

УДК 546.23+543.422

Р. Я. МЕЛЬНИКОВА, В. Н. МАКАТУН, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ И,  
А. Е. ПОТАПОВИЧ, В. З. ДРАПКИН

### ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ ДИГИДРАТОВ СЕЛЕНИТОВ ЦИНКА И МАРГАНЦА

Методами термического, рентгенофазового, химического анализа, ИК спектроскопии, протонного магнитного резонанса и электронного парамагнитного резонанса изучен процесс термической дегидратации  $ZnSeO_3 \cdot 2H_2O$  и  $MnSeO_3 \cdot 2H_2O$ . Показано, что процесс обезвоживания двухводных селенитов цинка и марганца осуществляется одновременно по двум направлениям. Предложена схема процесса дегидратации  $ZnSeO_3 \cdot 2H_2O$ .

По данным [1–3], обезвоживание дигидратов селенитов  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  (конфигурация  $d^7-d^9$ ) сопровождается значительным разрушением селенит-анионов, с потерей двуокиси селена. Этот эффект связывается с гидролизом селенитов путем передачи протона координированной молекулы воды к аниону по сильной водородной связи. Вероятность отщепления протона от аквакомплексов, образованных ионами переходных металлов  $d^5$  и  $d^{10}$ , должна заметно уменьшаться, и в соответствии с этим в селенитах цинка и марганца наблюдаемая экспериментально степень разложения соли при дегидратации должна быть существенно меньше, или этот эффект может вообще не наблюдаться.

Целью работы явилось изучение реакций термического обезвоживания двухводных селенитов цинка и марганца для получения систематических данных о закономерностях дегидратации этой группы гидратов. Методика записи ДТА и ТГ кривых подробно описана нами в работе [2].

Сведения о термическом разложении указанных веществ малочисленны и плохо согласуются между собой. Согласно [4, 5], дегидратация  $ZnSeO_3 \cdot 2H_2O$  протекает в две стадии с образованием промежуточного моногидрата. Последний теряет воду с получением  $\alpha$ -модификации безводного  $ZnSeO_3$ , превращающегося при дальнейшем нагреве в устойчивый  $\beta$ - $ZnSeO_3$ , который плавится при  $620^\circ C$  и полностью диссоциирует до  $ZnO$  при  $660-700^\circ C$  при атмосферном давлении. Сведений о характере дегидратации  $MnSeO_3 \cdot 2H_2O$  в литературе не обнаружено.

Условия формирования кристаллических двухводных селенитов марганца и цинка близки, причем диапазон концентраций и температур, в котором происходит осаждение дигидратов, является чрезвычайно узким. Оптимальными условиями получения дигидратов селенитов  $Mn$  и  $Zn$  являются: быстрое (1–3 м) сливание концентрированных (не ниже  $2N$ ) растворов соответствующих сульфатов и нейтрализованной едким натром до pH 8–9 селенистой кислоты при температуре  $1-2^\circ C$  и последующее длительное (7–14 дней) выдерживание образующегося аморфного осадка под маточником в холодильнике. В результате образуются бесцветные призматические кристаллы  $ZnSeO_3 \cdot 2H_2O$  и крупные бледно-розовые ромбические кристаллы  $MnSeO_3 \cdot 2H_2O$  размером до 700 мк. При более низких концентрациях и повышенных температурах продукты загрязнены низ-



