

УДК 536.66: 541.115:541.49: 546.215: 546.722

Е. Н. МИЦКЕВИЧ, Г. И НОВИКОВ

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА (II) КИСЛОРОДОМ

Данная работа является продолжением наших термохимических исследований процесса очистки промышленных газов от сероводорода кислыми водными растворами координационных соединений железа с этилендиаминтетрауксусной кислотой [1]. Ранее мы сообщали о результатах определения изменения энтальпии в ходе конверсии сероводорода в серу растворами солей трехвалентного железа [2,3]. Цель работы — изучение посредством калориметрического эксперимента второй стадии процесса — окисления катализаторного комплекса кислородом.

**Экспериментальная часть.** Работу проводили на калориметрической установке, которую использовали ранее для определения термохимических параметров окисления сероводорода растворами ионов железа(III) [2,3]. Однако в связи с низкой растворимостью кислорода в воде применять его, как это было в случае с сероводородом, в термохимическом эксперименте невозможно. Поэтому в качестве окислителей были взяты пероксид водорода и хлорат калия с последующим пересчетом на газообразный кислород.

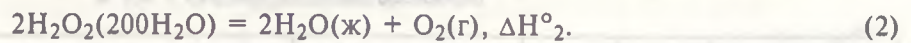
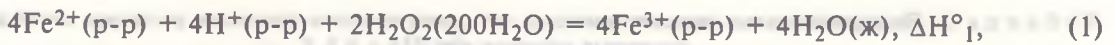
Методика работы с калориметрической установкой подробно описана в [2]. Отличие заключалось в том, что для ввода в калориметр раствора перекиси водорода использовали предварительно откалиброванный медицинский полиэтиленовый шприц вместимостью 1 мл. Концентрированный раствор перекиси водорода (ч.д.а.) разбавляли дистиллированной водой таким образом, чтобы получить 0,35—0,55 М раствор  $H_2O_2$ . Количество  $H_2O_2$ , вводимое в калориметр, определяли перед каждым опытом перманганатометрически. Хлорат калия (ч.д.а.) (второй вариант окислителя) был предварительно высушен в течение 10 ч при 30 °С. Навески кристаллов  $KClO_3$  взвешивали на аналитических весах марки ВЛР-200q-М с точностью  $\pm 0,00005$  г. Для введения соли в раствор ионов железа (II) использовали стеклянную пробирку с тонким дном, которое в нужный момент разбивали стеклянной заостренной палочкой.

Используемый для приготовления растворов комплексных соединений реактив  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (ч.д.а.) очищали от примесей железа (III) перекристаллизацией из этанола [4]. Поскольку содержание кристаллизационной воды в соли, полученной таким образом, обычно меньше стехиометрического, то содержание железа в ней контролировали бихроматометрическим титрованием. В качестве комплексообразующих соединений использовали трилон Б ( $Na_2H_2Y$ ) (ч.д.а.), очищенный перекристаллизацией из этилового спирта [5], и 5-сульфосалициловую кислоту ( $H_3L$ ) (ч.д.а.) без дальнейшей очистки. Используемые для приготовления растворов серная кислота и гидроксид натрия имели квалификацию х.ч. и ч.д.а. соответственно.

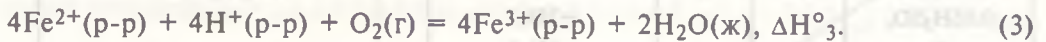
Все растворы солей железа (II) готовили в атмосфере инертного газа (азота либо аргона). Сразу после приготовления растворы порциями по 200 мл переносили в стеклянные стаканы вместимостью 250 мл, покрывали слоем трансформаторного масла толщиной 1,0—1,5 см и продували инертным газом в течение 15—20 мин. При необходимости стаканы с растворами нагревали до требуемой температуры и затем помещали в калориметр. Промежуток времени с момента приготовления раствора до начала калориметрического эксперимента составлял 1—3 ч.

