

**Термодинамические свойства гидроксокомплексов циркония в водных растворах**

О. Н. Васина<sup>1</sup>, Н. Д. Шикина<sup>2</sup>, Е. В. Гурова<sup>1</sup>, Е. С. Попова<sup>1</sup>, Б. Р. Тагиров<sup>2</sup>, И. Л. Ходаковский<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Международный университет природы, общества и человека «Дубна», Дубна

<sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

<sup>3</sup>Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва

[medolik@list.ru](mailto:medolik@list.ru)

Представлены экспериментальные данные по растворимости  $ZrO_2$  в водных растворах хлорной кислоты при 150 и 250°C, уравнения температурных зависимостей констант равновесия реакций растворения  $ZrO_2$  и термодинамические свойства гидроксокомплексов циркония и иона  $Zr^{4+}(aq)$  при 25°C.

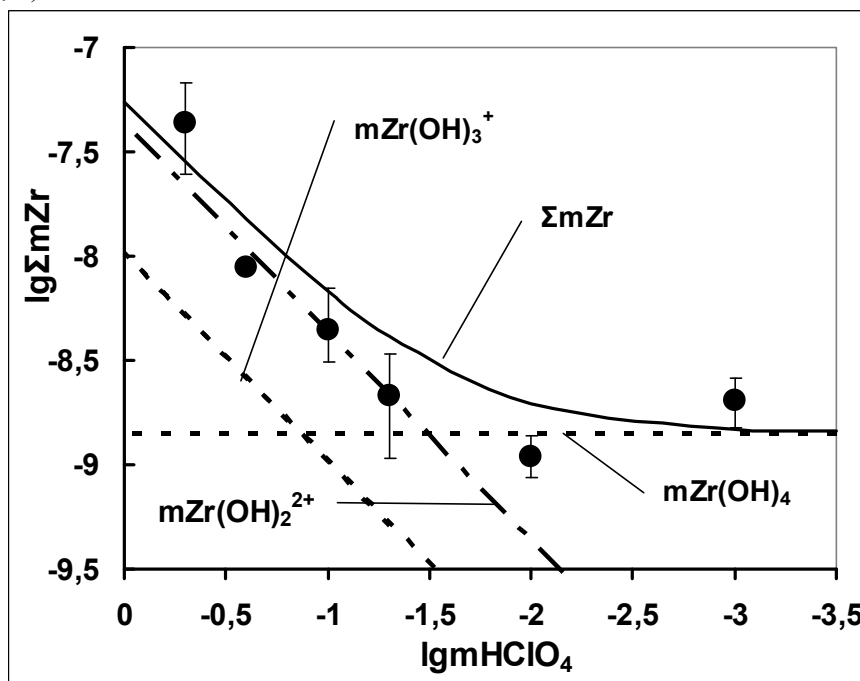
*Ключевые слова:* диоксид циркония, растворимость, водные растворы, гидроксокомплексы, ион циркония, термодинамические свойства.

**Ссылка:** Васина, О. Н., Н. Д. Шикина, Е. В. Гурова, Е. С. Попова, Б. Р. Тагиров, И. Л. Ходаковский (2012), Термодинамические свойства гидроксокомплексов циркония в водных растворах, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG.

Настоящая работа является продолжением систематических исследований растворимости диоксида циркония в водных растворах хлорной, серной и фосфорной кислот с целью определения форм нахождения циркония в указанных выше растворах. Методики этих исследований изложены в работах [Шикина и др., 2011, Иовлева и др., 2011].

Экспериментальные данные по растворимости  $ZrO_2$  в водных растворах хлорной кислоты при 150°C, представленные в работе [Шикина и др., 2011], показали, что для их интерпретации необходимо уточнить растворимость  $ZrO_2$  в растворе 0.5 мНClO<sub>4</sub>.

В настоящей работе приведены результаты экспериментов по уточнению растворимости  $ZrO_2$  в 0.5 мНClO<sub>4</sub> при 150°C и экспериментов по растворимости  $ZrO_2$  в 0.001–0.5 м НClO<sub>4</sub> при 250°C (рис. 1, 2).



**Рис. 1.** Растворимость  $ZrO_2$  в водных растворах хлорной кислоты при 150°C

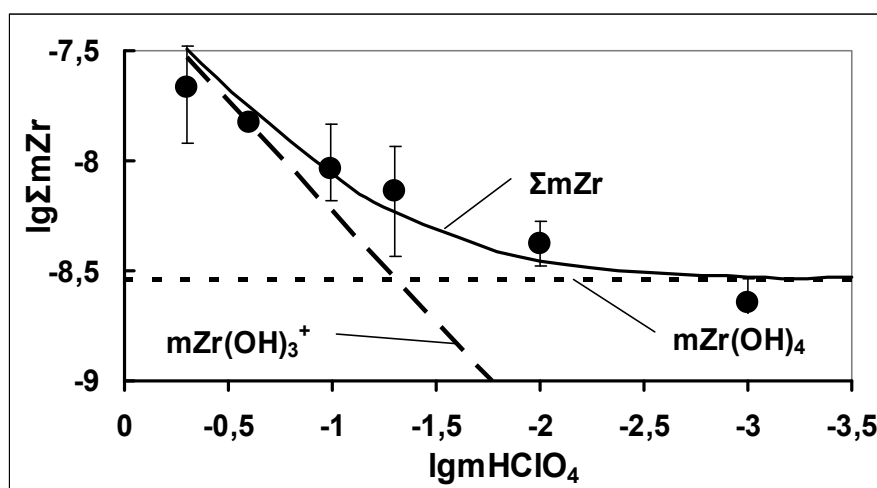
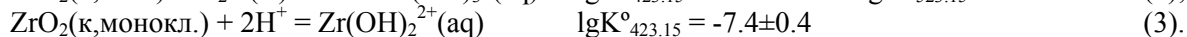
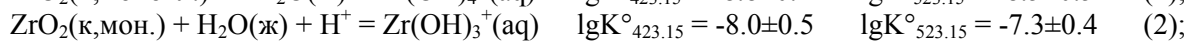


Рис. 2. Растворимость  $ZrO_2$  в водных растворах хлорной кислоты при  $250^\circ C$

В результате обработки экспериментальных данных методом последовательного приближения были получены термодинамические константы равновесия для следующих реакций:



В этих расчетах учитывались коэффициенты активности заряженных частиц по уравнению теории Дебая-Хюккеля. Отметим также, что ионная сила изученных растворов является переменной величиной.

Из приведенного ниже рисунка видно, что кристаллический  $ZrO_2$  имеет существенно меньшую растворимость при  $25^\circ C$  по сравнению с гидроксидом циркония разной степени старения.

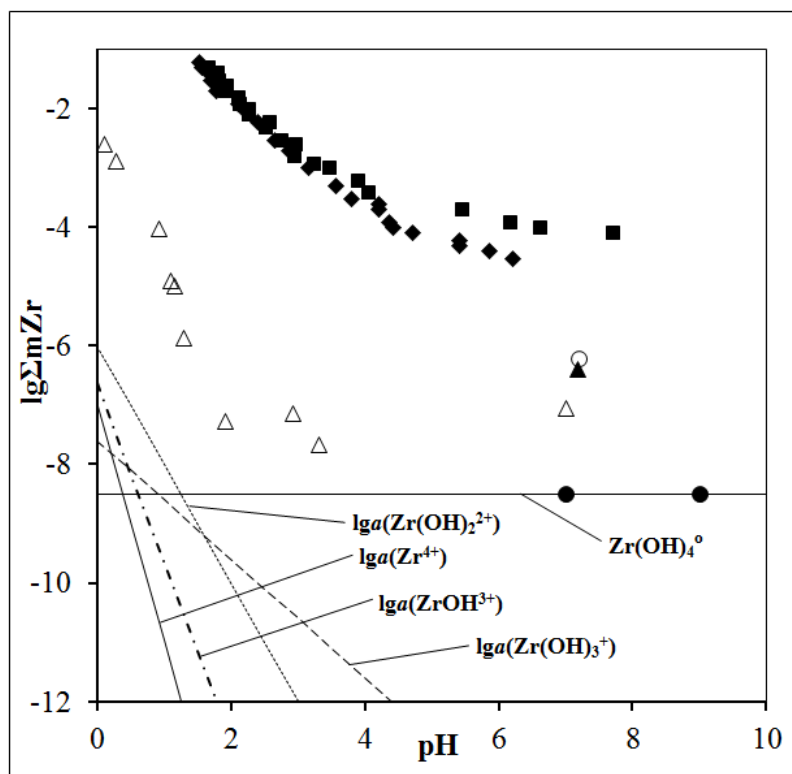


Рис. 3. Растворимость  $ZrO_2(\text{к})$  и  $Zr(OH)_4$  при  $25^\circ C$ : ■ и ♦ —  $Zr(OH)_4(\text{аморф})$  [Bilinski et al., 1966]; ▲ и ○ —  $Zr(OH)_4$  [Самчук и др., 1983]; Δ —  $Zr(OH)_4$  [Ekberg et al., 2004]; ● —  $ZrO_2(\text{к})$  [Curti et al., 2002]

Для реакции (1) значение термодинамической константы равновесия при  $25^\circ C$  было рекомендовано в работе [Шикина и др., 2011]:  $\lg K_{298.15}^\circ = -8.5 \pm 0.25$ . Используя величины

# ВАСИНА И ДР.: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ

$\lg K^{\circ}_{423.15}$  и  $\lg K^{\circ}_{523.15}$  для той же реакции, определенные в настоящей работе, были рассчитаны эмпирические коэффициенты в уравнении:

$$pK^{\circ}_T = A/T + B + C \ln T \quad (4),$$

для которого  $\Delta_r C^{\circ}_p = -C \cdot 2.303R$ ;  $\Delta_r H^{\circ}_T = (A - CT) \cdot 2.303R$ ;  $\Delta_r S^{\circ}_T = -[B + C(1 + \ln T)] \cdot 2.303R$  [Рыженко, 1981]:  $\lg K^{\circ}_T = 3678.82/T + 21.73 \lg T - 74.61$ .

Впервые термодинамические свойства гидроксокомплексов циркония, были оценены в работе [Shock et al., 1997]. Используя значения термодинамических свойств для  $ZrO_2$ (к,монокл.) и  $2H_2O$ (ж) из справочника [Brown et al., 2005] были определены термодинамические характеристики для реакции (1) при 298.15 К.

**Таблица 1.** Термодинамические характеристики для реакции (1) при 298.15 К

	$pK^{\circ}$	$\Delta_r C^{\circ}_p$	$\Delta_r G^{\circ}$	$\Delta_r H^{\circ}$	$\Delta_r S^{\circ}$
		Дж/моль·К	кДж/моль	Дж/моль	Дж/моль·К
[Shock et al., 1997]	11.58	<b>176</b>	66.	-3140	<b>-233</b>
[Qiu et al., 2009]	-0.67	252		-26004.2	-885
наш расчет по [Qiu et al., 2009]	7.27	269	41.5	-26627.2	-1094
Настоящая работа <sup>а</sup>	8.50±0.25	<b>176</b>	48.5±1.4	-20969	<b>-233</b>
Настоящая работа <sup>б</sup>	8.50±0.25	181	48.5±1.4	-16562.8	-218
Настоящая работа <sup>в</sup>	8.50±0.25	0	48.5±1.4	-3280±3280	-174±12
Расчёт по уравн. (4): <sup>а</sup> $\Delta_r C^{\circ}_p$ и $\Delta_r S^{\circ}$ - по Shock et al., 1997; <sup>б</sup> $\Delta_r C^{\circ}_p = \text{const}$ ; <sup>в</sup> $\Delta_r C^{\circ}_p = 0$ .					

Сравнивая значения, представленные в работе [Shock et al., 1997] с результатами, полученными в настоящей работе (табл. 1), видим, что значения  $pK^{\circ}$  отличается на 3 порядка, поэтому значения  $pK^{\circ}$ , а следовательно и  $\Delta_r G^{\circ}$ ,  $\Delta_r H^{\circ}$ , приводимые в работе [Shock et al., 1997] мы не можем считать достоверными. Однако величины  $\Delta_r C^{\circ}_p$  и  $\Delta_r S^{\circ}$ , оцененные в работе [Shock et al., 1997] для реакции (1) хорошо согласуются со значениями, полученными в настоящей работе. Полагая, что величины  $\Delta_r C^{\circ}_p$  для реакции (2) и значения  $\Delta_r C^{\circ}_p$  и  $\Delta_r S^{\circ}$  для реакции (3), оцененные в работе [Shock et al., 1997] из корреляционных зависимостей, являются надежными, определяем термодинамические характеристики для реакции (2) и (3) при 298.15 К и эмпирические коэффициенты в уравнениях температурной зависимости констант равновесия соответственно.

**Таблица 2.** Термодинамические характеристики для реакции (2) при 298.15 К

	$pK^{\circ}$	$\Delta_r C^{\circ}_p$	$\Delta_r G^{\circ}$	$\Delta_r H^{\circ}$	$\Delta_r S^{\circ}$
		Дж/моль·К	кДж/моль	Дж/моль	Дж/моль·К
[Shock et al., 1997]	7.0	<b>317.6</b>	39.8	-9415	<b>-258</b>
наш расчет по [Shock et al., 1997]	7.6	<b>317.6</b>	43.4	-33541.5	<b>-258</b>
Настоящая работа	7.6	<b>317.6</b>	43.5	-24782.4	-229

