Коган Б.С., Орехова А.И. , Халемский А.М. , Вовнова Т.М. , Иванов А.В., Коган А.Б.

ЭНТАЛЬПИЯ РАСТВОРЕНИЯ И СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ФЕРРИТА КАЛИЯ

ГБОУ ВПО Уральская государственная медицинская академия Минздрава России

Новым и перспективным методом очистки воды является применение реагента фернел [1], который обладает высокой окислительной активностью, последняя обусловлена имеющимися в составе фернела ферратов и ферритов калия и натрия Me_2FeO_4; Me_2FeO_3; $MeFeO_2$ [2]. Продуктом восстановления ферратов щелочных металлов является высокоуглеродистый осадок оксида железа (III), обладающий высокосорбционной способностью, используемой для качественной очистки природных и промышленных вод. Знание механизма образования реагента «Фернел», его поведение при взаимодействии с водой и содержащимися в ней примесями приведет к оптимизации состава и технологического режима получения последнего, а также к расширению возможностей его применения на практике.

Исследование таких сложных систем возможно только с использованием классических и термодинамических методов [3, 4]. Достоинства термодинамических методов исследования в том, что они позволяют исследовать те реакции, экспериментальное исследование которых представляет значительные трудности, либо вообще невозможно [4].

Литературный поиск термодинамических констант компонентов фернела показал практически полное отсутствие таковых, за исключением щелочей типа Me(OH), где Me – Na и K. Что касается термодинамических констант ферратов и ферритов, то имеющиеся в литературе сведения [5, 6] могут быть использованы только как ориентировочные. Практически полное отсутствие данных о термических константах ферритов и ферратов металлов связано с экспериментальными трудностями получения химически чистых индивидуальных соединений.

Для экспериментального измерения и расчета термических констант лабораторным способом был приготовлен феррит калия $KFeO_2$. Феррит калия синтезировали при 800°С по реакции:

$$2KOH + Fe_2O_3 \rightarrow 2KFeO_2 + H_2O\uparrow$$

Исходные вещества взяты х.ч. Полученный феррит калия анализировали рентгенофазовым методом анализа, последний показал, что образец содержит 100 % $KFeO_2$.

Энтальпию растворения измеряли в 0,5 N растворе HCl в двух дифференциальных автоматических калориметрах ДАК-1-1А. Использовали стандартную систему ввода образца в калориметр – сброс чашки с сеткой из нержавеющей стали в ампулу с рабочим объемом 5 мл. Перед проведением измерений производили калибровку калориметров, разрабатывали условия съемки и определяли постоянную калориметров [7].

Математическая обработка экспериментальных значений количества импульсов (промежуточная величина, пропорциональная константе каждой ячейки калориметра, а затем и величине энтальпии растворения) позволила производить совместную обработку измерений одновременно по четырем ячейкам двух калориметров ДАК-1-1А, приведенным друг к другу по обобщенным константам калориметров. Для контроля погрешности определения энтальпии растворения использовали оксид цинка марки х.ч. Погрешность определения энергии тепловыделения не превышала 2%. Энтальпию растворения $KFeO_2$ в 0,5 N растворе HCl измеряли в интервале концентраций 0,003–0,012 моль $(кгH_2O)^{-1}$ при температуре 298,15 К.

Энтальпия реакции растворения $KFeO_2$ в растворе 0,1 N HCl составила 1556 Дж/г или 197,606 кДж/моль $KFeO_2$. В основе термохимических расчетов стандартной энтальпии образования феррита калия лежит уравнение:

$$KFeO_{2\,(т)} + 4HCl_{(р\text{-}р)} \rightarrow FeCl_{3\,(р\text{-}р)} + 2H_2O_{(ж)} + KCl_{(р\text{-}р)} + \Delta H$$

Используя значения термохимических констант участников реакции в соответствующем фазовом состоянии [8], приведенными в таблице, мы рассчитали стандартную энтальпию образования феррита калия, как $\Delta H^\circ_{f298.15K} = -1152 \pm 23$ кДж/моль. Величина погрешности измерения 2%.

Термодинамические константы веществ, используемые в данной работе

Формула	Состояние	$\Delta H^\circ_{298,15K}$, ккал/моль	$\Delta H^\circ_{298,15K}$, кДж/моль
KCl	р-р H_2O ст.сост.	-100230	-419362
KOH	тв	-101500	-424676
KOH	р-р H_2O ст.сост.	-115270	-482290
$FeCl_3$	р-р H_2O 1000	-127100	-531786
$Fe(OH)_3$	тв	-197569	-826629
H_2O	ж	-68315	-285830
HCl	р-р H_2O	-39940	-167109
$FeCl_3$	р-р H_2O 70000	-123700	-517561
$FeCl_3$	р-р H_2O ст.сост.	-130900	-547686

Литература

1. Халемский А.М., Швец Э.М. Патент RU 2296110 от 27.03.2007.

2. Орехова А.И. и др. Межрегиональный сборник научных трудов «Теория и технология металлургических производств», вып. 11, 2011, с. 138-140.

3. Бабушкин В.И. и др. М.: Стройиздат, 1972.

4. Владимиров Л.П. Изд-во Львовского госуниверситета, 1956.

5. Shaiu B.J., Nucl. Mater, 1977, 67, № 1-2.

6. Гордеев И.В. Влияние нестехиометрии на свойства соединений переходных металлов. Свердловск, 1986, с. 48-54.

7. Коган Б.С. Отчет о НИР. № гос.регистрации 01811003868. Свердловск, УНИХИМ, 1985.

8. Термические константы веществ – М. ВИНИТИ АН СССР, вып. 1-10, 1965-1982.