

Г. Ф. ПИНАЕВ, В. П. ВОЛКОВА

ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СЕЛЕНИТА ЖЕЛЕЗА (III)

Селенит железа (III), отвечающий составу $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SeO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, впервые получил Берцелиус [1, 2] путем сливания водных растворов хлорного железа и селенистой кислоты при нагревании.

Нильсон [3] получил селениты состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SeO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SeO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Муспратт [4] из растворов селенита натрия и хлорного железа получил соль $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SeO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Будзурино [5] нашел, что при нагревании в закрытом сосуде десятиводного селенита железа с селенистой кислотой, взятых в различных соотношениях, получают кристаллические соли состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SeO}_2 \times \times 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Чухланцев [6], изучая растворимость селенита железа, получал исходную соль сливанием в стехиометрическом соотношении 0,2 н. раствора сульфата железа и 0,1 н. раствора селенита натрия. В растворе поддерживалось рН, 5 ÷ 6. Полученный продукт, по мнению автора, имел соотношение $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SeO}_2$, равное 1:3,04.

По методике [7] селенит железа получают осаждением из концентрированных растворов хлорного железа и подщелоченного селенистокислого аммония (слабо-розовая окраска фенолфталеина) с молярным отношением $\text{SeO}_2 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3 \pm 0,1$. К сожалению, описанные выше методики оказались невоспроизводимыми, так как получаемые продукты по составу значительно отличались от среднего селенита.

Было выполнено исследование методики получения селенита железа осаждением из растворов в зависимости от следующих факторов: концентрации исходных растворов, соотношения ионов железа и селенита, рН и температуры сливаемых растворов, выбора исходной соли железа.

Селенит железа получали путем сливания растворов солей железа (III) и селенистой кислоты или селенита натрия.

Осаждение селенита железа проводили в литровом стакане с магнитной мешалкой. Сливание растворов солей железа и селенистой кислоты производилось одновременно с одинаковой скоростью с таким расчетом, чтобы концентрация ионов железа и селенита в растворе была постоянной во времени.

Кислотность исходных растворов доводили до заданной величины рН растворами соляной кислоты или едкого натра и измеряли на лабораторном рН-метре ЛПУ-01. Полученный осадок отделяли от маточника декантацией с последующей фильтрацией на стеклянном фильтре или на центрифуге с числом оборотов 10 тыс/мин.

Осадки селенита железа отмывали до отсутствия хлоридов по реакции с азотнокислым серебром (в случае применения для синтеза хлор-

ного железа) или до отсутствия нитратов в промводах по реакции с дифениламинсерной кислотой (в случае применения нитрата железа).

Полученные осадки селенита железа промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом; сушили при 30—40°C в сушильном шкафу в течение 8 час.

В полученном продукте определяли содержание селена и железа. Анализ на селен проводили титрованием тиосульфатом [8] после осаждения селена 15%-ным раствором солянокислого гидразина [9] и растворения в соляной кислоте с добавкой HNO_3 .

Железо определяли титрованием трилоном Б в присутствии индикатора — сульфосалициловой кислоты [10].

Первоначально были проведены опыты по получению селенита железа из 1 н. растворов FeCl_3 и H_2SeO_3 , взятых в эквимолекулярных количествах при различных рН в интервале 0,45—6,0 ед. рН (табл. 1).

Таблица 1

Результаты синтезов селенита железа из 1 н. растворов FeCl_3 и H_2SeO_3 , взятых в эквимолекулярных количествах при различных рН

рН в исходном растворе	Состав полученного продукта, %		Весовое отношение Se/Fe	Характеристика продукта
	Se	Fe		
0,45	41,46	18,38	2,26	зеленый
0,50	41,91	17,78	2,35	»
0,60	39,49	17,27	2,28	»
0,75	41,81	18,23	2,29	»
0,93	40,06	17,47	2,29	»
1,05	35,57	16,53	2,15	»
1,20	31,67	15,16	2,09	светло-зеленый
1,94	36,83	17,90	2,06	желто-зеленый
6,0	32,57	23,50	1,39*	светло-коричневый

* Продукт получен из 0,1 н. растворов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и H_2SeO_3

Таблица 2

Результаты синтезов селенита железа из 0,1 н. растворов FeCl_3 и H_2SeO_3 , при избытке ионов железа в растворе

рН в растворе	Соотношение Se/Fe в растворе	Состав полученного продукта, %		Весовое отношение Se/Fe	Характеристика продукта
		Se	Fe		
1,50	1:1,3	37,52	19,02	1,97	светло-зеленый
1,45	1:1,4	37,03	18,87	1,97	желто-зеленый
1,64	1:1,5	37,10	19,19	1,93	»
1,55	1:3	33,87	18,90	1,80	светло-коричневый

В предположении, что гидроокись железа может соосаждаться с селенитом железа, проведено исследование влияния избытка ионов железа в растворе на состав получаемого осадка. рН раствора поддерживали в пределах 1,45—1,64 (табл. 2).

