

## КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ ЕВРОПИЯ И ИТТЕРБИЯ В КАРБОНАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Попова А.А., студент гр. ТХН-18, II курс  
Титова М.Е., студент гр. ТХН-18, II курс  
Кашурин Р.Р., аспирант кафедры физической химии  
Научный руководитель: Жадовский И.Т., к.х.н., доцент  
Санкт-Петербургский горный университет  
г. Санкт-Петербург

### Аннотация

В данной статье приведены кинетические характеристики процесса растворения гидроксидов европия и иттербия в карбонатах калия и натрия. Показано, что с ростом концентрации карбоната щелочного металла растворимость гидроксида редкоземельного элемента (Eu или Yb) увеличивается.

### Abstract

The article provides the kinetic characteristics of the process of dissolution of europium and ytterbium hydroxides in potassium and sodium carbonates are carried out. It has been shown that with increasing alkali metal carbonate concentration, the solubility of rare earth hydroxide (Eu or Yb) increases.

**Ключевые слова:** гидроксид европия, гидроксид иттербия, карбонат калия, карбонат натрия, изотерма, растворение.

**Key words:** europium hydroxide, ytterbium hydroxide, potassium carbonate, sodium carbonate, isotherm, dissolution.

**Введение.** В современной промышленности широкое распространение получили редкоземельные металлы (РЗМ), обладающие уникальными физическими и химическими свойствами. РЗМ находят применение в ядерной, нефтехимической отрасли промышленности, в приборостроении и металлургии. Добавки РЗМ при выплавке чугуна и стали позволяют улучшить их физико-механические свойства, повысить пластичность, прочность и коррозионную устойчивость.

Перспективным направлением извлечения РЗМ является их получение из красного шлама. Красные шламы – не утилизируемые отходы алюминиевой промышленности, образующиеся после переработки бокситов. Помимо оксидов железа и титана в красном шламе содержится большое количество таких ценных компонентов, как скандий и редкоземельные металлы[1].

В настоящее время для извлечения РЗМ находят применение содово-щелочной способ выщелачивания красного шлама. Не растворимые в воде гидроксиды редкоземельных металлов обрабатываются карбонатными растворами с образованием устойчивых комплексов. Данная работа

посвящена исследованию процесса растворения гидроксидов легких и тяжелых лантаноидов в карбонатах щелочных металлов. В нашем эксперименте мы исследовали растворимость гидроксида европия  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  и гидроксида иттербия  $\text{Yb}(\text{OH})_3$  в карбонате калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и карбонате натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Европий и иттербий представители легкой и тяжелой группы лантаноидов соответственно. Европий относят к цериевой подгруппе редкоземельных элементов, иттербий – к иттриевой. По сравнению с другими представителями своих групп европий и иттербий имеют уникальные свойства, показанные в таблице 1.

Таблица 1

Цериевая подгруппа					Иттриевая подгруппа				
Элемент	Атомный радиус, Å	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Элемент	Атомный радиус, Å	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
Y	1,801	4,47	1526	3338	Gd	1,802	7,90	1313	3272
La	1,877	6,162	920	3464	Tb	1,782	8,23	1356	3227
Ce	1,825	6,77	795	3443	Dy	1,773	8,55	1412	2567
Pr	1,828	6,77	931	3512	Ho	1,776	8,80	1472	2695
Nd	1,821	7,01	1016	3074	Er	1,757	9,07	1529	2867
Pm	1,810	7,26	1042	3000	Tm	1,746	9,32	1545	1730
Sm	1,802	7,52	1072	1794	<b>Yb</b>	<b>1,940</b>	<b>6,97</b>	<b>824</b>	<b>1196</b>
<b>Eu</b>	<b>2,042</b>	<b>5,24</b>	<b>826</b>	<b>1529</b>	Lu	1,734	9,84	1663	3395

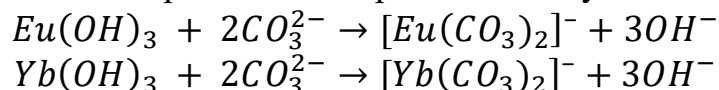
Для лантаноидов характерно явление «лантаноидного сжатия», объясняющее уменьшение величины их атомного радиуса с ростом заряда ядра [2]. Атомные радиусы европия и иттербия больше по сравнению с соседними элементами, что противоречит явлению «лантаноидного сжатия». Данная аномалия связана с электронной конфигурацией их атомов.

