



УДК 541.13

*В.П. Юркинский, Е.Г. Фирсова, Е.С. Константинова***ПЛОТНОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА (II)***V.P. Yurkinsky, E.G. Firsova, E.S. Constantinova***DENSITY AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY
OF AQUEOUS SOLUTIONS OF FERROUS SULFATE (II)**

Изучена плотность и электропроводимость водных растворов сульфата железа (II) в интервале температур 15–50 °С с использованием соответственно пикнометрического и кондуктометрического методов. Определены плотность и удельная электропроводимость растворов (УЭП) в зависимости от содержания сульфата железа (II) и температуры.

ПЛОТНОСТЬ. ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ. ПИКНОМЕТРИЯ. КОНДУКТОМЕТРИЯ. РАСТВОРЫ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА (II).

The density and electrical conductivity of aqueous solutions of ferrous sulfate (II) are studied in the temperature range 15–50 °C using a pycnometric and conductometric methods, respectively. The density and specific conductivity of the solutions are determined depending on the ferrous sulfate (II) content and temperature.

DENSITY. ELECTRICAL CONDUCTIVITY. PYCNOMETRY. CONDUCTOMETRY. FERROUS SULFATE SOLUTIONS (II).

В промышленных масштабах очистку поверхности различных изделий стального проката проводят путем их травления в растворах кислот, в частности в растворах серной кислоты [1]. При этом существует проблема постоянного оперативного определения концентрационного состава травильных ванн по содержанию серной кислоты и образующегося в ходе процесса травления стальных изделий сульфата железа (II), так как их количественное содержание в ванне влияет на время удаления окалины [2]. Для получения калибровочных кривых, используемых для определения количественного состава растворов в травильных ваннах, необходимо знать электропроводимость и плотность обоих компонентов исследуемых смесей [1]. В нашей работе изучены плотность и электропроводимость растворов сульфата железа (II).

Экспериментальная часть

Электропроводимость растворов определяли кондуктометрическим методом [3–5]. В работе использовали U-образную электрохимическую

ячейку капиллярного типа с диаметром капилляра 1,0 мм и длиной 5–7 см. В качестве материала электродов применяли никель. Электрическое сопротивление растворов измеряли с помощью автоматического моста переменного тока Е7–15 на частоте 1 кГц. Нагрев ячейки осуществляли со скоростью 15 град·ч⁻¹. При измерении сопротивления раствора нагрев одновременно прекращали с целью стабилизации температуры в ячейке. Точность измерения температуры составляла ± 0,1°.

Электропроводимость растворов серной кислоты изучена достаточно хорошо [6, 7], а электропроводимость растворов сульфата железа (II) изучена лишь при температуре 18 °С [8, 9] из-за низкой термической устойчивости этих растворов, которые при более высоких температурах подвергаются гидролизу с образованием осадка основной соли железа:



Наличие в растворе сульфата железа (II) серной кислоты позволяет полностью предотвра-

тить протекание процесса гидролиза. Поэтому в нашей работе в области температур 18–50 °С была исследована электропроводимость растворов смесей серной кислоты и сульфата железа. Далее по разности полученных значений электропроводимости смесей и известных значений электропроводимости растворов серной кислоты была рассчитана электропроводимость растворов сульфата железа (II).

Для приготовления растворов использовали концентрированную серную кислоту ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) и сульфат железа (II) квалификации х.ч. Концентрация серной кислоты в растворах изменялась в пределах 37–381 г·л⁻¹, а сульфата железа (II) — 5–225 г·л⁻¹.

Из-за термической неустойчивости растворов сульфата железа (II) в настоящее время их плотность изучена лишь при температуре 15 °С.

Определение плотности смешанных растворов серной кислоты и сульфата железа позволяет при известной концентрации серной кислоты, а следовательно, и плотности раствора серной кислоты при этой концентрации [6] рассчитать плотность растворов сульфата железа (II) в области более высоких температур.