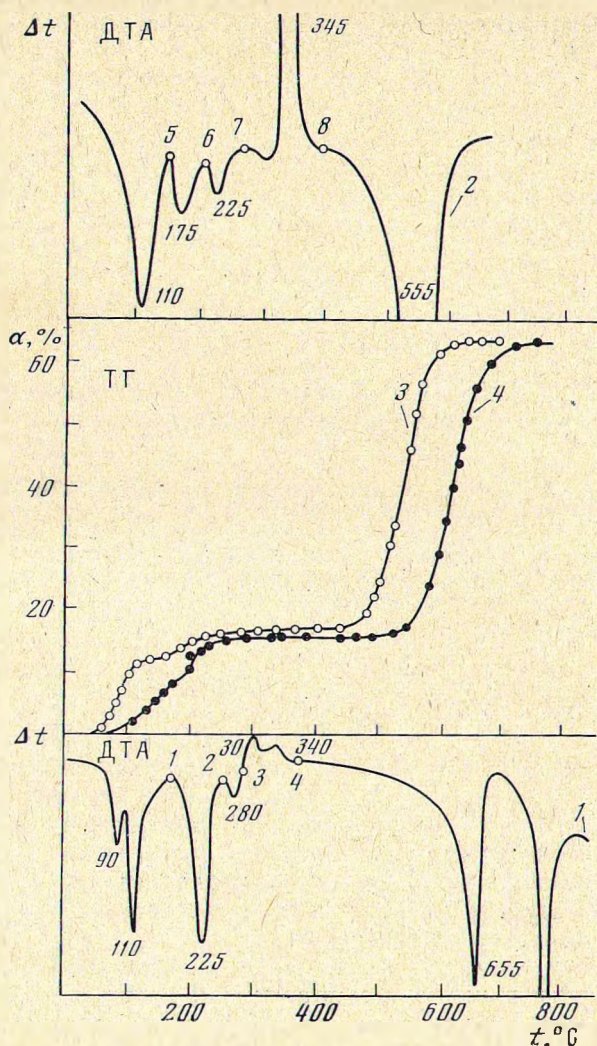


Рис. 1. Дифференциально-термические (ДТА) и термогравиметрические (ТГ) кривые нагревания  $ZnSeO_3 \cdot 2H_2O$ , полученные при атмосферном давлении (1, 4) и в вакууме (2, 3)

шими гидратами. Парамагнитные метки  $Mn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  вводили добавлением в раствор определенного количества сульфатов марганца и меди.

По данным химического, термического и рентгенофазового анализов, полученные образцы соответствуют вышеприведенным формулам и описанным в литературе дигидратам. Представления о структурных превращениях исследуемых веществ при нагревании получены методами рентгенографии, ИК спектроскопии, протонного магнитного резонанса (ПМР), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Согласно структурным данным [6], две молекулы воды в  $ZnSeO_3 \cdot 2H_2O$  существенно неравноценны — одна из них находится на сравнительно небольшом (2,05 Å) расстоянии от катиона и может образовывать две водородные связи с соседними  $SeO_3^{2-}$ -группами длиной 2,82 и 2,89 Å; расстояние M—O для второй молекулы воды заметно больше (2,32 Å), при этом по пространственным соображениям, если один из атомов водорода образует сравнительно короткую H-связь длиной 2,78 Å, второй должен оставаться практически свободным. Отмеченная неравноценность моле-