Значение рН измеряли после окончания эксперимента, так как предварительно было установлено, что в ходе реакции величина рН изменялась незначительно в пределах 0,2—0,3.

**Результаты и обсуждение.** Поскольку предварительно было установлено, что в условиях проведения эксперимента теплота разведения растворов соединений железа(II) водой, вносимой с перекисью, а также теплота разбавления раствора перекиси водорода практически равны нулю, то составлен следующий термохимический цикл:



Сумма (1) и (2) дает уравнение интересующей нас реакции



В уравнениях реакций под символами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  подразумеваются гидратированные или закомплексованные ионы железа в зависимости от состава раствора. Согласно данному термодимическому циклу,

$$\Delta\text{H}^\circ_3 = \Delta\text{H}^\circ_1 - \Delta\text{H}^\circ_2.$$

Средние из 4—7 опытов значения  $\Delta\text{H}^\circ_3$ , определенные по взаимодействию с перекисью водорода, приведены в табл. 1 и 2.

Погрешность (с учетом только случайной ошибки) рассчитывали по рекомендациям [6]. Согласно данным [7], значение  $\Delta\text{H}^\circ_{2,298}$  равно  $-189,2 \pm 0,1$  кДж·моль<sup>-1</sup>  $\text{O}_2$ . Величину изменения энтальпии в реакции (1) определяли экспериментально.

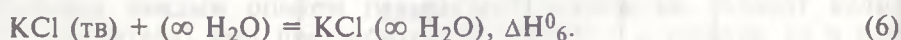
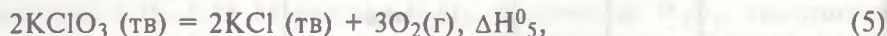
Т а б л и ц а 1. Экспериментальные значения изменения энтальпии процесса окисления растворов солей железа (II) перекисью водорода при  $298 \pm 0,5$  К

Состав раствора	pH	$\mu$	$\Delta\text{H}^\circ_1$ , кДж/моль $\text{H}_2\text{O}_2$	Среднее значение $\Delta\text{H}^\circ_1$ , кДж·моль <sup>-1</sup> $\text{H}_2\text{O}_2$	$\Delta\text{H}^\circ_3$ кДж·моль <sup>-1</sup> $\text{O}_2$
0,1M $\text{FeSO}_4$ 0,05M $\text{H}_2\text{SO}_4$ (I)	2,35	0,5	-274,1	$-270,1 \pm 4,7$	$-351,8 \pm 9,5$
			-267,9		
			-268,2		
			-271,6		
0,1M $\text{FeSO}_4$ (II)	5,00	0,4	-240,8	$-241,9 \pm 1,7$	$-294,6 \pm 3,5$
			-240,0		
			-244,0		
			-241,6		
			-243,0		
			-244,3		
0,1M $\text{FeSO}_4$ 0,1M $\text{H}_3\text{L}$ (III)	1,85	0,2	-251,0	$-248,2 \pm 6,0$	$-317,4 \pm 12,1$
			-254,4		
			-240,9		
			-242,1		
			-253,3		
			-247,3		
0,1M $\text{FeSO}_4$ 0,1M $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 0,15M NaOH (IV)	5,20	0,53	-274,4	$-272,8 \pm 6,7$	$-356,4 \pm 13,5$
			-272,0		
			-267,2		
			-264,1		
			-279,6		
			-279,6		
0,1M $\text{FeSO}_4$ 0,1M $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 0,1M $\text{H}_3\text{L}$ 0,375M NaOH (V)	4,00	0,69	-246,2	$-251,3 \pm 4,7$	$-313,4 \pm 9,5$
			-247,6		
			-257,4		
			-244,9		
			-256,8		
			-252,1		
-254,2					

Т а б л и ц а 2. Экспериментальные значения изменения энтальпии процесса окисления растворов солей железа (II) перекисью водорода при  $313 \pm 0,5$  К

