

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 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),  $\text{FeCl}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  (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.

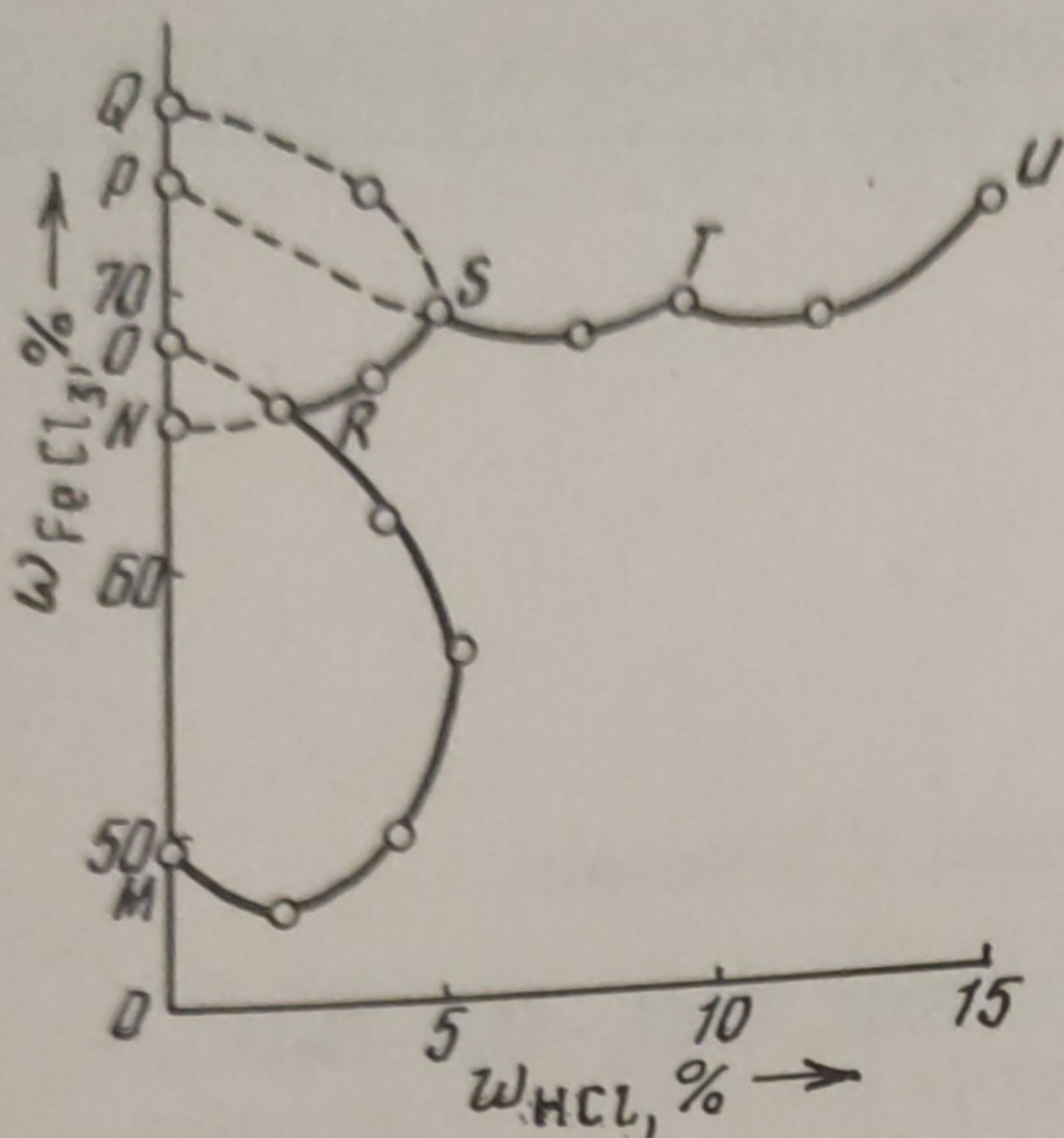


Рис. 1. Растворимость в системе  $\text{FeCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$  при  $T = 298,15 \text{ K}$ :  
 MO – ветвь изотермы растворимости для  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; NQ – для  $\text{FeCl}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ;  
 PT – для  $\text{FeCl}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ; 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		
$\text{FeCl}_3$	HCl	$\text{FeCl}_3$	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  $R$  ( $w_{HCl} = 1,7\%$ ) соответствует состоянию равновесия с насыщенным раствором обоих гидратов. Участки изотермы  $RO$  для Г6 и  $RN$  для Г3,5 неустойчивые. 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  $S$  ( $w_{HCl} = 3,85\%$ ) Г3,5 и Г2,5 и в точке  $T$  ( $w_{HCl} = 9,15\%$ ) 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  $FeCl_3-HCl-H_2O$  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

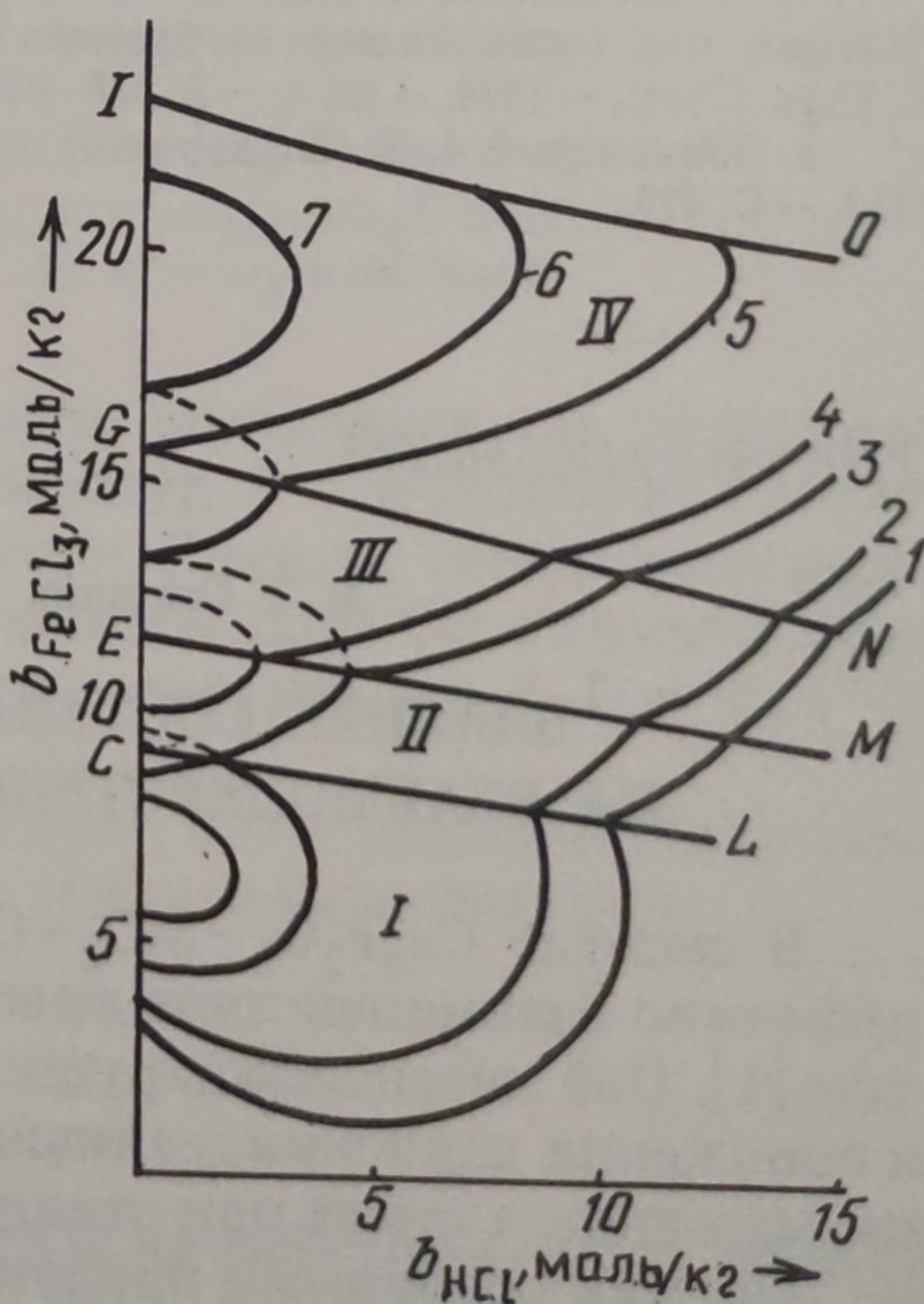


Рис. 2. Растворимость в системе  $FeCl_3-HCl-H_2O$  при температурах, К:  
1 – 273; 2 – 283; 3 – 298; 4 – 303; 5 – 323;  
6 – 333; 7 – 343

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 H<sub>2</sub>O) устойчивы троичные твердые фазы – хлоргидраты  $FeCl_3 \cdot nHCl \cdot mH_2O$ . 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. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – М., 1970. – 360 с.
4. Аносов В. Я., Озерова М. И., Филалков 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.