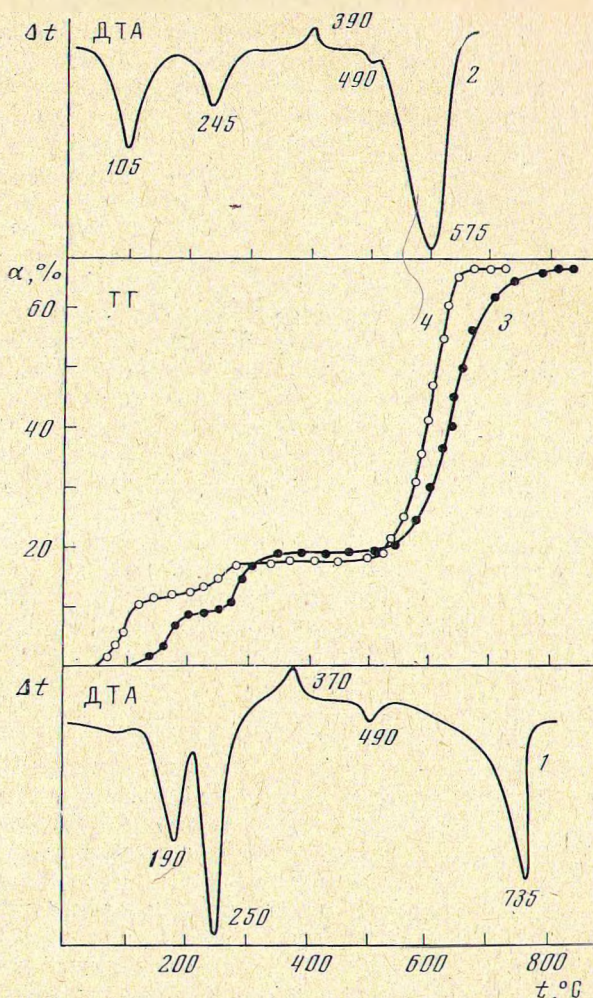


Рис. 2. Дифференциально-термические (ДТА) и термогравиметрические (ТГ) кривые нагревания  $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , полученные при атмосферном давлении (1, 3) и в вакууме (2, 4)

кул воды в структуре находит свое отражение и в ИК спектрах, где в области  $\delta(\text{НОН})$  регистрируются две полосы при 1630 (1640) и 1520 (1535)  $\text{см}^{-1}$  (в скобках приведены значения волновых чисел максимумов полосы поглощения при температуре жидкого азота). В области  $\nu(\text{ОН})$  фиксируются четыре хорошо разрешенные полосы при 3440 (3425), 3260 (3230), 3130 (3135), 3035 (3010)  $\text{см}^{-1}$ . Полуширина высокочастотной полосы составляет всего около 50  $\text{см}^{-1}$  и ее можно отнести к колебанию практически несвязанной ОН-группы молекулы воды, при этом основной вклад в величину сдвига  $\nu(\text{ОН})$  относительно парообразной воды вносит ее координация ионом металла. Остальные полосы соответствуют колебаниям ОН-групп, связанных Н-связями различной энергии. Исходя из направления температурного сдвига, полоса при 3130  $\text{см}^{-1}$  может быть отнесена к обертону  $\delta(\text{НОН})$ . Аналогичный характер ИК спектра  $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  позволяет предполагать подобное состояние воды и в этом гидрате. Соответствующие полосы поглощения при комнатной температуре наблюдаются при 3415, 3310, 3220, 2995, 1645 и 1565  $\text{см}^{-1}$ .

Спектр ПМР  $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  типичен для гидратов с молекулярной водой в условиях жесткой решетки. Значения второго момента спектра  $23\text{a}^2$  и



среднее межпротоновое расстояние — 1,61 Å также обычны. Параметры спектра при изменении температуры от  $-110^{\circ}\text{C}$  до температуры начала разложения гидрата заметно не изменяются, что подтверждает следующую из структурных и ИК спектроскопических данных относительно высокую жесткость связи молекул воды и отсутствие ее диффузионной

и реориентационной подвижности и при повышенных температурах. Следствием этой жесткости и энергетической неравноценности молекул в структуре является также присутствие в ИК спектре набора либрационных полос при достаточно высоких частотах ( $840, 810, 780, 667, 615\text{ см}^{-1}$  в селените цинка при температуре жидкого азота).

Характер спектра ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в исходном  $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  перестает зависеть от концентрации примесных ионов в растворе при их содержании менее 1%. Спектр  $\text{Mn}^{2+}$  очень сложен, что, по-видимому, связано с наложением спектров от нескольких неэквивалентных ионов. В спектре  $\text{Cu}^{2+}$  эта неэквивалентность не разрешается и анизотропный спектр имеет параметры  $g_1=2,42$ ;  $g_2=2,11$ ;  $g_3=2,06$ ;  $A_1=-86 \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ ;  $A_3=35 \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ .

Исходя из приведенных данных можно ожидать, что удаление уже первых порций воды из дигидратов должно сопровождаться существенной перестройкой исходной структуры. Неравноценность молекул воды и существование в изучаемых системах устойчивых моногидратов позволяет предположить возможность накопления на промежуточных стадиях обезвоживания одноводных солей.

