

Определяне произведенията на разтворимост на $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3$ и $\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3$

Веска Матева, Милувка Станчева, Цветан Димитров

For the time being the selenites of rare-earth elements have focused attention in connection with their use in producing of the respective selenides consisting certain technical properties.

For solving the matter in relation to selenides output, it is necessary that production methods of high purity selenites should be available as well as data on their thermic stability.

Key words: Selenites; Solubility isotherm; Phase state; Thermal dissociation, X-ray.

ВЪВЕДЕНИЕ

По-нататъшното развитие на методите за получаване на високотемпературни полупроводникови материали, а така също на специални антифрикционни сплави, катализатори, луминофори е немислимо без научното изследване на физико-химичните свойства на халкогенидите. Изследванията на селенидите и телуридите на преходните елементи и особено на редкоземните елементи на първо място е насочено към изучаване на тяхните структурни особености [1,2]. Не по-важно значение за изучаване свойствата на този клас съединения имат изследванията върху термодинамичните им свойства. Сведенията в тази област са твърде оскъдни [3,4].

Свойството на веществата да се разтварят в даден разтворител се означава като разтворимост, чието количествено измерение е концентрацията на разтвора.

Константата, която характеризира равновесието в наситени разтвори при определена температура се нарича произведение на разтворимост K_s^0 и дава представа за разтворимостта на различни малкоразтворими вещества, каквито са самариевият и неодимов селенити.

Стойностите на тези константи са систематизирани в справочни таблици и се използват широко в химичната теория и практика за преценка на термодинамичните характеристики на веществата, за определяне условията за намаление или увеличение на разтворимостта, за протичане на странични реакции и други. В литературата липсват данни за произведенията на разтворимост на самариевия и неодимов селенит, което ни насочи към настоящото изследване.

Цел на настоящата работа е да се определят произведенията на разтворимост на $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3$ и $\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3$.

За постигане на тази цел ние си поставихме следните задачи:

- получаване на наситени разтвори на самариев и неодимов селенит и пълно разделяне на твърдата и течната фаза
- избор на метод за количествено определяне на Sm^{3+} и Nd^{3+} с добра възпроизводимост
- изчисляване произведенията на разтворимост при реални условия

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Материали и методи на изследвания:

Използваните самариев и неодимов селенит са получени по методика подробно описана в [5]. Съставът на съединенията е определен чрез химичен и рентгенофазов анализ. Определянето на Ln като Ln_2O_3 се извършва чрез пряко комплексометрично титруване с комплексон III [6], а определянето на SeO_3^{2-} се основава на йодометричните методи [7]. Рентгенофазовите изследвания са извършени на апарат ДРОН-ЗХЛ (Русия), снабден с Cu тръба и K_β -Ni филтри.

Извършените химични и рентгенофазови изследвания потвърждават състава на съединенията $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3$ и $\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3$.

Стандартните разтвори са получени по следните методики:

- 0,01 M HNO_3 - 1,38 ml конц. HNO_3 (1,40g/ml) се разрежда с дестилирана вода в мерителна колба от 2 000 ml. След хомогенизиране се измерва рН на разтвора. Използва се за разтваряне на селенитите.

- 0,05 M ЕДТА - 18,6100g ЕДТА се разтварят в мерителна колба от 1l. Полученият разтвор се стандартизира с 0,05 M $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в присъствие на амонячен буфер с рН=10 и индикатор ериохромчерно Т. Използва се за определяне концентрацията на Sm^{3+} и Nd^{3+} .

- 0,05 M $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - използва се като стандарт за ЕДТА.

- амонячен буферен разтвор с рН=10. Към 142 ml конц. NH_3 се прибавят 17,5 g NH_4Cl и сместа се разрежда до 250 ml.

- ериохромчерно Т - твърда смес с NaCl в съотношение 1:100.

- ацетатен буферен разтвор с рН=5,5.

- ксиленол оранж - твърда смес с KNO_3 в съотношение 1:100.

За измерване на рН на разтворите е използван рН – метър тип “METRON” (Германия).

Използваните реактиви са с квалификация ч.з.а.

Получаване наситени разтвори на селенитите на $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3$ и $\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3$.

Наситените разтвори са получени по следната методика:

Претегля се на аналитична везна с точност $\pm 0,0001$ g определено количество от изследваното вещество. Към пробата се добавя 0,01 M HNO_3 /получена с двойно дестилирана вода/ и се разбърква на електромагнитна бъркалка при температура 25°C в продължение на 24 h. Разделянето на твърдата от течната фаза е постигнато чрез трикратно филтруване през филтър „синя лента”, като първите порции филтрат се изхвърлят. Една част от филтрата се използва за измерване на рН, а втората част – за определяне концентрацията на самариевите йони и неодимовите йони чрез комплексонометрично титруване с 0,05 M ЕДТА, при рН=5,5 и индикатор ксиленолоранж.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Определяне концентрацията на Sm^{3+} и Nd^{3+}

Определена проба от наситения разтвор на селенита се титрува с 0,05 M разтвор на ЕДТА при рН=5,5 (ацетатен буферен разтвор или уротропин) и индикатор ксиленолоранж.

За изчисляване йонната сила на разтворите μ е използвано уравнение на Дебай и Хюкел [8]:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

където: с – концентрация на йона в mol;

Z – заряда на йона.

