

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В БЛИЗНЕЙТРАЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ 25°C

Степанчикова С.А., Битейкина Р.П., Широносова Г.П., Колонин Г.Р.

Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, e-mail: step@igm.nsc.ru

Содержание редкоземельных элементов в природных водах определяется их способностью к комплексообразованию. Наиболее значительными комплексными формами РЗЭ, присутствующими в природных гидротермальных системах, являются карбонатные, гидроксидные, сульфатные, фторидные и хлоридные комплексы. При этом гидролитические равновесия в этой среде являются наименее изученными.

Имеющиеся в литературе данные о гидролитических свойствах ионов редкоземельных элементов, включающие полные наборы констант устойчивости их моногидроксикомплексов, фиксируют возрастание их логарифмических значений в пределах одной-двух единиц при переходе от цериевой группы к иттриевой [Фролова и др., 1966; Klungness, Byrne, 2000]. Последовательное возрастание значений констант образования отмечается также и в работах теоретического характера [Lee, Byrne, 1992; Millero, 1992]. Однако экспериментальные измерения, выполненные даже при околокомнатных температурах, характеризуются значительным разбросом и, если они получены в разных условиях, зачастую несравнимы между собой. Эксперименты, приводящие к подобным результатам, выполнялись, как правило, при значительных ионных силах и не учитывали возможного присутствия в растворах, кроме моногидроксиформ, более высокого порядка. Целью настоящей работы было получение данных, характеризующих устойчивость гидроксикомплексов РЗЭ при температурах 25°C и давлении насыщенного пара при минимальных ионных силах.

Равновесия в близнеитральных и щелочных растворах всего ряда редкоземельных элементов были изучены нами спектрофотометрическим методом с использованием индикаторов мета-крезолового пурпурного и бета-нафтола, имеющих интенсивные специфические спектры поглощения в видимой и УФ областях. Это позволяло проводить эксперименты в растворах с малыми концентрациями реагентов на основе измеренных с высокой точностью значений рН. Метод основывался на стандартизованных значениях коэффициентов экстинкции поглощающих форм и констант ионизации индикаторов. При наличии высокой чувствительности он отличался отсутствием побочных реакций, полимерных форм и осадков гидроокисей.

Математическая обработка спектральных данных показала присутствие в изучаемых интервалах рН от 6 до 11 комплексных форм РЗЭ вида Ln^{3+} , $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$. Для ряда элементов иттриевой группы установлено, кроме того, присутствие $\text{Ln}(\text{OH})_3^0$. Термодинамические значения констант устойчивости, измеренные при ионных силах менее 0.0005, были получены в виде параметров уравнений линейной регрессии, характеризующих спектры индикаторов в сериях изучаемых растворов. При этом наблюдалось отчётливо выраженное отсутствие монотонного характера данной зависимости от атомного номера. Был получен таким образом ещё один набор данных, свидетельствующих об отклонении характера химической связи в комплексах РЗЭ от чисто ионного типа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 11-05-99662-а

Литература

Фролова У.К., Кумок В.Н., Серебренников В.В. Гидролиз ионов редкоземельных элементов и иттрия в водных растворах // Изв. ВУЗов СССР. 1966. № 2. С. 176-179.

Klungness G.D., Byrne R.H. Comparative hydrolysis behavior of the rare earths and yttrium: the influence of temperature and ionic strength // Polyhedron. 2000. V.19. P. 99-107.

Lee J.H., Byrne R.H. Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. P. 1127-1137.

Millero F.J. Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. P. 3123-3132.