

В.В. Зык, аспирант; Г.И. Новиков, профессор

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ И РАСТВОРИМОСТИ $\text{Ln}(\text{OH})_3$ , $\text{LnF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где Ln – La, Ce, Nd)

The processes of sedimentation of  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ,  $\text{LnF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{LnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  from salt solutions have been studied using thermochemical methods. The standard values of  $\Delta H^0_{298}$  for processes of sedimentation these compounds as well as the values their absolute entropy  $S^0_{298}$  at the crystal state were calculated.

Основной стадией технологического процесса производства фосфорсодержащих удобрений на Гомельском химическом заводе, как и на других аналогичных предприятиях, является сернокислотная экстракция фосфорной кислоты из апатитового концентрата, отходом производства которой является фосфогипс. Помимо сульфата кальция, он содержит около 0,5 мас.% редкоземельных элементов (РЗЭ), соединения фосфора и фтора [1]. В Республике Беларусь нет собственных месторождений редкоземельных элементов, поэтому одним из основных сырьевых источников РЗЭ может быть фосфогипс.

Ранее нами были исследованы процессы извлечения РЗЭ из фосфогипса путем его обработки азотной и серной кислотами [2, 3]. При этом образуется кислотный раствор сложного солевого состава, содержащий, помимо избыточной кислоты, соединения фосфора (в том числе свободную фосфорную кислоту), соединения фтора, РЗЭ и растворенный гипс. Одним из вариантов извлечения РЗЭ из кислотных растворов является их осаждение в виде малорастворимых соединений.

В литературе практически отсутствуют сведения о многих физико-химических характеристиках соединений РЗЭ и, прежде всего термодинамических, которые определяют особенности их взаимодействия в кислотных растворах.

Цель настоящего исследования – экспериментальное определение растворимости фосфатов, гидроксидов и фторидов лантана, церия и неодима в воде и calorиметрическое определение теплоты их образования из соответствующих нитратов РЗЭ при температуре 25 °С.

Определение растворимости исследуемых соединений РЗЭ проводили методом измерения электропроводности при помощи мостика Кольрауша.

С этой целью тонкоизмельченную навеску исследуемого соединения РЗЭ помещали в коническую колбу с притертой пробкой и два-три раза промывали дистиллированной водой для удаления легко растворимых примесей. Отмытую соль заливали 100 мл воды и, плотно закрыв колбу пробкой, непрерывно взбалтывали ее в течение 20 мин. Полученную суспензию отфильтровывали через стеклянный фильтр, а осадок применялся для приготовления насыщенного раствора. Далее готовили такой же насыщенный раствор и полученную суспензию профильтровывали через осадок, нанесенный на фильтр. Такое фильтрование предупреждало образование пересыщенного раствора малорастворимой соли. Полученный раствор сливали в сосуд для определения электропроводности, помещенный в термостат при температуре 25 °С, и далее измеряли сопротивление раствора. Затем при той же температуре измеряли электропроводность воды, применяемой для приготовления насыщенных растворов. Электропроводность исследуемого соединения  $\chi_{\text{соед}}, 1/(\text{Ом} \cdot \text{см})$ , рассчитывали по формуле

$$\chi_{\text{соед}} = \chi_{\text{раств}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

Затем рассчитывали растворимость исследуемых соединений РЗЭ S, г-экв/л:

$$S = \frac{\chi_{\text{соед}} \cdot 100}{\lambda_{\infty}}, \quad (2)$$

где  $\lambda_{\infty}$  – эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении,  $\text{см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв})$ .

Полученные с учетом суммарной ошибки определения (не более 5%) экспериментальные значения растворимости исследуемых соединений РЗЭ в воде и соответствующие литературные данные приведены в табл. 1.

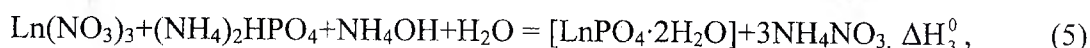
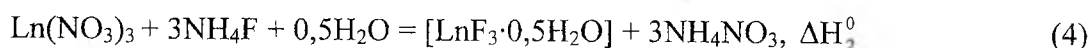
Таблица 1

**Растворимость кристаллических соединений РЗЭ в воде при 25 °С**

Соединение	Растворимость, моль/л	
	Наши данные	Литература [4, 5]
La(OH) <sub>3</sub>	$4,31 \cdot 10^{-6}$	$9,21 \cdot 10^{-6}$
Ce(OH) <sub>3</sub>	$2,89 \cdot 10^{-6}$	$3,59 \cdot 10^{-6}$
Nd(OH) <sub>3</sub>	$2,16 \cdot 10^{-6}$	$1,82 \cdot 10^{-6}$
LaF <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	$1,11 \cdot 10^{-5}$	–
CeF <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$0,93 \cdot 10^{-5}$
NdF <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	$0,92 \cdot 10^{-5}$	$0,38 \cdot 10^{-5}$
LaPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$7,41 \cdot 10^{-5}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$
CePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$6,83 \cdot 10^{-5}$	$3,83 \cdot 10^{-4}$
NdPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$6,26 \cdot 10^{-5}$	$3,47 \cdot 10^{-4}$

