Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН» №1(24)′2006
ISSN 1819 – 6586
URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/hydroterm-2.pdf

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ (1-1000 БАР) ПРИ 25°С ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Базаркина Е.Ф. (геол. ф-т МГУ)**, Зотов А.В.** (ИГЕМ РАН)
elenabaz@igem.ru; Факс (495)230-21-79, тел: (495)230-82-31

Ключевые слова: потенциометрия, мольный объем, константы устойчивости, $CdCl^+$, $CdCl_{2\ aq}$, $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$

Потенциометрические измерения проведены в изотермической цепи с жидкостным соединением. Использован кадмиевый ионно-селективный твердотельный измерительный электрод («Нико-аналит») и хлорсеребряный электрод сравнения специальной конструкции [1]. Измерения проведены при 25°С в серии растворов нитрата кадмия постоянной концентрации (0.01*m*) при переменной концентрации хлорида калия (0, 0.025, 0.53 и 1.4 *m*) в зависимости от давления.

Электроды калибровались по растворам $Cd(NO_3)_2$ при 25°С и давлениях от 1 до 1000 бар. Наклон калибровочных прямых в координатах *E*-pCd сохраняется постоянным независимо от давления и близок к теоретическому (30.5±0.5 mV/pCd). *E*° при изменении давления с 1 до 1000 бар уменьшается на 10±0.5 mV (рис. 1).

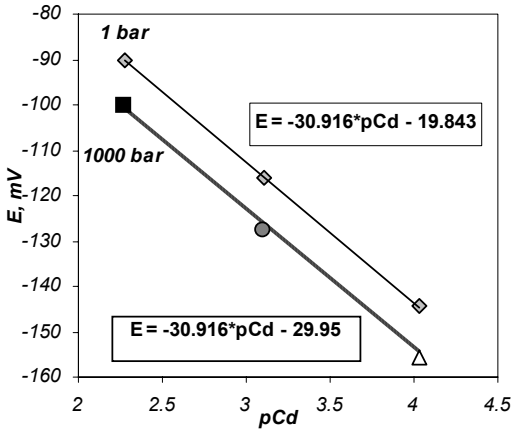

Рис. 1. Калибровка Cd-селективного электрода при 1 и 1000 бар и 25°С

Электродная система была предварительно проверена путем потенциометрического титрования (0.01*m* $Cd(NO_3)_2$, (0-1.5)*m* KCl) при 25°С и атмосферном давлении, в результате чего были определены термодинамические константы устойчивости четырех хлоридных комплексов кадмия ($CdCl^+$, $CdCl_{2\ aq}$, $CdCl_3^-$ и $CdCl_4^{2-}$). Полученные константы в пределах погрешности согласуются с литературными данными (табл.1).

Таблица 1

Полученные значения логарифмов ступенчатых констант образования хлоридных комплексов кадмия lgK при 25°С и 1 бар: сравнение с литературными данными ($CdCl_n^{2-n} + Cl^- = CdCl_{n+1}^{1-n}$)

	lgK_n			
	$CdCl^+$	$CdCl_2^0$	$CdCl_3^-$	$CdCl4_2^-$
Данные Critical Database	1,98±0,03	0,62±0,1	0,2±0,15	–
Данные SLOP’98 и Sverjensky [4]	1.97	0.61	-0.18	-0.93
Полученные значения Базаркина, Зотов	1,95±0,05	0,47±0,1	-0,013±0,3	-0,83±0,5

Результаты измерений при повышенных давлениях представлены в табл.2. Результаты даны как разница между измерениями ЭДС при давлении P и при 1 баре. Измеренные значения ($\Delta E_{изм.}$) поправлены на основе калибровки электродной цепи в зависимости от давления на среднюю величину $\Delta E_{калибр.}$ (табл.2). Для дальнейшего расчета констант равновесия при давлении P использованы значения $\Delta E_{испр.} = \Delta E_{изм.} - \Delta E_{калибр.}$. Зависимость от давления оказалась слабой и величина $\Delta E_{испр.}$ небольшой (табл. 2).