Состав раствора	pH	$\mu$	$\Delta H^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Среднее значение $\Delta H^\circ_1$ , кДж/моль H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$\Delta H^\circ_3$ кДж/моль O <sub>2</sub>
0,1M FeSO <sub>4</sub> 0,05H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (I)	1,85	0,5	-247,4	-248,8 ± 4,6	-308,3 ± 9,3
			-251,3		
			-251,0		
			-245,3		
0,1M FeSO <sub>4</sub> 0,1M H <sub>3</sub> L (III)	1,85	0,2	-262,8	-261,4 ± 4,7	-333,6 ± 9,5
			-257,0		
			-266,5		
			-262,5		
0,1M FeSO <sub>4</sub> 0,1M Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Y 0,15M NaOH (IV)	5,20	0,53	-260,5	-259,9 ± 5,3	-330,6 ± 10,7
			-259,5		
			-254,8		
			-258,3		
0,1M FeSO <sub>4</sub> 0,1M Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Y 0,1M H <sub>3</sub> L 0,375M NaOH (V)	4,00	0,69	-264,4	-264,6 ± 4,0	-340,0 ± 8,1
			-263,9		
			-266,9		
			-263,8		
			-270,1		
			-258,7		

С целью проверки достоверности полученных результатов нами был проведен расчет  $\Delta H^\circ_3$  для раствора состава 0,1M FeSO<sub>4</sub>; 0,1M Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y; 0,1M H<sub>3</sub>L; 0,375M NaOH по термодимическому циклу

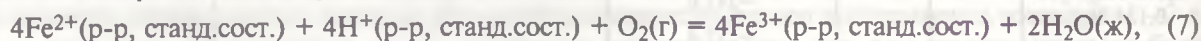


Сумма уравнений (4)—(5) с учетом коэффициентов дает для (3):

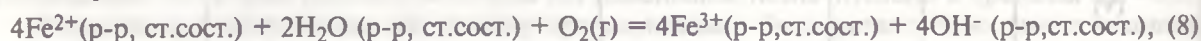
$$\Delta H^\circ_3 = 0,33(2\Delta H^\circ_4 - (\Delta H^\circ_5 + 2\Delta H^\circ_6)).$$

Как выяснилось, при обычной температуре реакция (4) протекает медленно, так что невозможно четко определить окончание главного периода. Достоверный результат получен только для температуры 313 К. Согласно [8], величины  $\Delta H^\circ_{5,313}$  и  $\Delta H^\circ_{6,313}$  равны 89,55 кДж и 17,23 кДж/моль KCl соответственно, при этом допущено, что интегральные теплоты растворения кристаллического хлорида калия в растворе лигандов и в чистой воде равны. Значение  $\Delta H^\circ_{4,313} = -544,4$  кДж/моль KClO<sub>3</sub> является экспериментальным. Таким образом, искомое значение  $\Delta H^\circ_{3,313}$  составило -344,57 кДж/моль O<sub>2</sub>, что находится в хорошем соответствии с величиной  $\Delta H^\circ_{3,313}$ , рассчитанной по реакции с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

В связи с тем что в реакции (3) принимают участие ионы водорода, величина изменения энтальпии в процессе регенерации раствора ионов железа (II), также как и  $\Delta H^\circ_T$  процесса конверсии сероводорода в кристаллическую серу, должна изменяться в зависимости от кислотности раствора. В результате расчета изменения энтальпии реакции окисления ионов Fe<sup>2+</sup> газообразным кислородом для кислой (pH1) среды следующие:



и стандартной щелочной среды (pH 14):



с использованием справочных данных [7] получили  $\Delta H^\circ_7 = -408,9 \pm 7,3$  кДж/моль O<sub>2</sub> и  $\Delta H^\circ_8 = -184,7 \pm 1,8$  кДж/моль O<sub>2</sub>.

