

Г. Н. ХОДАЛЕВИЧ, В. Г. СТОЛЯРЧУК, Н. Я. НЕГОДИНА,
Л. Г. САКОВИЧ, Г. А. КАЛЕНКОВИЧ

ОКИСЛЕНИЕ ФЕРРОПЕРХЛОРАТА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Соединения закисного железа или ферросоединения (за исключением некоторых комплексов) как в твердом состоянии, так и в растворах склонны к окислению кислородом воздуха. Окислению ферросолей кислородом посвящен большой ряд исследований, опубликованных как в нашей отечественной, так и в зарубежной печати. Особенно много уделено внимания окислению ферросульфата. Также изучалось окисление феррохлорида, ферронитрата и ферроацетата. Окисление ферросоли в феррисоли (в водных растворах) чаще всего сопровождается выпадением в осадок основных феррисолей. По возрастающей склонности к окислению ферросоли, как было показано одним из нас [1], могут быть расположены в следующий ряд:

хлорид → нитрат → сульфат → ацетат.

На кафедре общей и неорганической химии в 1961—1962 гг. проводилась работа по разработке методов получения ферроперхлората. В связи с этой работой была поставлена серия опытов по изучению окисления молекулярным кислородом водных растворов перхлората, так как в литературе этот вопрос совершенно не освещен. Опыты были проведены с деци- и сантимольными растворами ферроперхлората, которые помещались в специальные сосудики (типа склянок Дрекселя). Через эти растворы периодически пропускался кислород. Содержание неокислившейся ферросоли определялось титрованием проб раствора ферроперхлората раствором перманганата калия.

Проведена была также серия опытов по окислению водных растворов ферроперхлората в присутствии хлорной кислоты, перхлоратов калия и бария.

Все опыты проводились при комнатной температуре.

Степень окисления ферроперхлората (γ) вычислялась из соотношения

$$\gamma = \frac{V_{\text{н}} - V_{\text{к}}}{V_{\text{н}}},$$

где $V_{\text{н}}$ — число *мл* раствора перманганата калия, затраченных на титрование, например, 5—10 *мл* приготовленного раствора ферроперхлората до начала опыта окисления;

$V_{\text{к}}$ — число *мл* раствора перманганата калия, затраченное на титрование такого же объема раствора через определенный промежуток времени после начала опыта окисления.

Результаты опытов представлены в табл. 1 и 2.

Как видно из табличных данных, водные растворы ферроперхлората наиболее устойчивы, по сравнению с другими ферросолями, к окислению молекулярным кислородом (кислородом воздуха). Наличие в растворе ферроперхлората примесей перхлоратов бария и калия на степень окисления ферроперхлората не влияет. Наличие же в растворе избытка хлорной кислоты делает раствор ферроперхлората, практически не окисляющимся кислородом воздуха.

Т а б л и ц а 1

Испытуемый раствор	Степень окисления ферроперхлората (γ)					
	в день постановки опыта	через 2 суток	через 4 суток	через 8 суток	через 12 суток	через 16 суток
0,1 молярный раствор ферроперхлората	0,00	0,023	0,023	0,023	0,023	0,023
0,1 молярный раствор ферроперхлората, содержащий 0,1 моля хлорной кислоты	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,1 молярный раствор ферроперхлората, содержащий 0,1 моля перхлората бария	0,00	0,023	0,023	0,023	0,023	0,023
0,1 молярный раствор ферроперхлората, содержащий около 0,1 моля перхлората калия	0,00	0,023	0,023	0,023	0,023	0,023
0,01 молярный раствор ферроперхлората, содержащий 0,01 моля хлорной кислоты	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Т а б л и ц а 2

Испытуемый раствор	Время окисления	Степень окисления ферросоли (γ)
0,1 молярный раствор ферроперхлората	15 суток	0,023
0,1 молярный раствор феррохлорида	15 суток	0,05
0,1 молярный раствор ферронитрата	15 суток	0,06
0,1 молярный раствор ферросульфата	15 суток	0,09
0,1 молярный раствор ферроацетата	15 суток	0,55

Если же принять во внимание, что чистый кристаллический ферроперхлорат — $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — очень хорошо сохраняется без заметных признаков «выветривания» и окисления при его хранении в эксикаторе над хлоридом кальция или в запаянных ампулах, то ферроперхлорат следует признать более удобным веществом для установки титра перманганата калия, по сравнению с солью Мора, так как последняя при ее хранении в водных растворах хотя и медленно, но окисляется.

Малая степень окисления молекулярным кислородом в водных растворах ферроперхлората, по сравнению с водными растворами других ферросолей, подтверждает предположение о том, что различие степени окисления водных растворов ферросолей прежде всего зависит от степени гидролиза этих солей.

ЛИТЕРАТУРА

И. Г. Н. Ходалевич. Окисление ферросолей молекулярным кислородом. Диссертация, Томск, 1951.