Используя метод аддитивности, расчет проводили по формуле

$$\rho_{\text{FeSO}_4} = \rho_{\text{см}} - (\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (2)$$

где ρ_{FeSO_4} , $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ и $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ — плотности соответственно растворов сульфата железа (II), серной кислоты и воды при определенной температуре. Плотность смешанных растворов $\rho_{\text{см}}$ серной кислоты и сульфата железа (II) в нашей работе

определяли пикнометрическим методом [10]. При этом исследуемый раствор в пикнометре помещали в термостаты с различной температурой, выдерживали 1 час, далее охлаждали и взвешивали на электронных весах.

По разности весов определялась масса раствора и с учетом известного объема пикнометра (50 мл) рассчитывалась плотность растворов. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили с применением стандартной компьютерной программы «ORIDGIN».

Полученные значения удельной электропроводимости (УЭП) смешанных растворов серной кислоты и сульфата железа (II) при температурах 18, 25 и 50 °С представлены в табл. 1.

Используя известные данные об удельной электропроводности серной кислоты [6, 7] и приведенные значения УЭП смешанных растворов, по их разности была рассчитана удельная электропроводимость растворов сульфата железа (II). Полученные значения УЭП представлены в табл. 2.

При 18 °С имеются литературные данные [8, 9], которые приведены для сравнения. Как видно, наблюдается хорошее совпадение литературных и экспериментальных значений χ .

На основе данных, представленных в табл. 2, построены температурные и концентрационные зависимости для электропроводимости растворов сульфата железа (II). Температурные зависимости χ (См·м⁻¹) — t (°С) линейны и описываются уравнением $\chi = A + Bt$ (A и B — постоянные коэффициенты). Значения параметров A и B приведены в табл. 3 (R — значение доверительного интервала).

Таблица 1

Удельная электропроводимость χ смешанных растворов серной кислоты и сульфата железа (II) при различных температурах и составах раствора

Номер раствора	C (H ₂ SO ₄ + FeSO ₄), г·л ⁻¹	χ , См·м ⁻¹		
		18 °С	25 °С	50 °С
1	37+150	19,94	22,41	32,09
2	48+224,9	24,96	28,16	40,52
3	69+186,1	32,16	36,25	50,7
4	127+108,6	49,2	54,58	73,37
5	213+31,0	65,54	72,81	97,62

Таблица 2

Удельная электропроводимость χ растворов сульфата железа (II)

Концентрация $C(\text{FeSO}_4)$, г·л ⁻¹	χ , См·м ⁻¹			
	18 °С		25 °С	50 °С
	Данные [8, 9]	Экспериментальные данные		
224,9	4,6	4,6	6,62	13,83
186,1	4,35	4,55	6,24	12,99
150	3,9	4,0	5,60	11,49
108,6	3,28	3,48	4,62	9,41
31,0	1,42	1,67	2,55	6,0

Таблица 3

Зависимость удельной электропроводимости χ растворов сульфата железа (II) от температуры

Концентрация $C(\text{FeSO}_4)$, г·л ⁻¹	Коэффициенты зависимости $\chi = A + Bt$, См·м ⁻¹		R
	A	B	
224,9	-0,59125	0,28843	0,997
186,1	-0,510	0,270	0,999
150	-0,29084	0,23562	0,996
108,6	-0,16875	0,19157	0,997
31,0	-1,07144	0,14177	0,998

Зависимость УЭП от концентрации сульфата железа (II) описывается полиномом второй степени $\chi = A + B_1C + B_2C^2$ (A, B_1, B_2 , — постоянные коэффициенты, C — концентрация FeSO_4 , г·л⁻¹). Значения коэффициентов полинома приведены в табл.4.

В табл. 5 приведены значения плотности смешанных растворов серной кислоты и сульфата железа (II) в зависимости от температуры и состава раствора. На основе этих данных с учетом известной плотности растворов серной кислоты и плотности воды была рассчитана

Таблица 4

Зависимость удельной электропроводимости χ растворов сульфата железа (II) от концентрации

t , °С	Коэффициенты зависимости $\chi = A + B_1C + B_2C^2$, См·м ⁻¹			R
	A	B_1	B_2	
18	0,45982	0,0330	-0,000065	0,995
25	1,47636	0,03576	-0,000056	0,998
50	4,23336	0,05646	-0,000058	0,998

