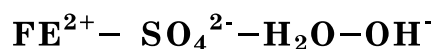


Л.А. Фролова, Л.Б. Анісімова

МОДЕЛЮВАННЯ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ



Анотація. Методами залишкових концентрацій, потенціометрії, вимірювання електропровідності досліджено систему $\text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$. Встановлено, що механізм взаємодії-дії між FeSO_4 і NaOH залежить від вихідної концентрації ферум (II) сульфату, проходить у дві стадії з утворенням спочатку основної солі і потім гідроксиду.

Ключові слова: ферум (II) гідроксид, механізм, рівновага, модель

Вступ

Гідроксиди, оксиди та оксигідроксиди заліза знаходять широке застосування як адсорбенти, каталізатори, пігменти, магнітоносії [1-5]. Найбільш перспективними технологіями отримання кисеньвміщуючих сполук заліза є гідрофазний метод, який складається з декількох стадій. Друга стадія: дегідратація, окислення, термічний розклад вивчалася багатьма дослідниками [6-8]. Однак, основною в даному технологічному процесі, є лужний гідроліз солей заліза (II) та (III).

Вивченню механізму утворення гідрооксидів, оксигідроксидів та оксидів заліза (III) приділялася пильна увага у багатьох роботах [9-11]. Це обумовлено тим, що саме сполуки заліза (III) є достатньо стабільними та у більшості випадків цільовими продуктами. Процес утворення гідроксиду заліза (II) мало вивчений. Однак, без сумніву, саме на стадії утворення гідроксиду заліза (II) формуються первинні частинки, які обумовлюють морфологію та макро- і мікроструктуру кінцевої сполуки.

Як впливає з аналізу літератури, процес отримання гідроксидів заліза (II) практично не досліджений. Зокрема, зовсім не вивчена реакція утворення гідроксиду заліза (II), вплив умов осадження на повноту проходження реакції, розмір і фазовий склад продуктів, що утворюються.

У даній роботі ставилося метою теоретичне та експериментальне вивчення процесу осадження гідрооксиду заліза з розчинів сульфату заліза (II) їдким натром. Дослідження проводилися з використанням методики розрахунку термодинамічного стану системи виходячи з констант стійкості різних ступенів рівноваги реакції, фізико-хімічного аналізу з застосуванням методів: залишкових концентрацій, виміру рН, виміру електропровідності.

Для визначення умов проведення процесу були проаналізовані термодинамічні і кінетичні умови протікання лужного гідролізу сульфату заліза.

Основним параметром, що характеризує процес гідролізу неорганічних солей заліза в водних розчинах, є рН. Показник рН вихідних розчинів солей заліза в залежності від прийнятої для вивчення вихідної концентрації солей 0,05-0,5 моль/л змінюється. Крім того, метастабільний характер солей двовалентного заліза змушує штучно знижувати рН вихідного розчину введенням кислоти з однієї меншим аніоном. Для визначення повноти проходження гідролізу було розглянуто вплив кислотності середовища на рівновагу в системі $Fe^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O - OH^-$.

Методика проведення експериментів

При роботі за методом залишкових концентрацій до постійної кількості солі заліза (II) додавалися перемінні кількості води і титрованого розчину гідрооксиду натрію для того, щоб загальний обсяг був постійним. Суміш безупинно перемішувалася в термостаті при $20 \pm 10^\circ C$. Вміст заліза визначали біхроматним способом, вміст OH-груп по метиловому оранжевому, а в деяких випадках вміст сульфату (у вигляді $BaSO_4$).

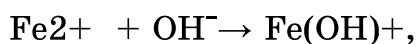
Потенціометричне титрування проводилося при термостатуванні ($\pm 10^\circ C$) на рН- метрі-мілівольтметрі рН-150. Як вимірювальний електрод використовували скляний марки ЭСЛ-15-11, як електрод порівняння – хлорсрібний марки ЕВЛ-1М4, погрішність вимірів величини рН складала $\pm 0,02$ од. Для одержання порівнянних результатів і спрощення інтерпретації кривих об'єм NaOH, що додавався, приводили до значення співвідношення реагентів або рН.

