

Экспериментальное исследование устойчивости хлоридных и фторидных комплексов галлия в гидротермальных растворах

Тарнопольская Мария Евгеньевна

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, Россия

E-mail: mashatarnopolskaya@yandex.ru

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию форм переноса галлия. В ряде работ [3,4] были подробно изучены гидроксокомплексы галлия, однако хлоридные и фторидные комплексы исследованы недостаточно. Фторидные комплексы галлия [1] были изучены только при 20°C. Хлоридные комплексы изучались в системе $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-NaCl-HCl-H}_2\text{O}$ в зависимости от концентрации NaCl и HCl методом растворимости при 300, 350 и давлении насыщенного пара воды и 400°C, 500 бар. Эксперименты проводились в титановых автоклавах. Оксид галлия помещался в контейнер в верхней части автоклава для обеспечения равновесия только при температуре опыта. Продолжительность опыта составляла 7 суток и была определена по результатам кинетической серии. Содержание растворенного галлия в растворе определяли колориметрическим методом с галлионом. Растворимость оксида галлия увеличивается с ростом концентрации соляной кислоты и хлорида натрия. Фторидные комплексы изучались в системе $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3\text{-HClO}_4\text{-HF-CaF}_2$ при 155, 200°C и давлении насыщенного пара воды. Исследовалась растворимость флюорита при добавлении в систему галлия. Эксперименты проводились в стальных обоймах с фторопластовыми вкладышами. Кристаллы CaF_2 помещалась в верхней части автоклава для обеспечения равновесия только при температуре опыта. Продолжительность опыта составляла 3 суток и была определена по результатам кинетической серии. Растворимость определялась по потере массы кристалла флюорита после эксперимента. Растворимость флюорита увеличивается с ростом концентрации $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$. Результаты экспериментов обрабатывались с помощью программы OptimA [2], которая рассчитывает модель эксперимента с подбором термодинамических данных для лучшей сходимости расчетных и экспериментальных значений. рК диссоциации при 300, 350, 400°C для $\text{GaCl}_3(\text{aq})$ равны 11.5, 15.9, 7.1 и для GaCl_4^- 12.1, 14.2, 14.7 соответственно. Также определены рК реакции диссоциации для GaF^{2+} при 155 и 200°C и соответственно равны 6.60 и 6.69.

Литература

1. Клейнер К.Е., Гридчина Г.И. Фтористые комплексы галлия (III) в водных растворах // Неорганическая химия.1960. Т. 5. С. 202-208.
2. Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. 2008. No. 8. С. 898-903.
3. Bénézech, P., Diakonov, I.I., Pokrovski, G.S., Dandurand, J.-L., Schott, J., Khodakovsky, I.L. Gallium speciation in aqueous solution. Experimental study and

modelling: Part 2. Solubility of α -GaOOH in acidic solutions from 150 to 250°C and hydrolysis constants of gallium (III) to 300°C // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1997. Vol. 61 No. 7. P. 1345-1357.

4. Diakonov, I.I.ab, Pokrovski, G.S.a, Bénézeth, P.a, Schott, J.a, Dandurand, J.-L.a, Escalier, J. Gallium speciation in aqueous solution. Experimental study and modelling: Part 1. Thermodynamic properties of Ga(OH)₄⁻ to 300°C // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1997. Vol. 61 No. 7. P. 1333-1344.

Слова благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 12-05-00957.