Из-за своей редкости европий стал одним из самых дорогих и востребованных металлов среди других РЗМ. Высокая стоимость и малый процент содержания его в минералах стало причиной ограниченного использования европия в промышленности. В ядерной энергетике европий используется в качестве поглотителя нейтронов. Благодаря высокой чистоте цвета излучения европий используется в светодиодах, люминесцентных лампах, плазменных экранах и лазерах [3-4]. Также европий используется в производстве точных приборов.

Иттербий находит широкое применение в производстве лазерных материалов: вместе с эрбием Er используется для усиления оптических сигналов в волоконных усилителях, а также при изготовлении стёкол для

лазеров [5]. В электронике оксид иттербия применяется как диэлектрик при получении кремниевых МДП-структур. В медицине разрабатываются новые методы изготовления керамических сердечников на основе оксида иттербия для использования в качестве источников в контактной лучевой терапии опухолей [6].

Сырьём для получения европия и иттербия являются минералы лопарит, эвдиалит, гадолинит, монацит, пегматит и др. Другими перспективными источниками металлов являются фосфогипс и красный шлам. Содово-щелочное выщелачивание красного шлама позволяет осадить не растворимые в воде гидроксиды и перевести их в устойчивые комплексы:



**Методология.** Растворение гидроксида европия и гидроксида иттербия в карбонатах щелочных металлов производилось следующим образом:

Исследование проводилось на модельных растворах концентрацией карбоната от 0,2-1,5 моль/л. В раствор объёмом 100 мл помещали навеску гидроксида массой 0,05 г. Раствор с навеской перемешивали со скоростью 300 об./мин при постоянной температуре 293 К. После перемешивания раствор оставляли на сутки для достижения равновесия.

При использовании навески  $m_n \geq 0,1$  г по окончании перемешивания образовавшийся комплекс разрушался и осаждался гидроксид европия, что не позволяло проводить дальнейший анализ.

Анализ исследуемого раствора производился по методике с арсеназой. Отбирали аликвоты исследуемого раствора объёмом 10 мл и определяли содержание  $Eu^{3+}$  методом трилонометрического титрования. Метод основан на реакции образования окрашенного комплекса европия (3+) с арсеназо III и разрушением этого комплекса при титровании трилоном Б. Редкоземельные элементы образуют с арсеназо III окрашенные соединения красно-фиолетового цвета. Арсеназо III (3,6-бис-[(2-арсонофенил)азо]-4,5-дигидрокси-2,7-нафталиндисульфокислота) образует с РЗМ очень прочные комплексы, благодаря чему данный органический реагент получил широкое распространение при анализе концентраций РЗЭ в растворах [7].

К аликвоте исследуемого раствора добавляли 6 капель  $\alpha$  – динитрофенола, водный раствор HCl (1:10) до исчезновения желтой окраски и полного выделения газа  $CO_2$ , водный раствор аммиака (1:10) до появления желтой окраски, 5 мл ацетатного буфера pH=5,5 и 5 капель арсеназо III (0,1 % водный). Затем титровали трилоном Б концентрацией  $C_{ТрБ} = 0,05$  моль/л с помощью микробюретки до перехода окраски раствора от зелёной к фуксии.

**Результаты и обсуждение.** Рассмотрим результаты таблиц 2 и 3, а также графиков изотерм растворимости.

Зависимость степени растворения  $Eu(OH)_3$  от концентрации  $K_2CO_3$  и  $Na_2CO_3$  представлена в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость степени растворения европия от концентрации карбоната

$C(K_2CO_3)$ , моль/л	$n(Eu^{3+})_{aq}/n(Eu^{3+})_{нав.}$ , %	$C(Na_2CO_3)$ , моль/л	$n(Eu^{3+})_{aq}/n(Eu^{3+})_{нав.}$ , %
0,289	6,10	0,377	5,59
0,362	8,14	0,472	7,63
0,434	12,71	0,566	16,78
0,506	16,78	0,660	24,92
0,579	17,80	0,755	30,51
0,724	21,36	0,849	38,14
0,796	24,41	0,943	45,76
0,941	27,46	1,132	48,82
1,085	39,66	1,227	49,83
1,158	40,68	1,415	50,85

Зависимость степени растворения  $Yb(OH)_3$  от концентрации  $K_2CO_3$  и  $Na_2CO_3$  представлена в таблице 3.

