

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, М. И. БЕРЕЗИНА, Г. Ф. ПИНАЕВ

О ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ СЕЛЕНИТА МАГНИЯ

Селенит магния относится к числу соединений, имеющих практическое значение в химической технологии. Между тем вопрос о термическом разложении этого соединения выяснен недостаточно.

Впервые селенит магния был получен из углекислого магния и селенистой кислоты [1]. Нильсон и Бутзорино синтезировали $MgSeO_3 \cdot 6H_2O$ взаимодействием растворов хлористого или сернокислого магния с селенистой кислотой [2]. Феррари [3] изучал рентгеноструктурные характеристики селенита магния и установил, что кристаллы $MgSeO_3 \cdot 6H_2O$ обладают гексагональной структурой.

В работе [4] приведены термодинамические свойства селенитов магния, исследовались водная и безводная, кристаллическая и аморфная формы селенита, определены величины межплоскостных расстояний и стандартные теплоты образования селенита магния.

Чухланцев [5] приводит данные по произведению растворимости селенита магния в слабокислых водных растворах.

Данных о поведении селенита магния при нагревании в литературе нами не обнаружено.

Цель этой работы — изучение процесса разложения $MgSeO_3 \cdot 6H_2O$ при нагревании на воздухе.

В качестве методов исследования применяли термографию, рентгенографию, термогравиметрию, ИК-спектроскопию, а также химические методы анализа.

Исходный селенит магния был получен путем обменной реакции водных растворов селенистого натрия и хлористого магния, взятых в стехиометрическом соотношении при $pH=7$. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали при температуре 50—60 °С.

Синтезированный селенит магния, по данным химического и рентгенографического анализов, представляет собой кристаллогидрат состава $MgSeO_3 \cdot 6H_2O$. Химический анализ образцов проводили по методике, основанной на трилометрическом определении магния и йодометрическом определении селена.

Рентгенограммы селенита магния снимали в камере УРС-50-ИМ с ионизационной записью на медном отфильтрованном излучении.

ИК-спектры были получены на спектрофотометре UR-10.

Результаты исследования полученного продукта, а также визуальные наблюдения с использованием микроскопа МИН-8 хорошо согласуются с данными Лещинской и Селивановой [4].

Для термографического исследования использовали установку, описанную в работе [6], а также пирометр Курнакова ФПК-59.

Кривая нагревания $MgSeO_3 \cdot 6H_2O$ приведена на рис. 1 (скорость нагрева — 10 град/мин, навеска — 0,8 г).

Потерю веса и кривую ДТА при температуре до 500 °С снимали на дериватографе системы «Паулик».

Для изучения твердых фаз, образующихся в ходе термического разложения $\text{MgSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, прогрев исходного селенита проводили в условиях, аналогичных условиям термографирования в интервале температур 400—900 °С, выдерживая образец при заданной температуре в течение 15—30 мин.

Кривая нагревания синтезированного селенита магния (рис. 1) характеризуется тремя эндотермическими эффектами при температурах 120—400, 720—820, 820—900 °С и экзотермическим эффектом при 445—465 °С.

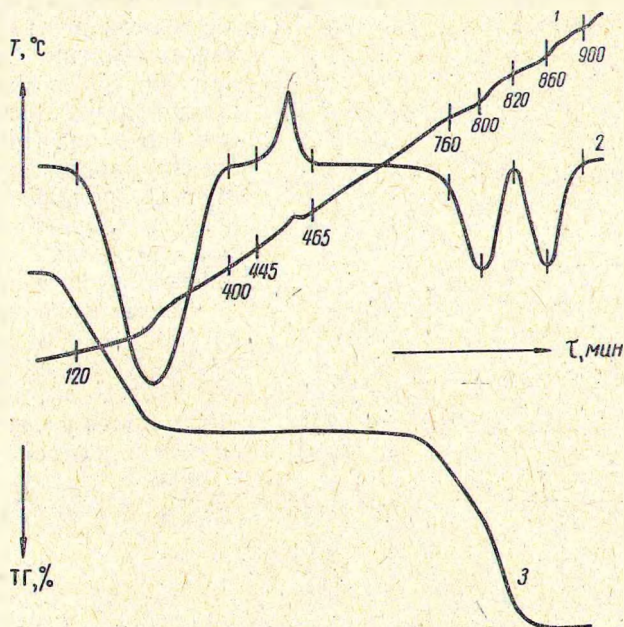


Рис. 1. Термограмма $\text{MgSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

1 — температура нагрева образца (T), °С; 2 — дифференциальная запись температуры (ДТА); 3 — потери веса образца (ТГ)

По изменению веса образца и анализам твердых продуктов (таблица) было установлено, что первый эндотермический эффект на термограмме обусловлен процессом обезвоживания селенита магния. Результаты дериватографического исследования подтверждают, что удаление шести молекул воды осуществляется в одну стадию.

