза среднего селенита железа (III) обнаружена фаза окоселенита состава $Fe_2O_3 \cdot 2SeO_2$.

3. Получены рентгенограммы и ИК-спектры средних селенитов и окоселенита железа (III).

Литература

1. Чижиков Д. М., Счастливым В. П. Селен и селениды. М., 1964, стр. 40.
2. Nilson L. F. *Bl. Soc. Chim.*, **2**, 23, 495, 1875.
3. Bouzougeap В. *Ann. Chim. Phys.*, **6**, 18, 329, 1889.
4. Самплавская К. К., Селиванова Н. М., Мазепова В. И. *Изв. вузов, Хим. и хим. технология*, № 4, 540, 1962.
5. Шарло Г. *Методы аналитической химии*. М., 1966, стр. 620.
6. Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. Б., Ошерович Р. Х. *Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений*. М., 1965, стр. 45.

Белорусский технологический
институт

Поступило в редакцию 31.V 1968