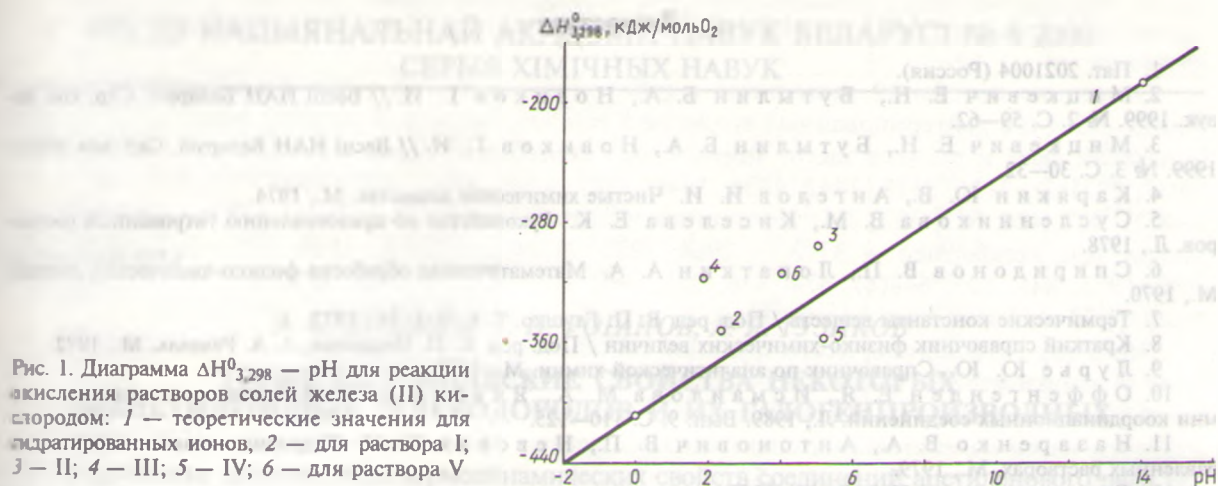


Рис. 1. Диаграмма  $\Delta H^{\circ}_{3,298}$  — pH для реакции окисления растворов солей железа (II) кислородом: 1 — теоретические значения для гидратированных ионов, 2 — для раствора I; 3 — II; 4 — III; 5 — IV; 6 — для раствора V

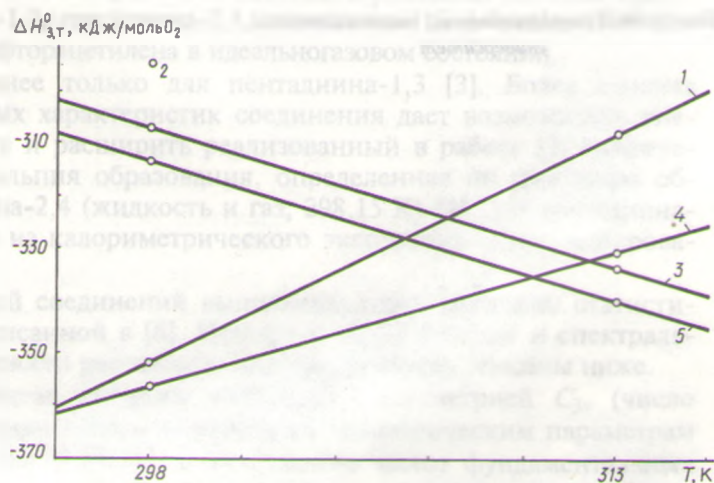


Рис. 2. Влияние температуры на величину  $\Delta H^{\circ}_3$ : 1 — для раствора I, pH  $\approx$  2,0,  $\mu$  = 0,505; 2 — II, pH 5,00,  $\mu$  = 0,400; 3 — III, pH 1,85,  $\mu$  = 0,205; 4 — IV, pH 5,20,  $\mu$  = 0,53; 5 — для раствора V, pH 4,00,  $\mu$  = 0,69