**Таблица 3.** Термодинамические характеристики для реакции (3) при 298.15 К

	$pK^{\circ}$	$\Delta_r C^{\circ}_p$	$\Delta_r G^{\circ}$	$\Delta_r H^{\circ}$	$\Delta_r S^{\circ}$
		Дж/моль·К	кДж/моль	Дж/моль	Дж/моль·К
[Shock et al., 1997]	3.6	<b>19.8</b>	20.7	-40021	<b>-203.7</b>
наш расчет по [Shock et al., 1997]	6.0	<b>19.8</b>	34.2	-26484.8	<b>-203.7</b>

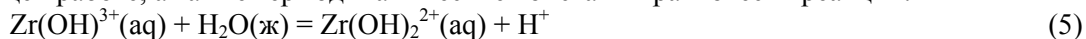
Уравнения температурной зависимости  $\lg K^{\circ}_T$ :

для реакции (2)  $\lg K^{\circ}_T = 6239.7/T + 38.21 \lg T - 123.06$ ;

для реакции (3)  $\lg K^{\circ}_T = 1778.49/T + 2.37 \lg T - 17.86$

## ВАСИНА И ДР.: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ

Термодинамические характеристики для реакций (1), (2) и (3) при 298.15 К, полученные в настоящей работе, а также термодинамические константы равновесия реакций:



позволяют определить стандартные термодинамические свойства гидроксокомплексов циркония и иона  $\text{Zr}^{4+}(\text{aq})$ , которые приведены в табл. 4. В этих расчетах были использованы значения термодинамических констант равновесия реакций (5) и (6), рекомендованные в справочнике [Brown et al., 2005]:  $\lg K_{298.15}^{\circ} = 0.66 \pm 0.84$  и  $\lg K_{298.15}^{\circ} = 0.32 \pm 0.22$  соответственно.

**Таблица 4.**  $\Delta_f G^{\circ}$  гидроксокомплексов циркония и иона  $\text{Zr}^{4+}(\text{aq})$  в кДж/моль при 298.15 К

	$\text{Zr}(\text{OH})_4^{\circ}(\text{aq})$	$\text{Zr}(\text{OH})_3^{+}(\text{aq})$	$\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq})$	$\text{Zr}(\text{OH})^{3+}(\text{aq})$	$\text{Zr}^{4+}(\text{aq})$
<i>Настоящая работа</i>	-1468.5	-1236.4	-1008.5	-767.6	-528.7
[Brown et al., 2005]	-1464.570 ±13.391	-	-1008.384 ±11.034	-767.476 ±9.312	-528.509 ±9.227

Как видно из табл. 4, полученное нами значение стандартной свободной энергии Гиббса иона  $\text{Zr}^{4+}(\text{aq})$  хорошо согласуется с рекомендованной величиной в справочнике [Brown et al., 2005]

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-05-01034.*

### Литература

Иовлева, Е. В. и др. (2011). Физико-химический анализ устойчивости фосфатов, содержащих цирконий, в гидротермальных условиях, *Тезисы докладов ЕСЭМПГ-2011*, с. 27.

Рыженко, Б. Н. (1981). *Термодинамика равновесий в гидротермальных растворах*, М.: Наука, 192 с.

Самчук, А. И. и др. (1983). Комплексообразование циркония в гидрокарбонатных растворах, *Геохимия*, N 2, 236–244.

Шикина, Н. Д. и др. (2011). Экспериментальное изучение растворимости  $\text{ZrO}_2$  в водных растворах хлорной кислоты при 150°C, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6099, doi:10.2205/2011NZ000229.

Bilinski, H., et al. (1966). Precipitation and hydrolysis of metallic ions. II. Studies on the solubility of zirconium hydroxide in dilute solutions and in 1 M  $\text{NaClO}_4$ , *Acta Chem. Scand.*, Vol. 20, 853–861.

Brown, P. L., et al. (2005). Chemical Thermodynamics of Zirconium, Nuclear Energy Agency, *Elsevier*, 512 p.

Curti, E., et al. (2002). Solubility and hydrolysis of Zr oxides: a review and supplemental data, *Radiochimica Acta*, Vol. 90, N 9-11, Migration 2001, 801–804.

Ekberg, C., et al. (2004). Studies on the Hydrolytic Behavior of Zirconium(IV), *J. Solution Chem.*, Vol. 33, N 1, 47–79.

Qiu, L., et al. (2009). Zirconium Dioxide Solubility in High Temperature Aqueous Solutions, *J. Solut. Chem.*, Vol. 38, N 7, 857–867.

Shock, E. L., et al. (1997). Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 61, 907–950.