Таблица 5

Плотность ρ смешанных растворов серной кислоты и сульфата железа (II) при различных температурах и составах раствора

Номер раствора	Концентрация C ($H_2SO_4 + FeSO_4$), г·л ⁻¹	ρ , г·см ⁻³				
		15 °С	30 °С	40 °С	50 °С	60 °С
1	131,93+224,9	1,2867	1,2745	1,2664	1,2583	1,2502
2	175,90+186,1	1,2765	1,2645	1,2565	1,2485	1,2405
3	263,85+108,6	1,2708	1,2589	1,2510	1,2431	1,2352
4	351,80+31,0	1,2409	1,2304	1,2234	1,2164	1,2094
5	381,35+5,0	1,2342	1,2350	1,2217	1,2111	1,2045

плотность растворов сульфата железа (II). Плотность растворов сульфата железа (II) определялась по формуле (2).

Полученные результаты расчета плотности растворов $FeSO_4$ приведены в табл. 6. Здесь же представлены литературные данные [1], полученные при 15 °С. Как видим, наблюдается достаточно хорошее совпадение результатов.

С использованием данных, представленных в табл. 6 построены температурные и концентрационные зависимости для плотности растворов сульфата железа (II). Зависимости $\rho = f(t)$ и $\rho = f(C)$ имеют линейный вид и описываются соответственно уравнениями $\rho = A_1 + B_1 t$ и $\rho = A_2 + B_2 C$. Значения параметров этих уравнений приведены в табл. 7 и 8.

Таблица 6

Плотность ρ растворов сульфата железа (II)

Концентрация C ($FeSO_4$), г·л ⁻¹	ρ , г·см ⁻³					
	15 °С		30 °С	40 °С	50 °С	60 °С
	Данные [1]	Экспериментальные данные				
224,9	1,2003	1,2009	1,1940	1,1873	1,1808	1,1740
186,1	1,1662	1,1637	1,1576	1,1514	1,1455	1,1392
108,6	1,0980	1,1037	1,0992	1,0940	1,0891	1,0838
31,0	1,0297	1,0199	1,0180	1,0145	1,0114	1,0079
5	1,0068	1,0046	1,0013	0,9954	0,9910	0,9861

Таблица 7

Зависимость плотности ρ растворов сульфата железа (II) от температуры

Концентрация C ($FeSO_4$), г·л ⁻¹	Коэффициенты зависимости $\rho = A_1 + B_1 t$, г·см ⁻³		R
	A_1	B_1	
224,9	1,2110	-0,00060	0,996
186,1	1,1730	-0,00055	0,996
108,6	1,1114	-0,00045	0,993
31,0	1,0250	-0,00027	0,983
5,0	1,0122	-0,00042	0,988

Таблица 8

Зависимость плотности ρ растворов сульфата железа (II) от концентрации

$t, ^\circ\text{C}$	Коэффициенты зависимости $\rho = A_2 + B_2 \cdot C, \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$		R
	A_2	B_2	
15	0,9981	0,00090	0,998
30	0,9967	0,00088	0,998
40	0,9912	0,00088	0,997
50	0,9876	0,00086	0,996
60	0,9836	0,00085	0,998

Определены плотность и удельная электропроводимость смешанных растворов серной кислоты и сульфата железа (II) в зависимости от состава раствора и температуры.

С использованием метода аддитивности рассчитаны плотность и электропроводимость рас-

творов сульфата железа (II) в зависимости от концентрации и температуры.

Полученные данные могут служить основой построения калибровочных кривых для определения состава ванн в процессе травления стального проката в растворах серной кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 65953 (1946) G01N9/36. Способ определения концентрации солей в растворах разбавленных кислот [Текст] / П.И. Гусев // Б.И.— 1946. № 3.

2. Лихачев, Н.И. Канализация населенных мест и промышленных предприятий [Текст]: Справочник проектировщика. / Н.И. Лихачев, И.И. Ларин [и др.] / Под ред. В. Н. Самохина.— М.: Стройиздат, 1981.— 639 с.