Вимір електропровідності проводилося за допомогою містка Кольрауша.

Результати досліджень та їх обговорення

Розглянемо вплив концентрації іонів водню на процес гідролізу неорганічних солей заліза.

Іони заліза поступово утворюють сполуки з гідроксоіонами [12]:



Для гідроксиду заліза (II) граничною гідроксоформою є $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Рівновага першого ступеня утворення гідроксосполук описується константою стійкості [12]:

$$K_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^+]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]},$$

де: K_1 - константа стійкості першого ступеня;

$[\text{Fe}(\text{OH})^+]$, $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{OH}^-]$ - концентрації іонів;

Звідси концентрацію гідроксоформи $[\text{Fe}(\text{OH})^+]$ можна визначити за рівнянням:

$$[\text{Fe}(\text{OH})^+] = K_1 [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]$$

Рівновага в системі встановлюється відповідно до добутку розчинності, що дорівнює:

$$D_P = [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2;$$

Тоді концентрацію гідроксоформи $[\text{Fe}(\text{OH})^+]$ можна визначити за рівнянням:

$$[\text{Fe}(\text{OH})^+] = K_1 \frac{D_P}{[\text{OH}^-]} ;$$

Для другого ступеня гідролізу рівняння рівноваги записується в такий спосіб:



$$K_2 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}{[\text{Fe}(\text{OH})^+][\text{OH}^-]} ;$$

Концентрацію гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_2$ можна визначити за рівнянням:

$$\text{Fe}(\text{OH})_2 = K_1 K_2 D_P;$$

Для третьої і четвертої ступенів гідролізу рівняння рівноваги записуються аналогічно



і концентрації іонів $\text{Fe}(\text{OH})^{-3}$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ відповідно рівні:

$$\text{Fe}(\text{OH})^{-3} = K_1 K_2 K_3 D P [\text{OH}^-];$$

$$\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-} = K_1 K_2 K_3 K_4 D P [\text{OH}^-]^2;$$

Тоді загальна кількість всіх іонів, що містять залізо дорівнює:

$$C_m = \frac{DP}{[\text{OH}^-]^2} + K_1 \frac{DP}{[\text{OH}^-]} + K_1 K_2 DP + K_1 K_2 K_3 DP [\text{OH}^-] + K_1 K_2 K_3 K_4 DP [\text{OH}^-]^2$$

А молярні частки гідроксокомплексів $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})^{-3}$ $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ відповідно дорівнюють:

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + K_1 [\text{OH}] + K_1 K_2 [\text{OH}]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{OH}]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{OH}]^4};$$

$$\alpha_1 = \frac{K_1}{1 + K_1 [\text{OH}] + K_1 K_2 [\text{OH}]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{OH}]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{OH}]^4};$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1 K_2 [\text{OH}^-]^2}{1 + K_1 [\text{OH}] + K_1 K_2 [\text{OH}]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{OH}]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{OH}]^4};$$

$$\alpha_3 = \frac{K_1 K_2 K_3 [\text{OH}^-]^3}{1 + K_1 [\text{OH}] + K_1 K_2 [\text{OH}]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{OH}]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{OH}]^4};$$

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{OH}^-]^4}{1 + K_1 [\text{OH}] + K_1 K_2 [\text{OH}]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{OH}]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{OH}]^4};$$

Таким чином, молярні частки окремих форм визначаються значеннями констант стійкості відповідних ступенів рівноваги і концентрацією вільних OH^- груп. Знаючи значення ступінчастих констант стійкості і задаючи концентрацію H^+ або OH^- , можна визначити частки окремих форм гідроксокомплексів заліза (II) при різних значеннях рН розчину. За [12] для заліза (II) $K_1=3,63 \cdot 10^5$, $K_1 K_2=5,88 \cdot 10^9$, $K_1 K_2 K_3=4,67 \cdot 10^9$, $K_1 K_2 K_3 K_4=3,63 \cdot 10^8$.