Таблица 2

Экспериментальные данные при 25^0C и 1-1000 бар

P, бар	$mCd(NO_3)_2$=0.01 моль						
	$\Delta E_{изм.}$, мВ ($\Delta E_{изм} = E_P - E_{P=1\ bar}$)			$\Delta E_{калибр}$, мВ	$\Delta E_{испр.}$, мВ $\Delta E_{испр.} = \Delta E_{изм.} - \Delta E_{калибр.}$		
	*m*KCl				*m*KCl		
	0.025 моль	0.53 моль	1.4 моль		0.025 моль	0.53 моль	1.4 моль
1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
200	-3.2	-2.1	-1.5	-2.2	-1.0	0.1	0.7
500	-5.2	-4.7	-3.6	-5.4	0.2	0.7	1.8
700	-7.1	-6.2	-5.0	-7.6	0.5	1.4	2.6
900	-9.7	-7.6	-6.3	-9.7	0.0	2.1	3.4
1000	-10.8	-8.4	-7.0	-10.8	0.0	2.5	3.9

Из измеренных значений $\Delta E_{испр}$ были рассчитаны значения $\Delta pCd = \Delta pCd_{P} - \Delta pCd_{P=1\ бар}$, которые использовались для получения констант равновесия при повышенном давлении.

При разложении суммарного эффекта давления на устойчивость отдельных хлоридных комплексов учитывалась линейная корреляция несольватационной части парциальных мольных объемов хлоридных комплексов от числа лигандов в комплексе [2].

Расчет осуществлялся с помощью программы GIBBS [3] и базы термодинамических данных Slop98. Задача состояла в нахождении волюметрических параметров HKF a_1-a_4 и соответствующих мольных объемов для хлоридных комплексов кадмия ($CdCl^+$, $CdCl_{2\ (р-р)}$, $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2}$).

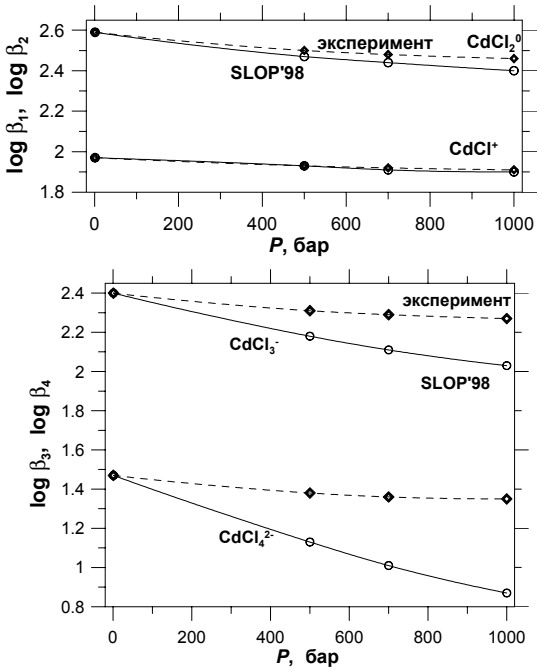

Рис.2. Логарифмы констант образования хлоридных комплексов кадмия в зависимости от давления (1 – 1000 бар) $log\beta_n = Cd^{2+} + nCl^- = CdCl_n^{2-n}$

На основании потенциометрических измерений впервые для хлоридных комплексов кадмия экспериментально установлены зависимости констант их устойчивости от давления и определены значения парциальных мольных объемов, согласованные с объемами ионов Cd^{2+} и Cl^{-}: $V^o(CdCl^+) = 8.11$, $V^o(CdCl_{2\ aq}) = 31.88$, $V^o(CdCl_3^-) = 50.52$, $V^o(CdCl_4^{+2-}) = 68.58$ см^3·моль$^{-1}$. Устойчивость всех хлоридных комплексов слабо уменьшается с давлением – уменьшение констант их образования при увеличении давления от 1 до 1000 бар составляет 0.06-0.13 логарифмической единицы (рис.2).

Выполнение исследования поддержано программой поддержки ведущих научных школ (НШ №6722.2006.5).

Литература

1. *Зотов А.В., Королева Л.А., Осадчий Е.Г.* Потенциометрическое исследовние устойчивости ацетатных комплексов Eu^{3+}в зависимости от давления // Геохимия. 2006. №4. СС 426-436.
2. *Hovey J.K.* Thermodynamic of aqueous solutions // Thesis. Univ. of Alberta. Edmonton. 1988.
3. *Shvarov Y., Bastrakov E.* Hch: a software package for geochemical equilibrium modeling // Canberra: Australian Geological Survey Organisation. 1999.
4. *Sverjensky D.A., Shock E.L., Helgeson H.C.* Prediction of the thermodynamic properties of aques metal complexes to 1000°C и 5kbar // Geochim. and Cosmochim. Acta. V. 61. №7. PP. 1359-1412. 1997.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24)'2006
Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)
URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/hydroterm-2.pdf
Опубликовано 1 июля 2006 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006
При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала,
ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна