

Seal 5

Se_2O_5 (к)
(Т_м)

162-II-ТКВ

Соколов В.Б.

Температура плавления Se_2O_5 - /к/, 1 с.

$Se_2O_5(x)$
(ΔH)

~~1668~~
162-II-TLB

Колесов В.П.

Энтальпия образования селеноксиселената,

3 с.

Se₂O₅
SeO₃

23 Б28. О термическом разложении окисла шести-¹⁹⁶²
валентного селена и о соединении Se₂O₅. Jerschke,
witz H.—G., Menning K. Über die thermische Zer-
setzung des Selen (VI)-oxids und die Verbindung Se₂O₅.
«Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1962, 319, № 1-2, 82—
93 (нем.; рез. англ.)

Путем определения давления кислорода и измерения электропроводности изучено термич. разложение SeO₃ (I) в интервале т-р 165—185°. Термич. разложение I протекает ступенчато. При выдерживании расплавленного I при 165—175° разложение идет только до образования Se₂O₅ (II). При т-ре > 175° разложение идет дальше до образования SeO₂ (III). Реакция разложения I катализируется селенат-ионом; добавление к I небольших кол-в K₂SeO₄ во много раз ускоряет разложение. Чистый I плавится при 118° в прозрачную бесцветную жидкость. При 175° уд. электропроводность (χ) расплава составляет $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ ом⁻¹ см⁻¹. Со временем χ увеличивается, достигая максим. величины ($5 \cdot 10^{-3}$ ом⁻¹ см⁻¹) при отношении SeO₂ : SeO₃ = 1 : 1. Авторы предполагают, что образование

X. 1963. 23

см. мфоб

ионов в расплаве протекает по схеме: $\text{SeO}_2 \rightleftharpoons \text{SeO}^{2+} + \text{O}^{2-}$, $\text{O}^{2-} + \text{SeO}_3 \rightleftharpoons \text{SeO}_4^{2-}$ или суммарно: $\text{SeO}_2 + \text{SeO}_3 \rightleftharpoons \text{SeO}^{2+} \cdot \text{SeO}_4^{2-}$. В чистом виде II получен термич. разложением I при 175° . Дебаеграмма II отличается от дебаеграмм I и III. Окисел II — белое кристаллич. в-во, в отсутствие влаги устойчивое при комнатной т-ре, медленно разлагающееся при 185° с образованием III и плавящееся с частичным разложением при $224 \pm 1^\circ$. В высоком вакууме II возгоняется без разложения при 145° . Переохлажденный расплав II имеет при 175° $\chi = 5 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, что заставляет предположить диссоциацию II по схеме $\text{SeO}^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$.

Д. Паладе

Se₂O₅

The thermal decomposition of selenium(VI) oxide, and the compound Se₂O₅. H. G. Jerschewitz and K. Menning (Deut. Akad. Wiss., Berlin). *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 319, 82-93 (1962). The decompn. of SeO₃, studied tensiometrically at 165-84°, is at first slow, then rapid, and finally ceases as the melt solidifies to white, cryst. Se₂O₅. The elec. cond. of the melt increases 10⁴-fold with increasing decompn. (to 5×10^{-3} ohm⁻¹ in supercooled melt at 175°). The cond. and autocatalysis are attributed to $\text{SeO}_2 + \text{SeO}_3 \rightleftharpoons \text{SeO}^{++} + \text{SeO}_4^{--}$. K₂SeO₄ and to a lesser degree H₂SeO₄ also catalyze the decompn. SeO₂ accelerates the decompn., but only to the extent required to form the added amt. of SeO₂. The proposed mechanism involves slow, spontaneous decompn. of SeO₃ to SeO₂ and O, formation of ions from SeO₂ and SeO₃, and formation of polyselenates, (Se_{n+1}O_{3n+4})⁻⁻; from SeO₄⁻⁻ and SeO₃. Rapid decompn. of the polyselenate is halted by crystn. of Se₂O₅. Se₂O₅ is stable in dry air at room temp., decomp. slowly above 180°, m. $224 \pm 1^\circ$ with vigorous decompn., sublimes slowly at 145° at 10⁻⁵ mm. pressure. X-ray diffraction diagrams of SeO₂, SeO₃, and Se₂O₅ are compared. For $\text{SeO}_{2(s)} + \text{SeO}_{3(s)} \rightarrow \text{Se}_2\text{O}_{5(s)}$, $\Delta H = -4.3$ kcal./mole, calcd. from the calorimetrically detd. heats of soln. of SeO₃ and Se₂O₅ (-32.5 and -27.3 kcal./mole, resp.).

Richard H. Jacquith

C. A. 1963.
- 58.4

3083 cd

Se₂O₅

парам.
решетки

7 Б412. Основные кристаллографические данные для Se₂O₅. Zák Z., Dostál K. Grundlegende kristallographische Daten des diselenpentoxids, Se₂O₅. «Collect. Czech. Chem. Commun.», 1978, 43, № 10, 2509—2511 (нем.)

Осуществлены синтез (нагреванием смеси окислов SeO₂ и SeO₃ в водн. р-ре селеновой к-ты при 130°) и рентгенографич. исследование (методы порошка, прецессии и Вейсенберга) кристаллов Se₂O₅. Основные простые формы призматич. кристаллов {100}, {010}, {001}. Параметры монокл. решетки: a 4,583, b 6,972, c 13,89 Å, β 91,98°, $Z=4$, ф. гр. $P2_1/c$. Приведены значения I , $d(hkl)$ рентгенограммы порошка.

С. В. Соболева

2.1979, N 7

Se₂O₅

кристал.
структ.

14 Б442. Кристаллическая структура диселенпентоксида Se₂O₅. Zák Z. Crystal structure of diselenium pentoxide Se₂O₅ «Z. anorg. und allg. Chem.», 1980, 460, № 1, 81—87 (англ.; рез. нем.)

Изучена кристаллическая структура Se₂O₅, монокристаллы к-рого получены по методике, описанной ранее (Zák Z., Kristallogr. Collect. Czechoslov. Chm. Commun., 1978, 13, 2509). Параметры монокл. решетки: a 0,4585, b 0,6972, c 1,389 нм, β 91,98°, $Z=4$, ρ (выч.) 3,56 г (изм.) 3,58, ф. гр. $P2_1/c$. Уточнение выполнено в полноматричном приближении по 855 отражениям (камера Вейсберга) до $R=0,116$. Структура построена из бесконечных зигзагообразных цепочек, $[-\text{Se}(\text{O})-\text{O}-\text{Se}(\text{O}_2)-\text{O}-]_n$ тянущихся вдоль оси y , в к-рых попеременно чередуются атомы Se(6+) и Se(4+). Атомы Se(6+) имеют тетраэдрич. координацию (Se—O 0,1566—0,1732 нм). Полиэдр атомов Se(4+) также тетраэдр, одна из вершин к-рого неподделенная электронная пара атома Se (Se—O 0,1599—0,1918 нм). Расстояния Se—O соседних цепочек 0,2605—0,2988 нм. М. Б. Варфоломеев

2: 1980 N 14