Таблица 3

Зависимость степени растворения иттербия от концентрации карбоната

$C(K_2CO_3)$ , моль/л	$n(Yb^{3+})_{aq}/n(Yb^{3+})_{нав.}$ , %	$C(Na_2CO_3)$ , моль/л	$n(Yb^{3+})_{aq}/n(Yb^{3+})_{нав.}$ , %
0,289	29,75	0,377	40,98
0,362	30,88	0,472	50,52
0,434	49,96	0,566	49,40
0,506	65,12	0,660	49,40
0,579	44,91	0,755	50,52
0,724	42,66	0,849	51,65
0,796	41,54	0,943	56,14
0,941	41,54	1,132	57,26
1,085	44,91	1,227	59,51
1,158	43,79	1,415	61,75

На основании полученных данных были построены изотермы растворимости, представленные на рис. 1 и рис. 2.

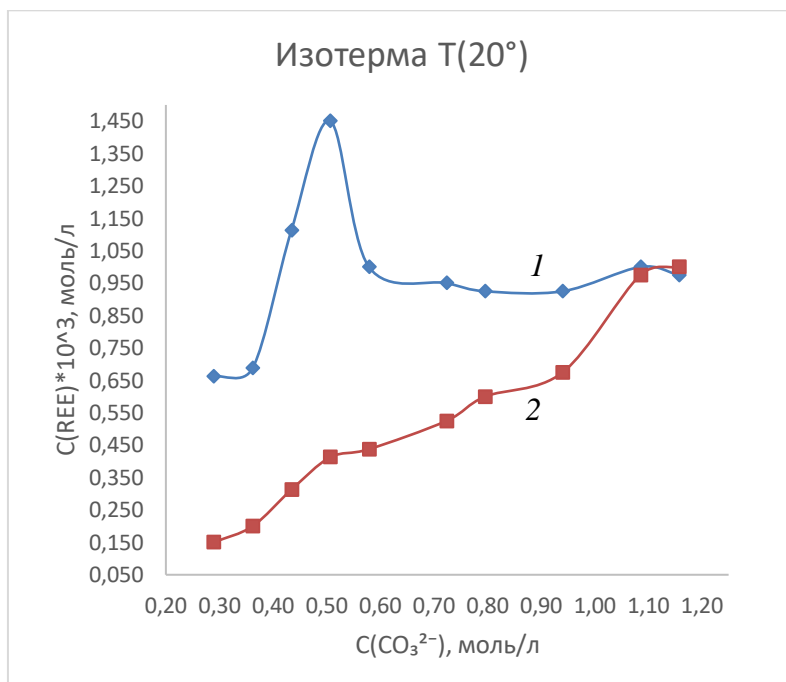


Рис. 1. Изотерма растворимости Yb(OH)<sub>3</sub> (1) и Eu(OH)<sub>3</sub> (2) в K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

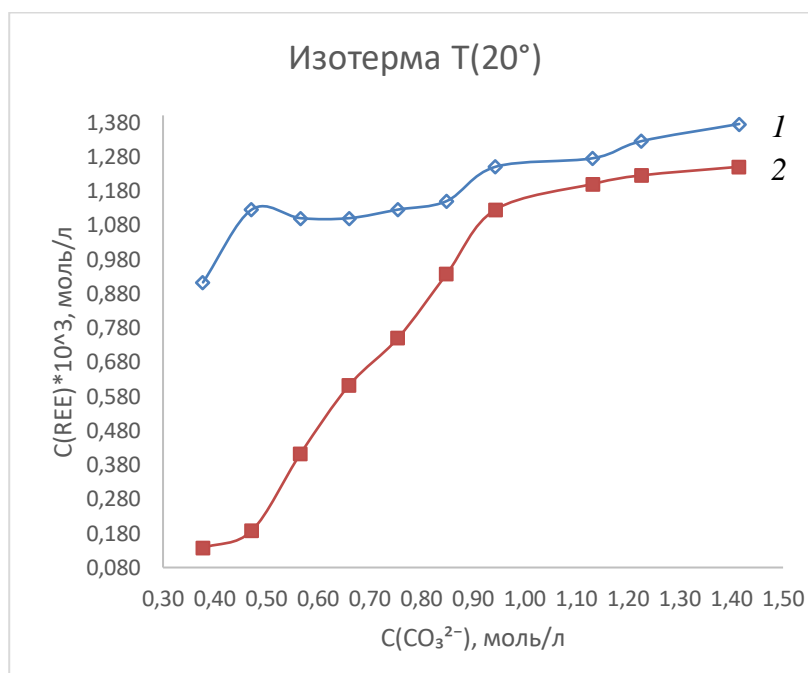


Рис. 2. Изотерма растворимости Yb(OH)<sub>3</sub> (1) и Eu(OH)<sub>3</sub> (2) в Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Сравним наибольшие достигаемые значения степеней растворения для Eu и Yb в карбонате калия и натрия.