Нами было установлено, что наименьшей растворимостью обладают гидроксиды лантаноидов. Анализируя полученные результаты, можно констатировать следующее: растворимость гидроксидов, фосфатов и фторидов РЗЭ падает с увеличением заряда ядра элемента катиона в ряду La–Nd. Наблюдаемые закономерности могут быть объяснены увеличением радиуса катиона в соответствующих рядах, что, в свою очередь, ослабляет сольватную оболочку катиона и одновременно уменьшает растворимость соли в воде при неизменном заряде катиона.

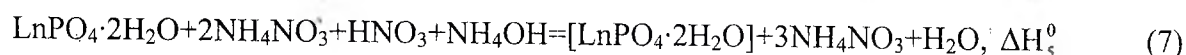
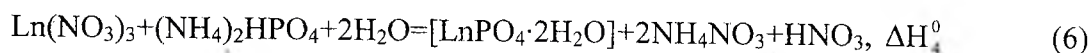
Определение тепловых эффектов процессов образования исследуемых соединений РЗЭ из соответствующих нитратов проводили по уравнениям реакций (3)–(5):



где Ln = La, Ce, Nd.

Формулы в квадратных скобках относятся к соединениям в кристаллическом состоянии.

В связи с тем, что непосредственное изучение реакции (5) сопряжено с известными методическими и техническими трудностями, в калориметре была определена теплота процесса взаимодействия водного раствора нитрата РЗЭ с дигидрофосфатом аммония и далее с гидроксидом аммония. Для определения искомых величин был составлен следующий термохимический цикл:



Сумма уравнений (6) и (7) дает уравнение (5), т. е., согласно данному термохимическому циклу, имеем  $\Delta H_3^0 = \Delta H_4^0 + \Delta H_5^0$ .

При проведении эксперимента по определению теплового эффекта указанных реакций использовали изготовленный из оргстекла калориметр с изотермической оболочкой. Для измерения температуры применяли метастатический термометр Бекмана. Тепловое значение калориметрической системы определяли с помощью датчика электротермического импульса. Для этой цели использовали источник постоянного тока Б5-43А, который позволял задавать импульс тока со строго определенными значениями напряжения и силы тока. В качестве нагревательного элемента служило стандартное омическое сопротивление R, равное 10 Ом, соединенное с датчиком импульса тока серебряными проводами диаметром 1 мм. Нагревательный элемент и соединительные провода предварительно были покрыты тефлоновым лаком ЛФЭ-42.

Количество теплоты  $\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль, выделившейся в ходе процесса образования исследуемых соединений РЗЭ из соответствующих нитратов, рассчитывали по формуле [6]:

$$\Delta H^0_{298} = \frac{W \cdot \Delta t_c \cdot M}{m}, \quad (8)$$

где  $\Delta t_c$  – изменение температуры (К) в калориметрической системе вследствие протекания реакций (3)–(5); W – постоянная калориметра; M, m – молекулярная масса (г/моль) и масса (г) образовавшегося соединения РЗЭ состава  $[\text{LnA}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ , где A=OH, F, PO<sub>4</sub>.

Результаты определения значений  $\Delta H^0_{298}$  для указанных реакций приведены в табл. 2.

На основании литературных [7] и наших экспериментальных данных по закону Гесса были определены теплоты образования индивидуальных гидроксидов, фосфатов и фторидов лантана, церия и неодима из простых веществ.

В связи с неполнотой термодинамической картины, полученной в результате расчетов изменения стандартной энтальпии образования исследуемых гидроксидов, фосфатов и фторидов РЗЭ из соответствующих нитратов по данным калориметрических исследований, нами были оценены изменения стандартных энергий Гиббса образования  $[\text{LnA}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}]$  из простых веществ  $\Delta G^0_{f,298}$  и их абсолютные энтропии  $S^0_{298}$ .

