

УДК 541.123.3

И. А. Белов, П. К. Рудько, Г. И. Новиков

**РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ $\text{FeCl}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$
ПРИ 298,15 К**

Интерес к изучению растворимости в системе $\text{FeCl}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$ обусловлен перспективностью использования растворов хлорида железа (III) в процессе селективного выделения сероводорода из газовых смесей и его окисления до элементарной серы [1]. Настоящая работа посвящена определению растворимости гидратов хлорида железа (III) в трехкомпонентной системе $\text{FeCl}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$ при 298,15 К.

Растворимость изучали с помощью метода изотермического насыщения. Достижение состояния равновесия обнаруживали путем анализа периодически отбираемых проб жидкой фазы и твердого остатка на содержание хлорида водорода [2] и железа (III) [3]. Время, в течение которого устанавливалось равновесие при изотермической выдержке и непрерывном перемешивании водно-солевых смесей, не превышало 3 сут. Состав твердых фаз определяли методами Скрейнемакерса [4] и РФА.

Для приготовления водно-солевых смесей использовали хлористоводородную кислоту „осч“, дистиллированную воду и гидраты хлорида железа (III), синтезированные по методике, изложенной в литературе [5]. Вначале готовили водные растворы гидратов, близкие к насыщенным. Затем в них вводили в определенной массовой доле w сухой хлористый водород, синтезированный [6] безводный хлорид железа (III) либо воду. Это позволило получить ветви изотермы растворимости для каждого гидрата. Экспериментальные данные приведены в таблице 1 и на рис. 1.

Хлорид железа (III) образует ряд стабильных гидратов: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (обозначим его Г6), $\text{FeCl}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (Г3,5), $\text{FeCl}_3 \times 2,5\text{H}_2\text{O}$ (Г2,5), $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Г2), температура плавления которых равна 310,2; 307,7; 329,7 и 345,2 К соответственно.

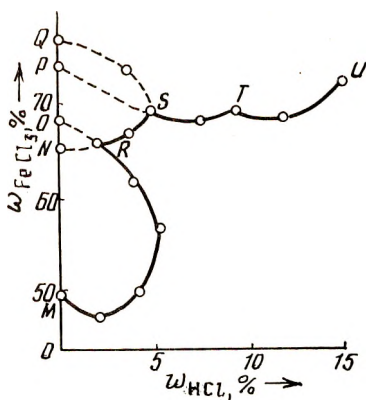


Рис. 1. Растворимость в системе $\text{FeCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ при $T = 298,15 \text{ K}$:

MO — ветвь изотермы растворимости для $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; NQ — для $\text{FeCl}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$; PT — для $\text{FeCl}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$; TU — для $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таблица

Растворимость в системе $\text{FeCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ при $298,15 \text{ K}$

Массовая доля, %				Твердая фаза
Жидкая фаза		Твердый остаток		
FeCl_3	HCl	FeCl_3	HCl	
49,72	—	59,61	—	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
48,62	0,64	59,41	—	То же
47,81	3,06	58,91	0,35	»
49,42	4,68	58,52	0,28	»
52,80	5,32	58,15	0,81	»
57,25	5,85	59,20	1,31	»
64,32	3,50	60,80	0,91	»
66,40	2,25	60,32	0,40	»
69,20	—	59,35	—	»
67,37	1,70	66,50	0,30	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$
68,05	—	71,39	—	$\text{FeCl}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$
68,60	3,67	71,20	0,56	То же
71,40	3,01	71,72	0,91	»
72,45	2,24	72,07	0,41	»
74,28	—	72,13	—	»
69,50	3,85	73,82	0,70	$\text{FeCl}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
72,70	—	77,84	—	$\text{FeCl}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
71,34	1,85	77,60	0,37	То же
69,00	4,62	77,18	0,40	»
68,52	6,94	76,70	1,28	»
68,75	8,25	76,24	1,30	»
69,54	9,15	78,50	0,79	$\text{FeCl}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
69,22	10,90	79,69	1,30	$\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
69,75	12,22	78,00	3,35	То же
70,20	13,00	76,45	5,62	»

В работе [7] отмечается, что при фиксированной температуре растворимость хлорида железа (III) может принимать несколько значений в связи с тем, что каждый из его кристаллогидратов имеет свою растворимость.

Как видно из рис. 1, ветви изотермы растворимости для гидратов Г6 и Г3,5 представляют собой замкнутые на оси ординат кривые MO и NQ , обращенные выпуклостью в сторону увеличения массовой доли хлорида водорода. Точка R ($w_{\text{HCl}} = 1,7\%$) соответствует состоянию равновесия с насыщенным раствором обоих гидратов. Участки изотермы RO для Г6 и RN для Г3,5 неустойчивы. Однако следует сказать, что растворы, отвечающие этим ветвям, при проведении экспериментов могли существовать без изменений длительное время (более 1500 ч изотермической выдержки). Это относится и к метастабильным составам, соответствующим SP и SQ .