Влияние избытка селенита на состав осадка проверяли, при избытке селенита от 10% до 10-кратного при рН раствора от 2,0 до 0,68 (табл. 3).

Были проведены опыты по выяснению влияния избытка селенит-иона на состав получаемого продукта при постоянной ионной силе раст-

вора, которая создавалась нитратом натрия (3 М). Для установления равновесия осадки выдерживали в контакте с маточным раствором в течение одной недели при комнатной температуре (см. табл. 4).

В аналогичных условиях были проведены синтезы селенита железа с использованием других солей железа — сульфата и нитрата. Продукты не отличались по составу от описанных выше.

Таблица 3

Результаты синтезов селенита железа, полученного осаждением из 0,1 н. растворов FeCl_3 и H_2SeO_3 в зависимости от pH и избытка селенит-иона

Опыт	Отношения Se/Fe в исходном растворе	pH в исходном растворе	Состав полученного продукта, %		Весовое отношение Se/Fe в осадке	Характеристика осадка
1	1:1,0	1,88	34,88	17,74	1,97*	светло-коричневый аморфный желто-зеленый светло-коричневый аморфный желто-зеленый светло-коричневый аморфный желто-зеленый светло-зеленый » зеленый » » » » » »
2		1,88	39,96	18,80	2,07	
3	1:1,1	1,90	38,24	19,26	1,99	
4	1:1,2	1,94	40,60	20,04	1,94	
5		1,94	39,00	21,35	1,83*	
6	1:1,4	2,0	39,57	19,05	2,08	
		1,5	39,53	18,80	20,10	
7, 8	1:1,5	1,5	40,28	19,05	2,11	
		1,5	38,91	17,71	2,19	
9, 10	1:2	0,68	33,93	15,22	2,23	
11, 12	1:3	0,88	39,69	17,69	2,24	
		0,86	39,25	17,43	2,25	
13	1:5	0,92	40,45	17,17	2,36	
14	1:10	1,15	42,08	16,47	2,55	

* Синтезы 1,5 проведены при t 90°C.

Таблица 4

Результаты синтезов селенита железа при постоянной ионной силе раствора (3 М)

pH исходных растворов	Содержание во влажном осадке, %		Содержание г/ионов Fe и Se в исходном растворе	Содержание в твердом осадке, %		Отношение Se/Fe, %	Удельный вес раствора	Содержание в маточнике, г/л		pH в растворе после синтеза
	Se	Fe		Se	Fe			Fe	Se	
FeCl_3 —2,1 H_2SeO_3 —2,0	5,70	2,63	стех.	36,66	17,00	2,15	1,06	0,011	0,300	1,31
»	4,68	2,03	25% изб. Se	38,26	17,87	2,14	1,05	0,047	0,527	1,36
»	5,73	2,44	50% изб. Se	36,18	16,08	2,25	1,04	0,025	0,807	1,37
»	18,65	8,46	100% изб. Se	36,77	16,12	2,28	1,05	0,004	1,412	1,42
»	17,08	7,33	200% изб. Se	38,24	16,86	2,27	1,04	—	2,020	1,5
»	7,70	3,59	20% изб. Fe	37,50	17,91	2,09	1,05	0,211	0,205	1,34
»	6,58	3,19	50% изб. Fe	33,97	16,28	2,08	1,04	0,337	0,139	1,37
»	6,36	3,22	70% изб. Fe	39,29	19,44	2,02	1,04	0,432	0,104	1,44
»	7,83	—	100% изб. Fe	33,75	17,38	1,94	1,04	0,487	0,096	—

Для выяснения вопроса об устойчивости селенита железа при контакте с водой исследовали зависимость соотношения Se/Fe от числа отмывок осадка водой. Для этого 3 г соли перемешивали в 100 мл дистиллированной воды в течение часа, затем отфильтровывали осадок и повторяли отмывку с новой порцией воды, снова отделяли осадок и т. д. Результаты приведены в табл. 5.

По данным табл. 1 следует, что при изменении рН в растворе от 0,45 до 0,93 и эквимолекулярном соотношении ионов железа и селенита состав получающегося осадка почти не меняется. Осадки содержат избыток селена. При рН, равном 2, продукты содержат недостаточное количество (дефицит) селена против стехиометрического, отвечающего средней соли (весовое отношение $Se/Fe=2,1207$ отвечает стехиометрическому). При рН=6 в растворе получается продукт светло-коричневого цвета, неоднородный по внешнему виду с большим дефицитом селена ($Se/Fe=1,39$).