Если допустить линейность предполагаемой зависимости  $\Delta H^{\circ}_{3,298}$  от pH (рис. 1), то при pH 2,00 величина  $\Delta H^{\circ}_{3,298}$  для раствора сульфата железа (II) должна быть близкой к  $-376$  кДж/моль  $O_2$ , тогда как экспериментальное значение составляет  $-351,8 \pm 18,9$  кДж/моль  $O_2$ , что можно объяснить влиянием условий проведения опыта, которые не отвечают стандартным состояниям растворов, принятых в термохимии. Кроме того, поскольку в реальных растворах ионы железа существуют преимущественно в виде гидроксокомплексов различного состава, в зависимости от концентрации, температуры, pH и других факторов [9—11], то очевидно, что предлагаемая нами диаграмма должна быть не менее сложной, чем известные диаграммы  $\varphi$ -pH [12].

На основе полученных результатов можно сделать некоторые выводы относительно влияния pH, ионной силы и природы лиганда на величину  $\Delta H^{\circ}_3$ . В частности, в сильно кислой среде, т. е. в присутствии свободной кислоты (растворы I и III) с увеличением константы устойчивости комплексного соединения [9] реакция (3) при 298K становится менее экзотермичной (рис. 2). При уменьшении кислотности раствора одного и того же соединения процесс (3) также становится менее экзотермичным (растворы I и II). Увеличение ионной силы раствора, вероятно, усиливает экзотермичность. К сожалению, более определенных выводов на основе имеющихся данных получить не представляется возможным. Однако полученные результаты можно использовать для технологических расчетов создаваемой на Белорусском ГПЗ (г. Речица) опытно-промышленной установки очистки попутного нефтяного газа от сероводорода.

### Summary

The reaction of ferrous salts solutions oxidation by oxygen has been studied using a calorimeter with the isothermal cover. The  $\Delta H^{\circ}$  value for this reaction at 298 and 313 K have been determined.

## Литература

1. Пат. 2021004 (Россия).
2. Мицкевич Е. Н., Бутылин Б. А., Новиков Г. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1999. № 2. С. 59—62.
3. Мицкевич Е. Н., Бутылин Б. А., Новиков Г. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1999. № 3. С. 30—32.
4. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М., 1974.
5. Сусленникова В. М., Киселева Е. К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. Л., 1978.
6. Спиридонов В. П., Лопаткин А. А. Математическая обработка физико-химических данных. М., 1970.
7. Термические константы веществ / Под. ред. В. П. Глушко. Т. 6. Ч. 1. М., 1972.
8. Краткий справочник физико-химических величин / Под. ред. К. П. Мищенко, А. А. Равдель. М., 1972.
9. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979.
10. Оффенгенден Е. Я., Исмаилова М. А., Якубов Х. М. // Проблемы современной химии координационных соединений. Л., 1989. Вып. 9. С. 110—125.
11. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М., 1979.
12. Справочник химика. Т. 3. Л.; М., 1965.

Белорусский государственный технологический университет

Поступила в редакцию  
21.03.2000



Если известны значения  $\lg K$  и  $\text{pH}$ , то по графику можно определить величину  $\lg K$  для заданного значения  $\text{pH}$ . В данном случае  $\lg K$  изменяется от 0 до 2, а  $\text{pH}$  от 2 до 12. Видно, что при  $\text{pH} \approx 4,5$  величина  $\lg K$  равна 1,5. При этом  $\lg K$  увеличивается с увеличением  $\text{pH}$ , а  $\lg K$  уменьшается с увеличением  $\text{pH}$ .

Вывод: зависимость  $\lg K$  от  $\text{pH}$  является линейной. Это свидетельствует о том, что процесс гидролиза ионов металлов в разбавленных растворах протекает по определенному механизму.