Химический анализ образцов, прокаленных при 400 °С в течение 10, 15 и 30 мин, свидетельствует об образовании безводного селенита маг-

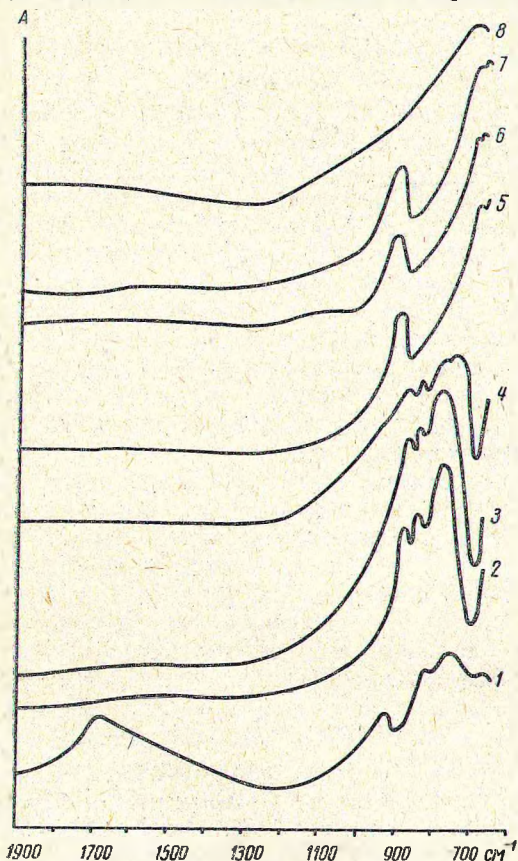
Химический состав продуктов обжига $\text{MgSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (продолжительность обжига 20 мин)

Температура обжига, °С	%		%		потеря веса, %	
	теоретич.	практич.	теоретич.	практич.	теоретич.	практич.
Исходная	9,37	9,56	30,46	30,26	—	—
400	16,06	16,20	52,20	51,90	41,70	41,76
500	—	16,20	—	52,00	—	—
600	—	16,21	—	51,90	—	—
700	—	21,40	—	38,90	—	—
800	—	27,70	—	34,40	—	—
850	—	56,90	—	3,30	—	—
900	61,30	60,40	0	0	84,46	84,20

ния. Рентгенографические данные указывают на аморфность полученного продукта.

Экзотермический эффект 445—465 °С соответствует процессу кристаллизации безводного рентгеноаморфного селенита магния, что подтверждают рентгенограммы образцов, полученных при температурах 400—500 °С.

Два эффекта в интервале температур 720—900 °С отвечают эндотермическим процессам отщепления двуокиси селена при термической диссоциации селенита магния с образованием в качестве промежуточно-



го соединения новой фазы. Наличие этой фазы в образцах селенита магния, обожженных при 750, 800 и 850 °С, подтверждают данные инфракрасной спектроскопии (рис. 2). На ИК-спектре продукта разложения $MgSeO_3$ появляется новая полоса поглощения (900 см^{-1}), обусловленная образованием промежуточного соединения.

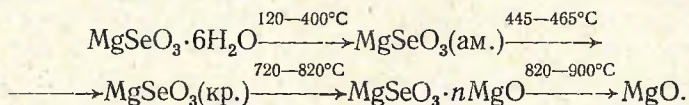
Согласно кривой потери веса (рис. 1), безводный селенит магния устойчив до температуры 680 °С. Затем начинается интенсивное выделение двуокиси селена, которое завершается к 900 °С. Конечным продуктом разложения $MgSeO_3 \cdot 6H_2O$

Рис. 2. ИК-спектры поглощения $MgSeO_3 \cdot 6H_2O$ и продуктов его разложения:

1 — исходного продукта; 2—8 — продуктов разложения при температурах: 450 °С (2), 600 (3), 700 (4), 750 (5), 800 (6), 850 (7) и 900 °С (8)

является окись магния. Об этом свидетельствуют результаты рентгенографического анализа. На рентгенограммах образцов селенита магния, прокаленных при температурах 700—850 °С, наряду с линиями, соответствующими селениту, появляются линии, отвечающие окиси магния. О термической диссоциации селенита магния с образованием свободной окиси магния можно судить и по ИК-спектрам образцов (рис. 2). Спектр образца, полученного при обжиге до 900 °С, идентичен спектру прокаленной окиси магния.

Таким образом, изучение термического разложения кристаллогидрата селенита магния на воздухе позволяет предложить следующую схему разложения этой соли:



Литература

1. Berzelius. Bull. Soc. chim., 21, 253, 1874.
2. Nilson. Ann. Chim. Phys., 18, 309, 1889.
3. Ferrari. Gazz. chim. Ital., 80, 151, 1950.
4. Лещинская З. Л., Селиванова Н. М. ЖНХ, 11, 260, 1966.
5. Чухланцев В. Г. ЖАХ, 1, 2300, 1956.
6. Печковский В. В., Пинаев Г. Ф., Березина М. И. Материалы научно-технической конференции по итогам научных работ 1968 года. БТИ им. С. М. Кирова. Минск, 1969, стр. 205.

*Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова*

*Поступило в редакцию
31.1 1969*