Характер дегидратации двухводных селенитов марганца и цинка существенно зависит от условий проведения реакции, прежде всего, от внешнего давления. Соответствующие кривые дегидратации на воздухе и при непрерывной откачке при давлении  $\sim 10^{-2}$  мм рт. ст. приведены на рис. 1, 2. В низко-

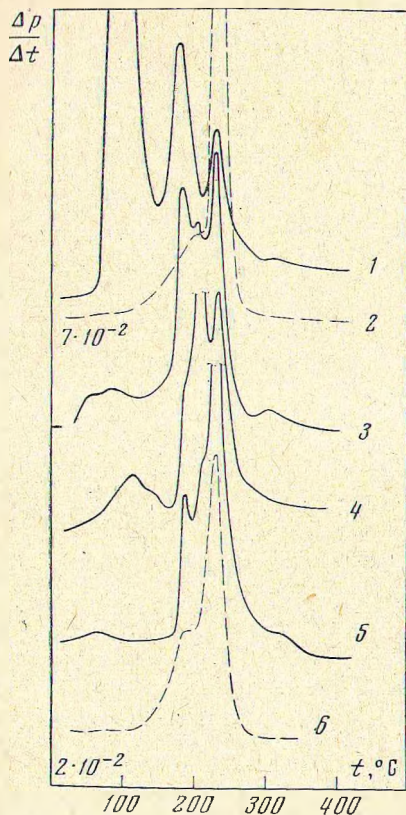


Рис. 3. Дифференциально-термобарометрические кривые (ДТВ)  $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{ZnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2), образцов, полученных путем дегидратации  $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в изотермических условиях при атмосферном давлении до  $\Delta m=8,55\%$  (4), в вакууме до  $\Delta m=8\%$  (3),  $\Delta m=11,8\%$  (5) и образца, прогретого в условиях термографирования до  $150^{\circ}\text{C}$  (6)

температурной части кривых ДТА крупнокристаллических образцов иногда появляются дополнительные пики; кривые нагревания в вакууме и растертых образцов при атмосферном давлении не зависят от типа образца. Положение перегиба на ТГ-кривой изменяется в зависимости от давления от  $\sim 8\%$  при атмосферном давлении, что формально соответствует удалению одного моля воды до  $\sim 12\%$  при откачке. Конечная потеря массы на стадии дегидратации ( $16,0\%$  для  $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $17,0\%$  для  $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) соответствует практически стехиометрическому обезвоживанию дигидратов. О более сложном, чем для простого двухстадийного процесса, течении реакции дегидратации свидетельствует и характер кривых ДТА, на которых отмечается ряд эндотермических эффектов с минимумами при  $90, 140, 225$  и  $280^{\circ}\text{C}$  для  $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при атмосферном давлении и при  $140, 175$  и  $225^{\circ}\text{C}$  в вакууме. Соответствующие эффекты для



$\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  расположены при 190, 250°С и 105, 245°С. При дальнейшем нагреве на участке кривых, где отсутствует потеря массы, регистрируются экзотермические превращения с температурами эффектов 305, 340°С (в вакууме 345°С) для  $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 370 (в вакууме 390°С) для  $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В дальнейшем безводный селенит цинка плавится при 655°С и разлагается до окиси цинка при 770°С. В вакууме он диссоциирует до температуры плавления (минимум на кривой ДТА при 555°С). Безводный селенит марганца на воздухе диссоциирует до  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (эндозффект при 735°С) без плавления при откачке температура диссоциации снижается до 575°С, при этом в твердой фазе остается  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , а в газовую фазу удаляется смесь  $\text{SeO}_2$  и элементарного селена, что является следствием окисления  $\text{Mn}^{2+}$  выделяющейся двуокисью селена.