Для карбоната калия:  $n(Eu^{3+})_{aq} / n(Eu^{3+})_{max} = 40,68\%$  и  $n(Yb^{3+})_{aq} / n(Yb^{3+})_{max} = 65,12\%$

Для карбоната натрия:  $n(Eu^{3+})_{aq} / n(Eu^{3+})_{max} = 50,85\%$  и  $n(Yb^{3+})_{aq} / n(Yb^{3+})_{max} = 61,75\%$

Гидроксид европия достигает большей степени растворимости при растворении в карбонате натрия по сравнению карбонатом калия.

Рассмотрим изотерму растворимости  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Зависимость характеризуется тремя участками, начальный участок в области концентрации карбоната натрия от 0,377 до 0,472 М характеризуется низкими величинами растворимости гидроксида европия, что может соответствовать образованию малорастворимого соединения, второй участок кривой в области концентрации карбоната натрия от 0,472 до 0,943 связан с ростом растворимости гидроксида европия, вызванного образованием более растворимых комплексных карбонатов европия. В области высоких концентраций карбоната натрия, европий в растворе в большем количестве находится в виде комплексных карбонатов, чему отвечает третий участок кривой в области концентрации карбоната натрия от 0,943 до 1,415 М.

Сравнив рассмотренную изотерму с изотермой растворимости  $\text{Yb}(\text{OH})_3$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , отметим, что иттербий, в отличие от европия, растворяется в большей степени, достигает своего наибольшего значения так же при большей концентрации карбоната натрия, однако степень его растворения снижается на участке кривой в области концентрации карбоната натрия от 0,472 до 0,566 М.

Рассмотрим изотерму растворимости  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  в  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Данная изотерма так же характеризуется тремя участками. На большем участке кривой идет равномерное возрастание степени растворения в области концентрации карбоната калия от 0,289 до 0,941 М. На втором участке (от 0,941 до 1,081 М) идет резкое возрастание степени растворения, а третий участок (от 1,081 до 1,158 М) характеризуется низкими величинами растворимости гидроксида европия.

В отличие от гидроксида европия, гидроксид иттербия характеризуется наибольшей растворимостью не при максимальных значениях концентрации карбоната калия, а при  $C(\text{CO}_3^{2-}) = 0,506 \text{ М}$ . Достижение гидроксидом иттербия максимальной степени растворения в 65,12% характеризуется резким скачком значения концентрации и резким спадом после достижения максимального значения.

**Выводы.** В ходе эксперимента было осуществлено растворение гидроксида европия и иттербия карбонатами щелочных металлов. При исследовании растворимости европия и иттербия в карбонатах установлено, что с увеличением концентрации карбоната натрия или калия происходит увеличение растворимости гидроксидов исследуемых элементов. Максимальная достигаемая степень растворения гидроксида европия в карбонате калия составила 40,68%, в карбонате натрия 50,85%; максимальная достигаемая степень растворения гидроксида иттербия в карбонате калия составила 65,12%, в карбонате натрия 61,75%.

### Список литературы

1. Степанов С.И., Аунг М.М., Аунг Х. Йе., Бояринцев А.В. Химические аспекты карбонатного выщелачивания скандия из красных шламов, 2018 // Вестник ВГУИТ, № 4. С. 349-355.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч.2. Под ред. К.А. Большакова. Учеб. пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. - М.: Высшая школа, 1976.
3. Yam V.W.-W., Lo K.K. – W., Wong K.M.-C. Luminescent polynuclear metal acetylides // J. Organomet. Chem. Elsevier, 1999. Vol. 578, №1, P. 3-30.
4. Pope S.J.A. et al. Metal-to-ligand charge-transfer sensitisation of near-infrared emitting lanthanides in trimetallic arrays  $M Ln$  ( $M= Ru, Re$  or  $Os$ ;  $Ln= Nd, Er$  or  $Yb$ ) // Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry, 2005. №8. P.1482-1490.
5. Стройков И.И., Скворцов А.М. Применение редкоземельных элементов квантовой электронике, 2006 // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. С. 7.
6. Акулиничев С.В., Антанович А.А., Держиев В.И., Зибров И.П., Семакина Т.С., Филоненко В.П., Чаушанский С.А. Получение иттербиевой керамики для медицинских радиоактивных источников.
7. Луцкий Д.С., Олейник А.О. Применение реагентов группы арсеназо при фотометрическом определении содержания редкоземельных элементов в водно-солевых системах, 2017. С. 3.