Таблица 5

Влияние отмывки водой полученных осадков селенита на весовое отношение Se/Fe

Количество отмывок	Весовое отношение Se/Fe
Без отмывки	2,32
3	2,26
6	2,27
Без отмывки	2,207
5	2,153
10	2,097
15	2,047

Селенит железа по составу, близкому к стехиометрическому, был получен при рН в растворе, равном 1,05.

При 30%-ном избытке ионов железа в растворе и рН=1,5 (см. табл. 2) продукт содержит недостаток селена. При трехкратном избытке железа в растворе отношение Se/Fe в осадке снижается до 1,8, при этом получается продукт светло-коричневого цвета.

При избытке селенистокислго натрия от 10% до 50% и рН в растворе, равном 1,9—2,0, были получены продукты с несколько заниженным содержанием селена (см. табл. 3). Следовательно, нельзя получить продукт стехиометрического состава даже при избытке селенит-иона в растворе при рН=1,9—2,0. Поэтому были проведены синтезы в аналогичных условиях, когда сливаемые растворы имели рН=1,5.

По результатам опытов 7—8 (см. табл. 3) можно сказать, что при рН=1,5 избыток селена до 40% не влияет на состав получаемого продукта. При дальнейшем увеличении избытка селенит-иона в растворе и снижении рН в растворе до 0,9 получается продукт, несколько обогащенный селеном ($Se/Fe=2,25$). При 10-кратном избытке селенита в растворе продукт получается с соотношением $Se/Fe=2,55$.

В результате опытов по синтезу селенита железа, проведенных при постоянной ионной силе в растворе (см. табл. 4), видно, что только при 2-кратном избытке селена в маточнике нет ионов железа (рН=1,4). В растворе содержится довольно много селена даже в случае 100%-ного избытка железа. Это свидетельствует о значительной растворимости селенита железа при ионной силе (3 М).

По поводу применения для синтеза селенита железа различных солей железа нужно отметить следующее. Селенит железа легко отмывается от Cl^- -иона при комнатной температуре. Поэтому рекомендуется для его синтеза использовать хлорид железа (III).

При применении нитрата железа для синтеза получается продукт, загрязненный ионом NO_3 , от которого не удается освободиться отмывкой полученного селенита железа дистиллированной водой при комнатной температуре. Даже если осаждение селенита железа производилось из кипящих растворов нитрата железа при избытке селенита и осадок длительно отмывался большим количеством дистиллированной воды при кипячении, — все это не приводило к получению селенита, не загрязненного нитратом. С таким же затруднением встретились Берченко и Беляев [11] при получении теллурита свинца осаждением из растворов.

Сульфат железа обладает наименьшей растворимостью по сравнению с хлоридом и нитратом железа, поэтому производить осаждение селенита железа можно только из разбавленных растворов сульфата железа. Однако это нежелательно из-за неудобства работы с большими объемами растворов.

Изменение состава осадка селенита железа при многократной промывке его дистиллированной водой (см. табл. 5) указывает, что в этих условиях селенит-ион частично переходит в раствор, очевидно, в виде H_2SeO_3 , так как химанализ не показал наличия железа в промывках. Этот факт можно объяснить допущением десорбции избыточной селенистой кислоты, поглощенной селенитом железа в ходе осаждения последнего. Однако в таком случае соотношение Se/Fe не могло бы быть меньше стехиометрического, равного 2,12. Уменьшение соотношения до 2,047 свидетельствует об инконгруэнтной растворимости селенита железа в воде вследствие гидролиза.

После выяснения условий синтеза далее был получен средний селенит железа в количестве 40 г и изучены некоторые его свойства.

По данным химического анализа, продукт отвечал следующему составу $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3,048\text{SeO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Под микроскопом полученный селенит железа представляет достаточно однородную кристаллическую мелкозернистую массу (крупность зерен 1—3 μ) с показателем преломления, превышающим показатель иммерсионных жидкостей. В общей массе имеются скопления более темные с показателем преломления $< 1,7$, аморфные.

О мелкокристаллической структуре полученного селенита железа можно судить и по наличию не вполне отчетливых линий дифракции на рентгенограмме. В табл. 6 приведены вычисленные по рентгенограмме межплоскостные расстояния селенита железа. Измерена удельная магнитная восприимчивость селенита железа по методу Фарадея при 23°C — $34,8 \cdot 10^{-6}$ отн. ед. Следовательно, это вещество — парамагнетик.