Дифференциальные кривые удаления воды (ДТБ, рис. 3) также подтверждают усложненный характер дегидратации. Примечательно, что в образце, обезвоженном в изотермических условиях до степени потери массы, соответствующей образованию моногидрата, регистрируется ряд эффектов и кривая приблизительно соответствует дегидратации одноводного гидрата лишь при степенях потери массы более 12%, чему может быть приписан эффект при 225°С (300°С для соли марганца), вследствие характерной для моногидратов независимости его положения от давления и совпадения температур обезвоживания с таковыми для чистых фаз [7].

Анализ промежуточных образований, выделенных в характерных точках кривых нагревания и полученных при изотермическом нагреве, показывает, что дегидратация в вакууме и при атмосферном давлении протекает несколько различными путями. По согласующимся данным рентгенофазового и ИК спектроскопического анализов, для селенита цинка, нагретого до 150°С (рис. 1, точка 1) регистрируются только линии моногидрата и очень слабые пики исходного дигидрата. В точке 2 — отчетливые рефлексы  $\alpha\text{-ZnSeO}_3$ , который, по [5], образуется только как продукт дегидратации моногидрата и не получается другими путями, и слабые линии  $\beta\text{-ZnSeO}_3$ . В точке 3 интенсивность линий  $\beta$ -модификации возрастает; линии  $\alpha\text{-ZnSeO}_3$  сохраняют прежнюю интенсивность. Наконец, в точке 4 единственной определяемой фазой является  $\beta\text{-ZnSeO}_3$ . В вакууме (точка 5) обнаруживаются две кристаллические фазы, соответствующие ди- и моногидрату. Нужно заметить, что на рентгенограммах линии дигидрата присутствуют в образцах, обезвоженных даже на 70%. Это, по-видимому, связано с тем, что при низкотемпературной дегидратации продукт сохраняет метастабильную структуру исходного гидрата, что подтверждается также и сохранением видимой в микроскоп внешней огранки кристалла. В точке 6 регистрируются только линии моногидрата, однако ИК спектр имеет диффузный характер, типичный для разупорядоченных образцов. При дальнейшем нагреве (точка 7) единственной кристаллической фазой является  $\alpha\text{-ZnSeO}_3$ , переходящий далее в  $\beta\text{-ZnSeO}_3$  (точка 8). Все наблюдаемые в продуктах вакуумтермической обработки рефлексы кристаллических фаз малоинтенсивны и не соответствуют используемому в анализе количеству вещества по сравнению с исходными веществами или продуктами прогрева на воздухе. Превращения при нагревании селенита марганца при различных давлениях качественно аналогичны.

Своеобразно поведение парамагнитной метки в процессе дегидратации. Уже в состоянии 1, несмотря на то, что для этого препарата обнаруживаются значительные количества кристаллического моногидрата, в котором по независимым данным в спектре ЭПР обнаруживается отчетливая СТС со слабой зависимостью констант расщепления от температуры, СТС исчезает, и спектр при комнатной температуре представляет собой бесструктурную анизотропную линию со значениями  $g$ -фактора:  $g_1 \approx g_2 = 2,25$ ;  $g_3 = 2,06$ . При понижении температуры степень разрешения СТС постепенно увеличивается и при 77°К в спектре присутствуют семь хорошо разрешенных линий со средними значениями  $g$ -факторов  $g_1 = 2,44$ ;

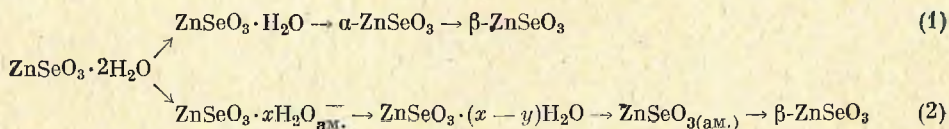


$g_2=2,13$ ;  $g_3=2,06$  и константами расщепления  $A_1=72 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $A_3=48 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Такой характер спектров может быть обусловлен динамическим эффектом Яна — Теллера [8], когда координационный полиэдр иона имеет высокую степень лабильности. Параметры спектра ЭПР  $\beta\text{-ZnSeO}_3$  не зависят от температуры и близки к исходному дигидрату.

