

ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ

Пономарева Мария Александровна

канд. хим. наук, ассистент кафедры

ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

г. Санкт-Петербург

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ С ТРИЛОНОМ Б

Аннотация: в работе определен состав анионных комплексов церия, иттрия и эрбия с трилоном Б. Рассчитаны значение констант устойчивости анионы комплексов и значения энергии Гиббса комплексообразования.

Ключевые слова: анионные комплексы РЗЭ, трилонБ, ЭДТАцеррат-ион, ЭДТА-иттрат-ион, ЭДТАэрбат-ион, константа устойчивости, энергия Гиббса комплексообразования.

В качестве объекта исследований выбраны комплексные соединения РЗЭ с комплексоном в силу их особой устойчивости в растворах сложного состава и большим значением для практического использования в ионообменных процессах. Например, РЗЭ образуют комплексы различной прочности с рядом веществ, особенно с органическими кислотами, что позволяет использовать данное свойство для разделения РЗЭ на ионообменных смолах.

В работе было определено состав исследуемых комплексов РЗЭ с трилоном Б определено методом кондуктометрического титрования.

В работе использовали растворы редкоземельных элементов с концентрацией 0,05 моль/кг, приготовленные из гексагидратов нитратов церия, иттрия, пентагидрата нитрата эрбия.

В ходе эксперимента снимали одновременно кривую титрования на основании изменения характера зависимости удельной электропроводности от объема раствора Трилона Б, наблюдаемой на кривой кондуктометрического титрования,

определено мольное соотношение компонентов образования анионного комплекса.

Кривые кондуктометрического титрования приведены на рисунке 1.

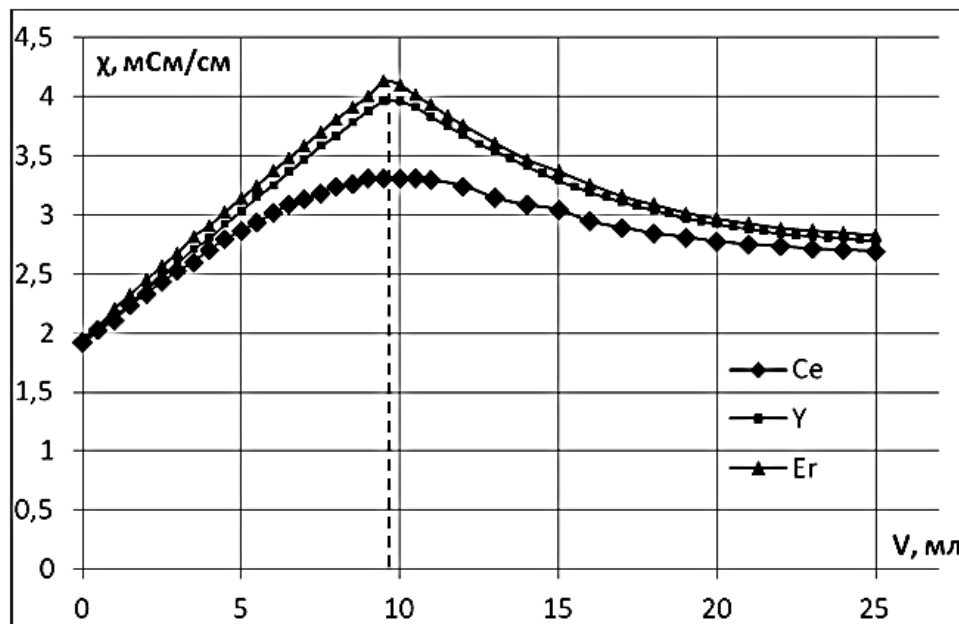
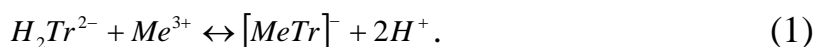


Рис. 1. Кривые кондуктометрического титрования нитратов Ce(III), Y(III) и Er(III) раствором Трилона Б при pH=3, χ – удельная электропроводность, мСм/см

Согласно результатам кондуктометрического титрования установлен состав комплексных ионов, соответствующий мольному соотношению 1:1, образующихся по стехиометрии реакции (1):



Используя полученные экспериментальные данные рассчитали значения констант устойчивости комплексов РЗЭ с трилоном Б и изменение энергии Гиббса в процессе комплексообразования.