Таблица 2

Экспериментальные значения  $\Delta H^0_{298}$  реакций (3)–(5) и стандартные теплоты образования  $\Delta H^0_{f,298}$  соединений состава  $[\text{LnA}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ , где A=OH, F, PO<sub>4</sub>

Соединение	$-\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$-\Delta H^0_{f,298} [\text{LnA}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ , кДж/моль
La(OH) <sub>3</sub>	34,98	1413,30
Ce(OH) <sub>3</sub>	34,63	1406,68
Nd(OH) <sub>3</sub>	34,16	1400,78
LaF <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	44,58	1866,49
CeF <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	41,22	1856,85
NdF <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	37,07	1847,27
LaPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	136,36*	2614,15
CePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	126,97*	2598,49
NdPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	123,69*	2589,76

\* Суммарный тепловой эффект, определенный по реакциям (6) и (7).

Основными термодинамическими реакциями для определения значений  $\Delta G^0_{f,298}[\text{LnA}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ , как и при расчете значений  $\Delta H^0_{f,298}$ , были уравнения реакции (3)–(5). Кроме того, значения  $\Delta G^0_{f,298}$  исследуемых соединений были вычислены по уравнению изотермы реакции растворения исследуемых соединений в воде:

$$\Delta G^0_{298} (\text{раств}) = -R \cdot T \cdot \ln K_a, \quad (9)$$

где K<sub>a</sub> – термодинамическая константа равновесия растворения исследуемых соединений в воде, вычисленная с учетом коэффициентов активности соответствующих ионов.

Таким образом, при сопоставлении уравнений (3)–(5) и уравнения (9) были получены суммарные уравнения, позволяющие рассчитать значения  $\Delta G^0 f_{,298}$  [ $\text{LnA}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ], справедливые для малорастворимых веществ (табл. 3).

Как видно из табл. 3, полученные нами с учетом суммарных погрешностей определения значения  $\Delta G^0 f_{,298}$  совпадают с соответствующими литературными данными в пределах погрешности используемого метода оценки (не более 10 отн.%).

Изменения энтропии при образовании исследуемых гидроксидов, фосфатов и фторидов лантаноидов из простых веществ  $\Delta S^0_{298}$  определяли по известному уравнению:

$$\Delta S^0_{298} = (\Delta H^0 f_{,298} - \Delta G^0 f_{,298}) / 298. \quad (10)$$

Используя величину  $\Delta S^0_{298}$ , были рассчитаны абсолютные стандартные энтропии указанных солей по реакциям их образования из простых веществ. Те же данные были получены по методу Киреева [8], в основе которого лежит определение значения  $S^0_{298}[\text{LnA}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}]$  по реакции образования исследуемых соединений из их оксидов (табл. 3).

Таблица 3

Значения  $\Delta G^0 f_{,298}$ ,  $\Delta S^0_{298}$  и  $S^0_{298}$  соединений состава  $\text{LnA}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где А=ОН, F, PO<sub>4</sub>

Соединение	$-\Delta G^0 f_{,298}$ [ $\text{LnA}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ], кДж/моль		$\Delta S^0_{298}$ Дж/(моль·К)	$S^0_{298}$ [ $\text{LnA}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ], Дж/(моль·К)	
	Наши данные	Литература		по реакции обра- зования из про- стых веществ	по методу Киреева
La(OH) <sub>3</sub>	1142,8	1413,1	907	346	346
Ce(OH) <sub>3</sub>	1128,9	–	931	356	357
Nd(OH) <sub>3</sub>	1121,3	1278,6	937	362	362
LaF <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	1606,2	–	872	395	395
CeF <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	1588,9	–	898	405	406
NdF <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	1578,1	–	902	410	411
LaPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2175,4	2358	1471	497	498
CePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2151,8	2284	1498	509	508
NdPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2141,3	2368	1504	515	513

## ЛИТЕРАТУРА

1. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья / Под. ред. А.Л. Гольдинова. – Л., Химия, 1982. – С. 147.
2. Воробьев Н.И., Тетеревков А.И., Зык В.В. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса с применением азотной кислоты // Труды БГТУ. Сер. 3. – 1997. – С. 114–119.
3. Воробьев Н.И., Тетеревков А.И., Зык В.В. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса серной кислотой // Весці НАН Беларусі. – 1998. – № 2. – С. 103–106.
4. Серебрянников В.В. Химия РЗЭ. – Томск: ТГУ, 1959. – Т. 4. – 920 с.
5. Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лавреньева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник. – Л.: Химия, 1972. – 248 с.
6. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. – М., 1964. – Т. 1. – С. 184–261.
7. Термические константы веществ: В X вып. / Акад. наук СССР. ВИНТИ; Под ред. В.П. Глушко. – М.: ПИК ВИНТИ, 1965–1982. – Вып. I, III, XIII. – 1965–1978.
8. Об условиях применимости аддитивных схем для расчета энтропии неорганических соединений / В.А. Киреев // Журнал физической химии. – 1948. – Т. 22. – Вып. 7. – С. 847–858.