Особо нужно отметить, что в спектре образца, соответствующего состоянию 2, при низкой температуре отчетливо прослеживаются два типа ионов меди в существенно различном окружении.

Спектр ионов  $\text{Mn}^{2+}$  меняется еще более радикальным образом по мере дегидратации. Так, если в состоянии 1 еще регистрируется относительно малоинтенсивный спектр с измененной по сравнению с исходным СТС, то при дальнейшей дегидратации падает как разрешение СТС, так и общая интенсивность спектра, и в состояниях 3, 7 при используемых чувствительностях прибора спектр практически не наблюдаем. После кристаллизации  $\beta\text{-ZnSeO}_3$  в спектре регистрируется 6 линий СТС с  $g$ -фактором центра группы линий 4,0 при отсутствии поглощения в более сильных полях вплоть до 8000 э. Такой характер спектра сохраняется и после плавления и последующего затвердевания образца. После разложения селенита до окиси цинка вновь наблюдается очень сложный спектр в области с  $g \approx 2$ . Исчезновение спектра на промежуточных стадиях вряд ли может быть объяснено агрегацией примесных ионов и связано со специфическими свойствами матрицы, поскольку при относительно низких температурах в условиях ограниченной диффузионной подвижности коагуляция примесей и последующее их разбавление маловероятны.

Полученный комплекс экспериментальных данных позволяет заключить, что обезвоживание двуводных селенитов цинка и марганца осуществляется по двум протекающим одновременно процессам, что в случае  $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  может быть изображено следующей схемой:



При атмосферном давлении реакция идет преимущественно по пути (1), а при понижении давления возрастает концентрация продуктов, образующихся по пути (2). О наличии в промежуточных продуктах дегидратации аморфной фазы переменного состава говорит сопоставление наблюдаемых степеней превращения с данными термического анализа и поведения парамагнитных меток в процессе дегидратации. Существенно, что несмотря на отмеченную сложность дегидратации, потеря воды осуществляется стехиометрически, в отличие от аналогичных соединений кобальта, никеля и меди. Это находится в согласии с меньшей энергией водородной связи в изучаемых гидратах и, соответственно, меньшей вероятностью отщепления протона от молекулы воды и отсутствием по данным ПМР, изолированных протонов в этих гидратах как продуктов диссоциации координированной воды. В соответствии с этим гидролитического расщепления селенитов марганца и цинка при дегидратации их гидратов не наблюдается. Кроме того, сравнение характера термической дегидратации в ряду однотипных двуводных селенитов элементов  $d^5 - d^{10}$  показывает, что в аквакомплексах с жестко связанными молекулами воды состав и состояние промежуточных продуктов определяется не столько структурной неравнозначностью молекул воды, сколько энергией и способом их взаимодействия с окружающими частицами.

## Литература

1. В. Н. Макагун, В. В. Печковский, В. М. Горьев. Ст. в сб. «Общая прикладная химия», Минск, 1970, вып. 2, стр. 184.
2. В. В. Печковский, В. Н. Макагун, Р. Я. Мельникова. Ж. неорган. химии, 18, 2023 (1973).
3. В. Н. Макагун, В. В. Печковский, Р. Я. Мельникова, М. Н. Рыер. Ж. неорган. химии, 19, 3378 (1974).
4. W. G. R. Samargo, D. P. Svisero. An. Acad. Brasil. cienc., 40, 207 (1968).
5. Л. Я. Марковский, Ю. П. Сапожников. Ж. структ. химии, 1, 346 (1960).
6. В. Ф. Гладкова, Ю. Д. Кондрашов. Кристаллография, 9, 190 (1964).
7. В. Н. Макагун, Р. Я. Мельникова, Т. И. Баранникова. Коорд. химия, 1, 920 (1975).
8. B. L. Silver, D. Getz. J. Chem. Phys., 61, 638 (1974).

Белорусский технический институт  
им. С. М. Кирова  
Институт физико-органической химии  
Академии наук БССР

Поступила в редакцию  
8 апреля 1977 г.