Таблица 6

Межплоскостные расстояния селенита железа, полученного осаждением из растворов

I , отн. ед.	θ	d , Å
1	$8^\circ 56'$	4,96
5	$12^\circ 35'$	3,53
3	$14^\circ 43'$	3,03
4	$15^\circ 00'$	2,97
2	$15^\circ 56'$	2,80
1	$17^\circ 08'$	2,61
1	$22^\circ 10'$	2,04

Были сняты спектры отражения полученных селенитов в видимой области (рис. 1). В спектре среднего селенита нет максимумов, тогда как в спектре продукта с избыточным содержанием селена против стехиометрического имеется два максимума в коротковолновой области.

ИК-спектры поглощения селенитов разного состава были сняты на спектрофотометре ИКС-14А в интервале $2000-660 \text{ см}^{-1}$. Образцы пресовали с бромистым калием (концентрация $0,66\%$ в КВч).

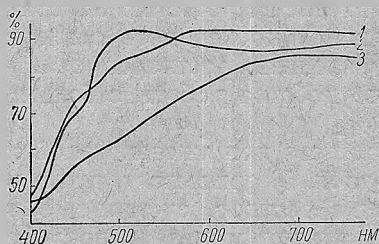


Рис. 1. Спектры отражения селенитов железа (III) разного состава:

1 — $\text{Se/Fe} = 1,83$; 2 — $\text{Se/Fe} = 2,27$;
3 — $\text{Se/Fe} = 2,09$.

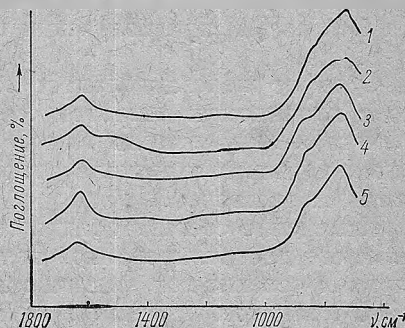


Рис. 2. ИК-спектры поглощения селенитов железа (III) разного состава:

1 — $\text{Se/Fe} = 1,39$; 2 — $\text{Se/Fe} = 1,8$;
3 — $\text{Se/Fe} = 2,15$; 4 — $\text{Se/Fe} = 2,17$;
5 — $\text{Se/Fe} = 2,27$.

Селениты железа, полученные нами осаждением из растворов, представляют собой гидратированные соединения, поэтому ИК-спектры поглощения (рис. 2) довольно просты, как и для других гидратированных соединений [12].

Селениты разного состава имеют линии поглощения в области $733-712 \text{ см}^{-1}$ и $844-820 \text{ см}^{-1}$.

При увеличении содержания селена в продукте максимумы полос поглощения сдвигаются в сторону меньших значений волновых чисел.



Рис. 3. Спектр ЭПР среднего селенита железа (III).

Спектры ЭПР были сняты на спектрометре электронного парамагнитного резонанса РЭ-1301 с предельной чувствительностью 10^{-11} моля ДФПГ. Масштаб поля определялся по эталону Mn^{2+} в кубической решетке.

Спектр ЭПР селенита железа представляет собой широкий синглет

почти симметричной формы с $g=2,02\pm 0,003$ с шириной линии $\Delta H=$
 $=425$ эрстед (рис. 3).

Выводы

1. Изучены условия получения среднего селенита железа из растворов хлорного железа и селенистой кислоты и установлены оптимальные условия синтеза.

2. Обнаружен факт инконгруэнтной растворимости среднего селенита железа в воде.

3. Измерена магнитная восприимчивость среднего селенита железа, снята его рентгенограмма, получены спектры отражения в видимой области, спектры пропускания в ИК-области, спектр ЭПР.

Литература

- [1] *I. I. Berzelius*. Schw. I. **23**, 458 (1818). [2] *I. I. Berzelius*. Lehrbuch der Chemie, Aufel. L. Bd. 3, 1856, 632. [3] *L. F. Nilson*. Ber., 655 (1875). [4] *S. Muspratt*. Quart. I. Chem. Sa., **2**, 6 (1850.) [5] *V. Baouzoureno*. Ann. Chim., Phys., **6**, 18, 330 (1889)? [6] *В. Г. Чухланцев, Г. П. Томашевский*. ЖАХ, **12**, 296 (1957). [7] Сб.: Технические условия на химические реактивы. Неорганические материалы. Т. 2. М., 1967, 189. [8] *И. Я. Яницкий, В. И. Зелонкайте*. ЖНХ, **2**, 1343 (1957). [9] *В. Ф. Гиллебранд*. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., 1966, 390. [10] *Г. Шарло*. Методы аналитической химии. М., 1966, 620. [11] *М. А. Берченко, А. И. Беляев*. ЖНХ, **12**, 1774 (1967). [12] *A. Hezel, S. D. Poss*. Spectrochim. acta, **22**, 1949 (1966).