Ветви изотермы растворимости гидратов Г2,5 и Г2 имеют, как будет показано, форму, аналогичную ветвям для Г6 и Г3,5, только при температурах, близких к температурам их плавления. При 298,15 К они отличаются значительным растяжением. В точке S ($w_{\text{HCl}} = 3,85\%$) Г3,5 и Г2,5 и в точке T ($w_{\text{HCl}} = 9,15\%$) Г2,5 и Г2 кристаллизуются одновременно.

Полные изотермы для гидратов имеют место при температуре, при которой их ветви растворимости не перекрывают друг друга.

Диаграмма растворимости в системе $\text{FeCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ может быть представлена в виде проекции на ось температур (рис. 2). На диаграмме представлены четыре поля кристаллизации: I – Г6; II – Г3,5; III – Г2,5; IV – Г2. Поля отделены друг от друга линиями совместной кристаллизации гидратов: CL – Г6 + Г3,5; EM – Г3,5 + Г2,5; GN – Г2,5 + Г2. Растворимость безводного хлорида железа (III) практически не зависит от температуры (изотермы проектируются на линию IO) и уменьшается

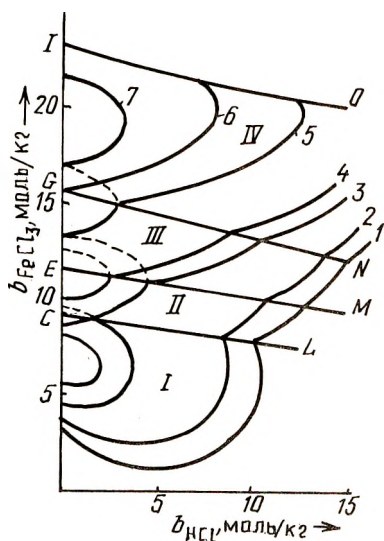


Рис. 2. Растворимость в системе $\text{FeCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ при температурах, К:
1 – 273; 2 – 283; 3 – 298; 4 – 303; 5 – 323;
6 – 333; 7 – 343

под действием хлорида водорода. Согласно [5], в области температур ниже 300 К при высокой моляльности b раствора хлорида водорода (более 18 моль HCl на 1 кг H₂O) устойчивы троичные твердые фазы — хлоргидраты FeCl₃ · n HCl · m H₂O. Нами эти соединения выделены не были, так как не были достигнуты такие высокие концентрации хлорида водорода при 298,15 К из-за его высокой летучести. Из рис. 2 видно, что при 273,15 К полные ветви изотермы растворимости отсутствуют для всех гидратов, а по форме изотерма не отличается от описанных в литературе изотерм растворимости в тройных системах, в которых образуются ряд последовательных гидратов [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков Г. И., Белов И. А., Рудько П. К. Кинетика реакции окисления сероводорода водным раствором хлорида железа (III) // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. — 1984. — № 6. — С. 44–47.
2. Поляк Э. А., Мусихин Р. Н., Радионова Л. А. Определение свободной кислоты в растворах гидролизующих солей сложного состава // Журн. аналит. химии. — 1970. — Т. 25, № 12. — С. 2447–2453.
3. Шеварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М., 1970. — 360 с.
4. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. — М., 1976. — С. 294.
5. Roozeboom B. H. W. Die Hydrate des Eisenchlorids // Z. Phys. Chem. — 1892. — Bd 4. — S. 477–503.
6. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. — М., 1969. — Т. 2. — 530 с.
7. Roozeboom B. H. W., Schreinemakers F. A. H. Gleichgewichte zwischen flüssigen und festen Phasen in System: Wasser, Chlorwasserstoff, Eienchlorid // Z. Phys. Chem. — 1894. — Bd 4. — S. 588–638.
8. Здановский А. Б. Справочник по растворимости солевых систем. — Л., 1961. — С. 470.

УДК 541.118:536.244

М. Т. Соколов, В. В. Шепелева

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ SiO₂ С УГЛЕРОДОМ

В системе Ca₃P₂O₈–SiO₂–С при определенных условиях возможно взаимодействие между оксидом кремния и углеродом [1]. Оно интенсифицируется при повышении температуры и понижении давления, наличии в шихте оксидов железа, хрома, марганца, а также при отводе газообразных продуктов [2, 3].

Так как основными продуктами взаимодействия SiO₂ и С