За розрахованими значеннями можна побудувати графік розподілу гідроксосполук заліза в залежності від рН середовища. Отриманий графік показує, що осадження солі заліза (II) у вигляді гідроксиду починається при рН = 8, повне осадження досягається при рН = 10,5. При рН = 11,7 починається розчинення гідроксиду заліза (II) з утворенням гідроксоіона $\text{Fe}(\text{OH})^{-3}$, при рН=12 - $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$.

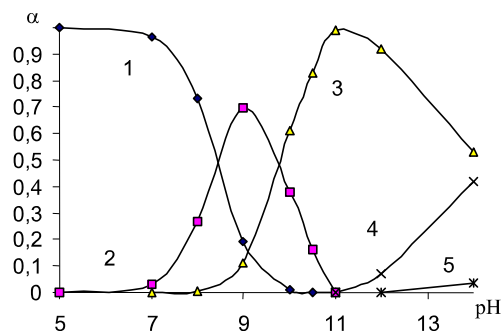
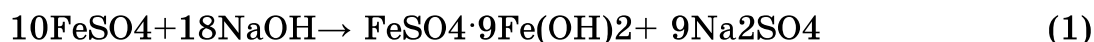


Рисунок 1 - Залежність числа мольних часток гідросокомплексів заліза (II) від рН розчину; 1 – Fe^{2+} ; 2 – $[\text{FeOH}]^{+}$; 3 – $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_0$; 4 – $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^{-}$; 5 – $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$

Результати експериментальних досліджень при вмісті сульфату заліза $\text{CFeSO}_4=0,55$ моль/л у вихідному розчині, представлені на рисунках 2 та 3.

Як впливає з отриманих даних утворення гідроксиду заліза проходить через проміжну стадію утворення основної солі. З нахилу кривої осадження заліза видно, що майже на всьому протязі до відношення $[\text{OH}^{-}/\text{Fe}^{2+}]=1,8$, випадає основна сіль складу $9\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{FeSO}_4$. Утворення цієї основної солі відбувається по реакції:



У межах співвідношення $[\text{OH}^{-}/\text{Fe}^{2+}]$ від 1,8 до 2 відбувається практично повне поглинання іонів OH^{-} з розчинів основною сіллю, з утворенням $\text{Fe}(\text{OH})_2$ по реакції



У точці з відношенням $[\text{OH}^{-}/\text{Fe}^{2+}]=2$, закінчується утворення $\text{Fe}(\text{OH})_2$, і в розчині з'являються вільні OH^{-} групи. Осад гідроксиду не поглинає їдкий натр, що підтверджується нахилом кривої вмісту OH^{-} на рисунку 2.

Можливий механізм осадження визначали також з кривої потенціометричного титрування, спостерігаючи зміни фізико-хімічних характеристик розчину.

На кривій (рис.3) є дві або три точки перегину при різних вихідних концентраціях сульфату заліза. При цьому досягається перше різке збільшення рН, що свідчить про першу зміну фазової рівноваги за рахунок підвищення рН вихідного розчину. Друга точка перегину безпосередньо відповідає утворенню основної солі заліза, третя - гідроксиду. Результати дослідження системи Fe^{2+} -

SO₄²⁻-H₂O-OH- потенціометричним методом (рис.3) підтверджують висновки, які були зроблені на підставі даних, отриманих по методу залишкових концентрацій: при співвідношенні [OH⁻/Fe²⁺]=1,8 спостерігається плато, що відповідає утворенню основної солі, при співвідношенні [OH⁻/Fe²⁺]=2 – відбувається повне осадження у вигляді гідроксиду заліза Fe(OH)₂ (стрибок потенціалу на рис.3).

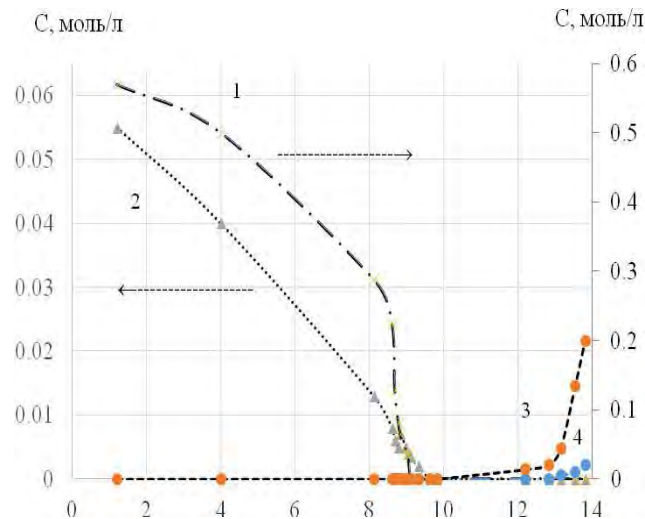


Рисунок 2 - Залежність концентрацій іонів OH⁻, Fe²⁺ в системі Fe²⁺-SO₄²⁻-H₂O-OH⁻ від молярного співвідношення рН:
 1- концентрація Fe²⁺ (CFeSO₄ = 0,55 моль/л), 2 – концентрація Fe²⁺ (CFeSO₄ = 0,055 моль/л), 3- концентрація OH⁻ (CFeSO₄ = 0,55 моль/л), 4- концентрація OH⁻ (CFeSO₄ = 0,055 моль/л)

Потрібно відзначити також, що крива титрування відбиває утворення, як гідроксиду, так і основної солі, особливо в концентрованих розчинах.

Як видно з рис. 4, крива електропровідності в системі Fe²⁺-SO₄²⁻-H₂O-OH⁻, на відміну від кривої, отриманої потенціометричним методом, складається з двох частин: I, III. На цей раз утворення основної солі 9Fe(OH)₂·FeSO₄ не фіксується. Це, очевидно, обумовлено тим, що у даному випадку зміна електропровідності розчину пов'язана зі збільшенням концентрації іонів OH⁻, яка починаючи з [OH⁻/Fe²⁺]=2 зростає.

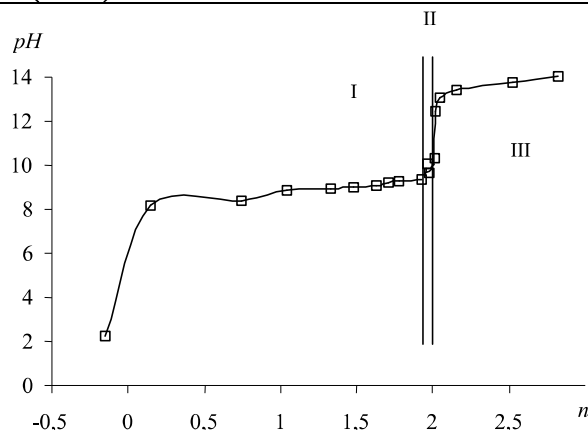


Рисунок 3 - Залежність рН в системі $\text{FeSO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ від молярного співвідношення $n=[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$: $C_{\text{FeSO}_4} = 0,55$ моль/л

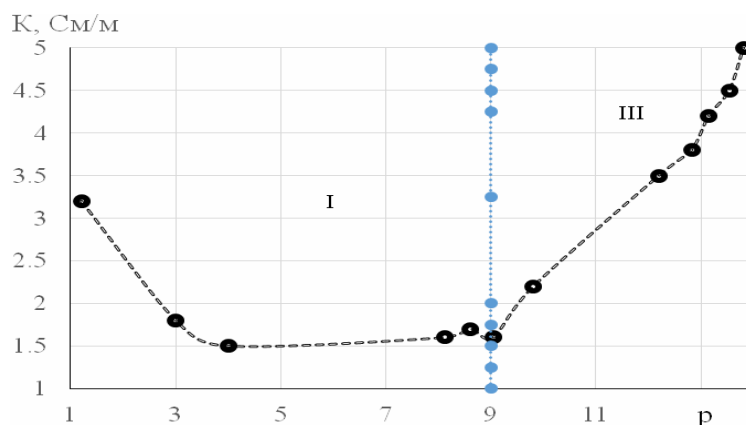


Рисунок 4 - Залежність електропровідності в системі $\text{FeSO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ від молярного співвідношення $n=[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$: $C_{\text{FeSO}_4} = 0,55$ моль/л

Висновок

Моделювання рівноваги в системі $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O-OH}^-$ дає змогу визначати області утворення цільової сполуки, керувати процесами синтезу гідроксидів заліза. Експериментальні дослідження системи методами залишкових концентрацій, потенціометрії, виміру електропровідності показали, що реакція взаємодії між FeSO_4 і NaOH протікає в дві стадії з утворенням спочатку основної солі і потім гідроксиду. У розчинах з концентрацією $C_{\text{FeSO}_4} = 0,55$ моль/л – утворюється основна сіль складу $9\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{FeSO}_4$, що перетворюється на $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Осад $\text{Fe}(\text{OH})_2$ не захоплює луг з розчину. У більш розведених розчинах утворюється гідроксид без утворення проміжної сполуки.

Порівняння розрахованих ступенів перетворення за допомогою моделі та експериментальних даних має деякі відмінності, що стосуються розчинення осаду при рН 13-14. Експериментальні результати не підтвердили присутність розчинних форм заліза(II). Крім того, утворення основної солі як проміжного продукту не враховується при моделюванні рівноваги в системі $Fe^{2+}-SO_4^{2-}-H_2O-OH^-$. Розбіжності можна пояснити складністю процесів, що відбуваються у розчинах, необхідністю враховувати утворення полігідроксокомплексів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ivantsov, R. Synthesis and characterization of $Dy_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles fabricated with the anion resin exchange precipitation method / R. Ivantsov, N. Evsevskaya, S. Saikova, E. Linok, G. Yurkin, I. Edelman // *Materials Science and Engineering: B*, -2017.-V.226.-P.171-176.

2. Орлова, А. М. Методика синтеза смешанных железооксидных пигментов и красочных составов на их основе / А. М. Орлова, А. М. Славин // *Вестник МГСУ*. – 2010. – №. 2.

3. Лесин, В. И. Коллоидные катализаторы на основе оксидов железа (III). 1. Распад пероксида водорода / В. И. Лесин, Л. М. Писаренко, О. Т. Касаикина // *Коллоидный журнал*. – 2012. – Т. 74. – №. 1. – С. 90-90.

4. Гетерогенный катализ в технологии неорганических веществ / Е. Ю. Либерман, В. И. Ванчурина, В. Н. Грунский, Т. В. Конькова, М. Б. Алехина, // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2017. –Т.31. С.187-193.

5. Виноградов, В. В. Синтез полимерных гибридных магнитоактивных сорбентов / В. В. Виноградов, Э. Д. Касимова // *Проблемы современной науки и образования*. – 2017. – №. 16. – С. 17-22.

6. Frolova, L., Pivovarov, A., Tsepich, E. (2016). Ultrasound ferritization. / L. Frolova, A. Pivovarov, E. Tsepich, // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. - V. 51(2). - P.163-167.

7. Frolova L. A. Production conditions of iron oxide black from pickle liquors // *Metallurgical & Mining Industry*. - 2014. - №. 4.-P.1-4.

8. Rotaru, R. Ferromagnetic materials obtained through ultrasonication. 1. Maghemite/goethite nanocomposites // *Revue roumaine de chimie*. - 2017. - V. 62. - №. 2. - P. 131-138.

9. Чалый, В.П. Гидроокиси металлов К.: Наукова думка. - 1972. -159 с.

10.Лавриненко Е. Н. Fe (II)-Fe (III)-слоевые двойные гидроксиды (Green Rust) // *Наноструктурное материаловедение*. - 2009. - С.15-40.

11.Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах. - Свердловск, 1990, - 248 с.

12.Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова Думка, 1987. - 838 с.