Константу нестойкости рассчитывали по формуле:

$$K_N = \frac{K_{d_3} \cdot K_{d_4}}{K_1}, \quad (2)$$

где K_{d_3} и K_{d_4} – константы диссоциации этилендиаминтетрауксусной кислоты по 3 и 4 ступени, равные $6,9 \cdot 10^{-7}$ и $5,5 \cdot 10^{-11}$, соответственно; K_1 – значение константы, рассчитанной на основе кондуктометрического титрования.

$$K_1 = \frac{a_{H^+}^2 \cdot [LnTr^-]}{[Ln^{3+}] \cdot [H_2Tr^{2-}]} \cdot \Pi_\gamma \quad (3)$$

где a_{H^+} – активность ионов водорода; $[Ln^{3+}]$, $[CeTr^-]$ и $[H_2Tr^{2-}]$ – концентрации соответствующих ионов, моль/кг; Π_γ – отношение коэффициентов активности.

Расчеты коэффициентов активности проводились двумя способами: по значениям среднеионных коэффициентов активности и по теории Дебая-Хюккеля.

По эквивалентному количеству трилона Б, пошедшего на титрование (рисунок 1), рассчитывали концентрацию ионов $[Ln^{3+}]$, $[CeTr^-]$ и $[H_2Tr^{2-}]$ по формулам (4) и (5):

$$[Ln^{3+}] = [H_2Tr^{2-}] = \frac{C_{TrB} \cdot \Delta V_{эке}}{V_{al} + V_{TrB}}; \quad (4)$$

$$[LnTr^-] = \frac{C_{TrB} \cdot V_{эке}}{V_{al} + V_{TrB}}, \quad (5)$$

где C_{TrB} – концентрация Трилона Б, 0,05 моль/л; $V_{эке}$ – эквивалентный объем Трилона Б, 9,5 мл; $\Delta V_{эке}$ – разница в объеме Трилона Б при достижении точки эквивалентности и теоретической точки эквивалентности при соотношении ЭДТА:РЗЭ 1:1, 0,5 мл; V_{al} – объем аликвоты нитрата РЗЭ, взятой на титрование, 10 мл.

Константу устойчивости рассчитывали по формуле:

$$K_{уст} = \frac{1}{K_N} \quad (6)$$

Показатель константы устойчивости – по формуле (7):

$$pK_{уст} = -\lg K_{уст} \quad (7)$$

Значение энергии Гиббса реакции комплексообразования $\Delta_{compl}G_{298}^0$ рассчитывали по формуле (8):

$$\Delta_{compl}G_{298}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{уст} \quad (8)$$

Полученные значения константы устойчивости анионных комплексов РЗЭ с Трилоном Б в сравнении с литературным источником [1] представлены в таблице 1.

Таблица 1

Значения констант устойчивости анионных комплексов Ce^{3+} , Y^{3+} и Er^{3+} с Трилоном Б и энергии Гиббса комплексообразования

Ln^{3+}	$\lg K_{\text{экс}}$	$\lg K [108]$	$\Delta_{\text{сomp}} G_{298}^0$, кДж/моль	$\Delta_{\text{сomp}} G_{298}^0$, кДж/моль [1]
Ce	18,1	18,4	-103,31±4,13	-87,03
Y	18,5	18,1	-105,26±4,21	-99,16
Er	18,4	18,3	-104,58±4,18	-105,02

Расчитанные значения констант устойчивости анионных комплексов Ce^{3+} , Y^{3+} и Er^{3+} с Трилоном Б, полученные из экспериментальных данных, удовлетворительно согласуются со значениями, приведенными в литературных источниках. По термодинамическим константам устойчивости найдены термодинамические характеристики – значения стандартной энергии Гиббса образования комплексных ионов.

По полученным данным можно сделать вывод о возможности использования анионных комплексов РЗЭ для сорбционного извлечения на анионитах.

Список литературы

1. Яцимирский К.Б. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / К.Б. Яцимирский [и др.]. – Киев: Наукова Думка, 1966. – 448 с.