Изчислявани коефициентите на активност:

Коефициентите на активност на самариевите и неодимовите йони в наситените разтвори са определени чрез интерполация при получените стойности за йонната сила на разтворите [9,10]

$$\lg f_{-}^{+} = \frac{-0.512 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

където f_{-}^{+} – йонните на страничните реакции [9, 10].

$$\alpha_{\text{SeO}_3^{2-}(\text{H}^+)} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a1}}$$

Степенните протолитни константи на H_2SeO_3 са: $K_{a1}=2,4 \cdot 10^{-3}$ и $K_{a2}=4,8 \cdot 10^{-9}$

Изчисляване произведенията на разтворимост – K_s . Използвана е зависимостта, изведена от авторите [11].

$$K_s^0 = \frac{\left(\frac{n}{m}\right)^n \cdot [M^{n+}]^{m+n} \cdot f_{M^{n+}}^m \cdot f_{A^{m-}}^n}{\alpha_{M^{n+}}^m \cdot \alpha_{A^{m-}}^n}$$

където:

$n=3, m=2$

$[M^{n+}]$ - концентрация на самариевия и неодимов йон.

Извършени са по 6 анализа с изследваните селенити по горе описаната методика. Резултатите от изследването са нанесени в таблици 1 и 2 и са обработени статистически при вероятност $P=95\%$. Стойностите за стандартното и относително отклонения показват добра възпроизводимост на избрания метод.

Таблица 1. Резултати от анализа на $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3$

№	pH	$[\text{H}^+].10^3$, mol/l	$\text{C}.10^3$, mol/l	μ	$\pm f$	$\alpha.10^{-6}$	$K_s.10^{34}$	$(x-x_i)^2$
1	2,175	6,68	2,72	0,0475	0,335	5,26	1,450	0,01162
2	2,152	7,04	2,78	0,0487	0,330	5,84	1,502	0,02544
3	2,164	6,85	2,68	0,0470	0,337	5,50	1,217	0,01565
4	2,170	6,76	2,65	0,0465	0,339	5,37	1,276	0,00044
5	2,172	6,72	2,64	0,0463	0,340	5,32	1,306	0,00012
6	2,168	6,79	2,70	0,0473	0,336	5,42	1,302	0,00016

При: $P=95\%$ и $n=6$ стандартното отклонение $s=1,05 \cdot 0,11 \cdot 10^{-35} = 0,1210^{-35}$ и $t=0,86$:

$$K_s = (1,34 \pm 0,12) \cdot 10^{-35}$$

Таблица 2. Резултати от анализа на $\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3$

№	pH	$[\text{H}^+].10^3$, mol/l	$\text{C}.10^3$, mol/l	μ	$\pm f$	$A.10^{-6}$	$K_s.10^{34}$	$(x-x)^2$
1	2,210	6,16	6,40	0,1022	0,243	4,57	3,216	0,13760
2	2,185	6,53	6,48	0,1037	0,242	5,06	2,472	0,13930
3	2,190	6,46	6,35	0,1017	0,243	4,96	2,420	0,18060
4	2,215	6,09	6,28	0,1002	0,245	4,49	3,010	0,02720
5	2,195	6,38	6,52	0,1041	0,242	4,86	2,840	0,00003
6	2,220	6,31	6,58	0,1050	0,241	4,77	3,110	0,07020

При: $P=95\%$ и $n=6$ стандартното отклонение $s=0,33 \cdot 10^{-34}$ и $t=0,86$:

$$K_s = (2,85 \pm 0,028) \cdot 10^{-34}$$

ИЗВОДИ:

1. Получени са наситени при $t = 25^{\circ}\text{C}$ разтвори на $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3$ и $\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3$ в 0,01M разтвори на HNO_3 . Разделянето на твърдата от течна фаза е постигнато чрез трикратно филтруване през филтър „синя лента“.

2. За определяне концентрацията на Sm^{3+} и Nd^{3+} е използвано комплексонометрично титруване при $\text{pH}=5,5$ и индикатор ксиленолоранж. Статистичесната обработка на резултатите показва добра възпроизводимост на метода.

3. За пръв път са изчислени произведенията на разтворимост на самариевия и неодимов селенит, като е отчетено влиянието на страничните реакции, йонната сила на разтворите и pH .

ЛИТЕРАТУРА

[1] Koskenlinna M., I. Mutikanen, M. Leskela, L. Ninisto, Acta Cryst. C50, (1994), 1384-1386.

[2] Grundmeier T., W. Urland, Z. Anorg. Allg. Chem., (1995) 621, 1977

[3] Знаменская А. С., Л. Н. Комисарова, Журн. неорганической химии, 18, (1973) 873-879

[4] Серебрянников В. В., В. Г. Попова, Изв. Вузов. Физика №1 (1958), 173-174.

[5] Станчева М. и колектив, Отчет по договор ТН-ВУ-206/2006.

[6] Ермаков А. Н., Сборник научных трудов: Аналитическая химия редких элементов, Наука, М., 1988

[7] Назаренко И.И., Е. М. Ермаков Аналитическая химия селена и телура, Наука, М., 1977

[8] Карадаков Б. П. и колектив, Ръководство за упражнения по аналитична химия и физични методи в аналитичната химия, "Техника", София, 1985

[9] Лурье Ю.Ю., Справочник по аналитической химии, "Химия", Москва, 1971

[10] Горонковский И. Т., Краткий справочник по химии, "Наукова думка", Киев, 1974

[11] Отчет по договор: № 09817-IV3, ВХТИ „Проф. Асен Златаров“, 1988

Благодарност: Настоящото изследване е проведено с финансовата помощ на договор 08-ТкРз-01 към ФНИ на РУ "Ангел Кънчев", за което авторите изказват благодарност.

Веска Матева Бобева, главен асистент, катедра "Химия и химични технологии" РУ "Ангел Кънчев" – Филиал Разград, 084/ 62-36-79

Милувка Георгиева Станчева, доцент, катедра "Химия и химични технологии" РУ "Ангел Кънчев" – Филиал Разград, 084/ 66-29-89

e-mail: mstancheva@ru.acad.bg

Докладът е рецензиран