3. Будников, Г.К. Основы современного электрохимического анализа [Текст] / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Виаселев.— М.: Изд-во «Бином. Лаборатория знаний». 2003.— 592 с.

4. Грилихес, М.С. Контактная кондуктометрия. Теория и практика метода [Текст] / М.С. Грилихес, Б.К. Филановский.— Л.: Химия, 1980.— 176 с.

5. Галюс З. Теоретические основы электрохими-

ческого анализа [Текст] / З. Галюс.— М.: Мир, 1974.— 555 с.

6. Справочник сернокислотчика [Текст] / Под ред. К.М. Малина.— М.: Химия, 1971.— 744 с.

7. Справочник по электрохимии [Текст] / Под ред. А.М. Сухотина.— Л.: Химия, 1981.— 488 с.

8. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник [Текст] / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин.— Л.: Химия, 1991.— 432 с.

9. Никольский, Б.П. Справочник химика Т. 3 [Текст] / Б.П. Никольский, О.Н. Григоров, М.Е. Позин.— М.: Химия. 1965.— 1005 с.

10. Алешин, В.А. Практикум по неорганической химии. [Текст] / В.А. Алешин, К.М. Дунаев, А.И. Жиров [и др.] / Под ред. Ю.Д. Третьякова— М.: Издательский центр «Академия», 2004.— 384 с.

REFERENCES

1. A. s. 65953 (1946) G01N9/36. Sposob opredeleniia kontsentratsii solei v rastvorakh razbavennykh kislot [Tekst] / P.I. Gusev // B.I.— 1946. № 3. (rus.)

2. Likhachev N.I., Larin I.I. [i dr.]. Kanalizatsiia naselennykh mest i promyshlennykh predpriiatii (Spravochnik projektirovshchika) [Tekst] / Pod red. V.N. Samokhina.— M.: Stroiizdat, 1981.— 639 s. (rus.)

3. Budnikov G.K., Maistrenko V.N., Viaselev M.R. Osnovy sovremennogo elektrokhimicheskogo analiza [Tekst].— M.: Izd-vo «Binom. Laboratorii znani», 2003.— 592 s. (rus.)

4. Grilikhes M.S., Filanovskii B.K. Kontaktnaia konduktometriia. Teoriia i praktika metoda [Tekst].— L.: Khimiia, 1980.— 176 s. (rus.)

5. Galius Z. Teoreticheskie osnovy elektrokhimicheskogo analiza [Tekst].— M.: Izd-vo «Mir». 1974.— 555 s. (rus.)

6. Spravochnik sernokislotchika [Tekst] / Pod red. K.M. Malina.— M.: Khimiia, 1971.— 744 s. (rus.)

7. Spravochnik po elektrokhimii [Tekst] / Pod red. A.M. Sukhotina.— L.: Khimiia, 1981.— 488 s. (rus.)

8. Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. Kratkii khimicheskii

spravochnik [Tekst].— L.: Khimiia, 1991.— 432 s. (rus.)

9. **Nikol'skii B.P., Grigorov O.N., Pozin M.E.** Spravochnik khimika T. 3 [Tekst].— M.: Khimiia. 1965.— 1005 s. (rus.)

10. **Aleshin V.A., Dunaev K.M., Zhirov A.I. [i dr.].**

Praktikum po neorganicheskoi khimii [Tekst] / Pod red. Iu.D. Tret'iakova— M.: Izdatel'skii tsentr «Akademiia», 2004.— 384 s. (rus.)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЮРКИНСКИЙ Владимир Павлович — доктор химических наук профессор кафедры физико-химии и технологии микросистемной техники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: jurkinskij@rambler.ru

ФИРЦОВА Елена Германовна — кандидат технических наук доцент кафедры физико-химии и технологии микросистемной техники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия.

КОНСТАНТИНОВА Екатерина Сергеевна — студентка пятого курса кафедры физико-химии и технологии микросистемной техники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия.

AUTHORS

YURKINSKY Vladimir P. — St. Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia; e-mail: jurkinskij@rambler.ru

FIRSOVA Elena G. — St. Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia.

CONSTANTINOVA Ekaterina S. — St. Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia.