

**МЕЖДУНАРОДНАЯ
НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ И СТУДЕНТОВ**

24-29 апреля 2009 г.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 548.52:54-38:546.3

**ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ СОЛЕЙ, МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ
И САМОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

ВОЛКОВ А. И., ПАВЛОВ В. В.

ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

Кристаллы (от греч. *κρύσταλλος*, первоначально – лед, в дальнейшем – горный хрусталь, кристалл), твердые тела, в которых атомы расположены закономерно, образуя трехмерно-периодическую пространственную укладку – кристаллическую решетку.

Выращивание кристаллов – это увлекательное занятие. Вы сами можете попробовать вырастить хотя бы один кристалл. Это несложно сделать даже в домашних условиях! Просто следуйте рекомендациям авторов:

1. Выберите вещество, из которого вы будете выращивать кристалл. Оно должно хорошо растворяться в воде (с другим растворителем в домашних условиях будет много проблем), должно быть устойчиво химически (не используйте водные минералы, иначе они начнут разлагаться).

2. Найдите в справочнике растворимость вещества в граммах на 100 г воды. Приготовьте насыщенный раствор: для этого налейте в сосуд определенное количество воды, добавьте избыток вашего вещества, прокипятите его до полного растворения и оставьте охлаждаться до тех пор, пока не выпадет осадок.

3. Перелейте насыщенный раствор в чистый, тщательно промытый сосуд, не содержащий остатков воды, оставьте его открытым, прикрыв сверху листом бумаги, и ждите. Кристаллы вырастут сами! Не забывайте: чем дольше растет кристалл, тем более совершенным он получается!

4. Когда на дне сосуда появятся маленькие кристаллики, выберите из них самые крупные и обладающие правильной формой, остальные удалите. Периодически переворачивайте растущие кристаллы с боку на бок или подвесьте их на ниточках в толще раствора.

5. Периодически добавляйте в ваш сосуд свежеприготовленный насыщенный раствор. Внимание! Если вы добавите к кристаллам ненасыщенный раствор, они полностью или частично растворятся. Строго соблюдайте правила, указанные в п. 2.

6. Советуем минералы покрывать прозрачным лаком, для защиты от влаги.

Не забывайте: выращивание кристаллов – длительный процесс, требующий большого количества времени. Но если вы будете настойчивы и упорны, вы получите награду – замечательные искусственные кристаллы!

Это основная методика, но чтобы синтезировать кристалл того или иного вещества, нужен особый подход. Приведем примеры тех кристаллов, которые удалось вырастить по собственной методике.

Для получения минерала арканита надо растворить сульфат калия в воде, налить в глубокий сосуд свежеприготовленный раствор и подождать, когда появится осадок. Здесь нужно быть очень аккуратным. Раствор ни в коем случае не переливать в другой пустой сосуд, а дожидаться, когда на дне образуются кристаллики.



После того, как на дне появятся кристаллические образования, нужно слить раствор в пустую банку. Приблизительно через две недели вырастут интересные кристаллы (см. рис. 1).

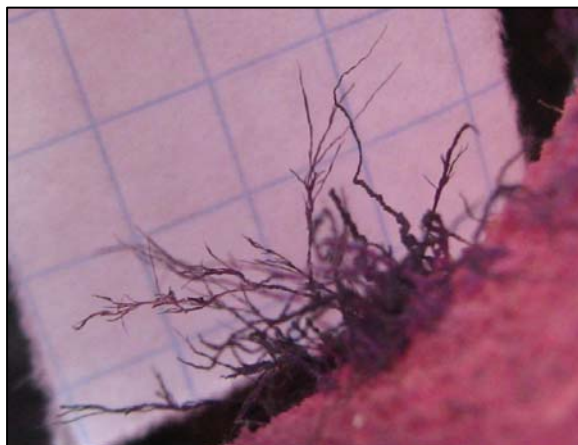
Рис. 1. Арканит:

Хим. состав – $K_2SO_4 \cdot 10H_2O$; сингония – ромбическая; спайность – совершенная; цвет черты – белый; плотность – $2,66 \text{ (г/см}^3\text{)}$; твердость – 2,5-3; показатель преломления – 1,52. Условия образования – в солевых отложениях озер и морей

Многие считают, что перманганат калия вырастить невозможно. Был поставлен эксперимент: приготовили пересыщенный раствор поваренной соли, затем добавили перманганат калия. Прошло две недели, и вот результат (см. рис. 2). Из этого опыта узнали, что, когда вода испаряется, она как бы «захватывает» молекулы поваренной соли и перманганата калия, и вследствие этого на стенках пробирки образуется галит, окрашенный в малиновый цвет, и ворсинки перманганата калия. Наличие воды определили путем нагрева, после чего ворсинки потеряли свою мягкость.

Рис. 2. Перманганат калия:

Химическая формула – $KMnO_4 \cdot H_2O$; сингония – ромбическая; цвет черты – буро-малиновый. В природе не встречается



Роль воды огромна. Она встречается во всех уголках нашей планеты. Данный кристалл (рис. 3) образовался в штольне близ Воскресенки. Такие же кристаллы можно обнаружить, заглянув в холодильник.



Рис. 3. Лед:

Химический состав – H_2O ; сингония – гексагональная; цвет черты – прозрачный, белый; плотность – $1,0 \text{ г/см}^3$; твердость – 1,5; показатель преломления – 1,31; условия образования – в местах конденсации воды, на стыке отрицательных и положительных температур

Для получения кристаллов сахара залили 1 кг сахара горячей водой. Результат был только через три недели.

Для выращивания самородной меди использовали электролиз водного раствора медного купороса. Электроды были из алюминия. Самородную медь можно вырастить за 1-2 часа при силе тока в цепи 1,2 А. Самородная медь растет за счет замещения атомов алюминия медью и также за счет ионов меди с анода.

Рис. 4. Сахар:

Химическая формула – $C_6H_{12}O_6$; сингония – моноклинная; цвет черты – белый. В природе не встречается



Рис. 5. Самородная медь:

Химический состав – Cu; сингония – кубическая; цвет черты – медно-красный; плотность – $8,6 \text{ г/см}^3$; твердость – 2,5-3. Условия образования – в зоне окисления сульфидных месторождений, медистых песчаниках, основных горных породах

Каждый кристалл, который ты хочешь вырастить, требует внимания и заботы. Так же, как с цветами: посадил семя – поливай его регулярно, а когда цветок распустится – это и будет результатом твоих усилий.

Следует отметить, что чем менее твердый кристалл, тем он быстрее вырастает, но если в растворе существуют какие-либо примеси других соединений, то кристаллы не станут расти, пока эти примеси не осядут на дно.

Авторы намерены продолжить выращивание кристаллов более сложных веществ, тем самым дополняя свою копилку знаний об окружающем их мире.

УДК 546.668:544.653.2/.3:546.33'36'131-143

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ $Yb(III) + e = Yb(II)$ В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ $NaCl-2CsCl$

КОЧУРИН П. А.

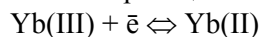
ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

НОВОСЕЛОВА А. В., СМОЛЕНСКИЙ В. В.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Разработка новых и оптимизация известных высокотемпературных технологических процессов требует знания различных физико-химических и электрохимических свойств и, прежде всего, основных термодинамических характеристик – потенциалов выделения и стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Отсутствие необходимых сведений о строении, термодинамике и электрохимических свойствах хлоридных расплавов, содержащих ионы редкоземельных металлов, затрудняет разработку технологии электролитического получения, разделения и рафинирования этих металлов. Кроме актуального технологического аспекта полученные результаты позволяют оценить применимость существующих представлений о реальном ионном составе солевых расплавов к данной системе, а также восполняют существующий в научной литературе пробел в информации справочного характера.

Исследование направлено на решение проблемы сосуществования ионов поливалентных металлов разных степеней окисления в солевых расплавах, которое сопровождается протеканием окислительно-восстановительных реакций в этих системах. Потенциометрическим методом изучена термодинамика окислительно-восстановительной реакции



в расплавленной эвтектике NaCl-2CsCl в зависимости от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм ионов иттербия в электролите-растворителе и температуры.

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала ($E_{\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}}$) от отношения концентраций разнозарядных ионов иттербия при 823 К, полученная на индикаторном электроде из стеклоуглерода, представлена на рис. 1.

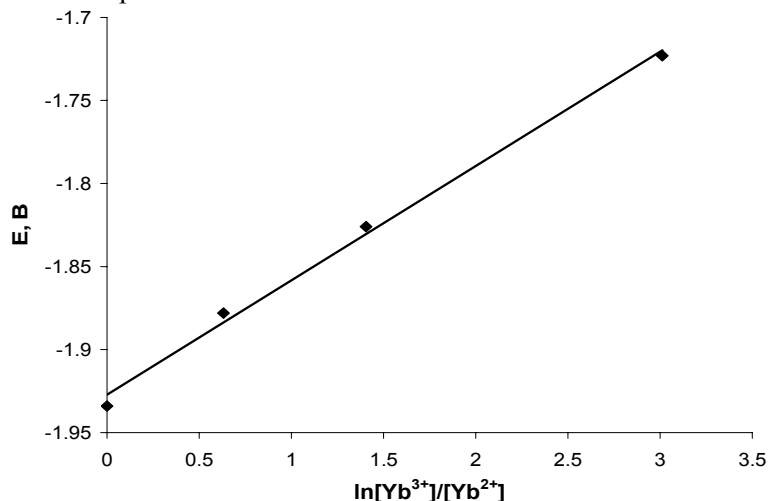


Рис. 1. Зависимость редокс-потенциала иттербия от отношения концентраций $[\text{Yb}^{3+}]$ и $[\text{Yb}^{2+}]$ при 823 К

Окислительно-восстановительный потенциал, измеренный в расплаве, содержащем одинаковые концентрации ионов иттербия разных степеней окисления, равен условному стандартному окислительно-восстановительному потенциалу ($E_{\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}}^*$). Температурная зависимость $E_{\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}}^*$ приведена на рис. 2. Видно, что в интервале температур 823-973 К она является прямолинейной. После обработки результатов эксперимента методом наименьших квадратов получено уравнение, В

$$E_{\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}}^* = - (2,576 \pm 0,016) + (78,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \cdot T \pm 0,002.$$

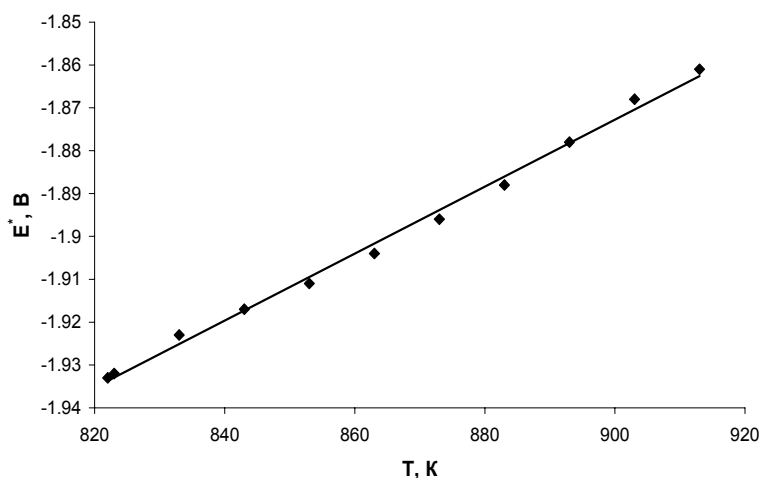
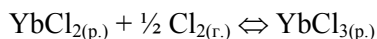


Рис. 2. Температурная зависимость условного стандартного окислительно-восстановительного потенциала иттербия

Измеренные величины $E_{Yb^{3+}/Yb^{2+}}^*$ позволяют рассчитать стандартную энергию Гиббса, энтальпию, энтропию, константы равновесия окислительно-восстановительной реакции



и давление хлора над расплавленным электролитом, содержащим ионы иттербия. Естественно, что все производные термодинамические параметры, найденные из условных стандартных потенциалов, по своей сути также условны и могут быть использованы только для разбавленных растворов хлоридов иттербия в хлоридах щелочных металлов и их смесях.

Установленные закономерности изменения констант равновесия и парциального давления хлора позволяют сделать практически важный вывод о роли комплексообразования в подавлении термического разложения трихлорида иттербия, свойственного ему при повышенных температурах.

УДК 546.661'131:544.623

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ $EuCl_2$ ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

РАСПОПИНА А. А.

ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

ПОТАПОВ А. М.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Твердыми электролитами или суперионными проводниками называют твердые тела с ионной проводимостью выше примерно 10^{-2} - 10^{-3} См/см [1].

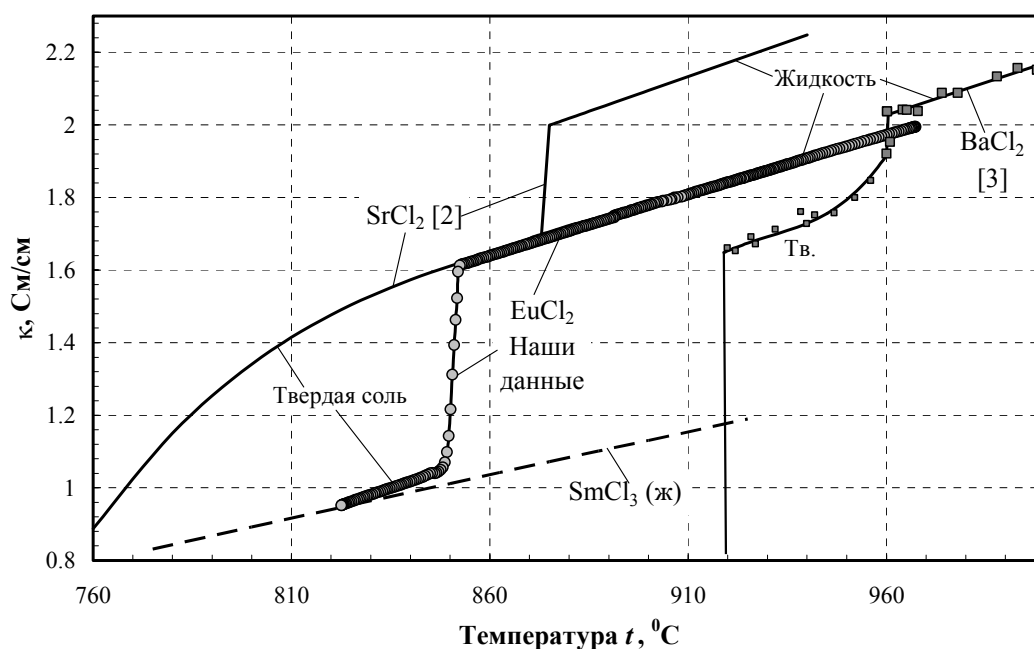
Хотя первые упоминания о кристаллах с высокой проводимостью относятся, по-видимому, к началу XIX в., только примерно с конца 60-х гг. XX в. началось бурное исследование твердых электролитов. Оно продолжается и сейчас, так как твердые электролиты находят все более широкое практическое применение. Поэтому поиск новых суперионных проводников – вполне актуальная задача.

В опытах по изучению электропроводности расплавленного $EuCl_2$ было обнаружено, что при замерзании дихлорида европия (ниже $t_m=854$ °С) электропроводность хотя и падала скачком, но совсем на небольшую величину, и оставалась на уровне, характерном для расплавленных $LnCl_3$ (Ln – лантаниды) (~ 1 См/см). Такое же явление известно для $SrCl_2$ [2] и $BaCl_2$ [3]. Твердый $SrCl_2$ за 144, а $BaCl_2$ – за 35 ° до плавления претерпевают фазовые превращения и становятся так называемыми суперионными проводниками. В таблице приведены температуры фазового перехода, температуры плавления и значения электропроводности некоторых хлоридов двухвалентных металлов до и после плавления. Их электропроводность увеличивается примерно на 3 порядка и далее при плавлении меняется уже незначительно. Это связано с тем, что в них еще до плавления как бы плавится анионная подрешетка. Ионы Cl^- приобретают подвижность, характерную для жидкого состояния, в то время как катионная подрешетка остается твердой, обеспечивая жесткость кристалла в целом. Кристалл, оставаясь твердым, переходит в суперионное состояние с высокой анионной проводимостью. Факт именно анионной проводимости $SrCl_2$ и $BaCl_2$ установлен вполне надежно [4]. Мы полагаем, что $EuCl_2$ также обладает униполярной анионной проводимостью в силу близости свойств $EuCl_2$ и $SrCl_2$ (см таблицу). На рисунке изменение электропроводности $EuCl_2$ при замерзании сопоставлено с тем же процессом для $SrCl_2$ и $BaCl_2$.

Ионные радиусы [5] температуры фазовых переходов и электропроводности (κ) некоторых твердых и расплавленных дихлоридов до и после плавления (T_{tr} – температура фазового перехода, T_m – температура плавления)

	r_{K^+} , нм	T_{tr} , К	T_m , К	$\kappa (T_m - 10K)$	$\kappa (T_m + 10K)$
CaCl ₂ *	0,100	-	1045 [6]	-	2,038
YbCl ₂ *	0,102	-	993.5 [7]	-	1,215
BaCl ₂	0,135	1193 [3]	1233 [6]	1,794	2,067
SmCl ₂	0,119	1043 [7]	1131.5 [4]	-	1,697
SrCl ₂	0,118	1003 [8]	1147 [6]	1,659	2,033
EuCl ₂	0,117	1020 [7]	1127 [7]	~ 1,035	1,591

* CaCl₂ и YbCl₂ не имеют фазового превращения, так как плавятся до вероятной температуры твердофазного перехода



Электропроводность EuCl₂, SrCl₂ и BaCl₂ ниже их температур плавления

Как следует из таблицы, дихлорид самария, вероятно, тоже переходит до плавления в суперионное состояние. Для YbCl₂ это сомнительно, так как из-за низкой температуры плавления (то же для CaCl₂) он плавится до возможной температуры перехода.

Таким образом, по-видимому, найден новый суперионный проводник – EuCl₂ (и, возможно, SmCl₂) с анионной проводимостью. Предстоит дальнейшее их изучение.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гуревич, Ю. Я. Твердые электролиты / Ю. Я. Гуревич. – М.: Наука, 1986. – 176 с.
2. Derrington, C. E. Ionic conductivity of some alkaline earth halides / C. E. Derrington, A. Linder, M. O'Keefe. – J. Solid State Chem. (1975) 15, N 2. – pp. 171-174.
3. Derrington, C. E. The solid electrolyte behavior of barium chloride and strontium bromide / C. E. Derrington, M. O'Keefe – Solid State Comm. (1974) 15, N 7. – pp. 1175-1177.

4. Горюшкин, В. Ф. Физико-химические свойства и синтез дихлоридов лантаноидов. Дисс. ...докт. хим. наук / В. Ф. Горюшкин. – Сиб. ГИУ, Новокузнецк, 1998.
5. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon. – Acta Crystallorg. (1976) A32, N. 5. – pp. 751-767.
6. Ефимов, А. И. Свойства неорганических соединений: справочник / Ефимов А. И. [и др.] – Л.: Химия, 1983. – 392 с.
7. Лаптев, Д. М. Физико-химические свойства хлоридов лантаноидов и их взаимодействие в системах $\text{LnCl}_3 - \text{LnCl}_2$. Дисс. на соиск. ... докт. хим. наук / Д. М. Лаптев. – Новокузнецк, 1996. – 394 с.
8. McGreevy, R. L. The determination of the partial pair distribution functions for molten strontium chloride. J.Phys. / R. L. McGreevy, E. W. J. Mitchell – C: Solid State Phys. (1982) 15 N 27. – pp. 5537-5550.

УДК 546.650'131 - 143:536.711:532.12/.13

СВЯЗЬ АДИАБАТИЧЕСКОЙ СЖИМАЕМОСТИ РАСПЛАВЛЕННЫХ LnCl_3 (Ln – ЛАНТАНИДЫ) С ИХ ВЯЗКОСТЬЮ

КАРПОВ А. А.

ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

ПОТАПОВ А. М.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Адиабатической сжимаемостью (β_s) называется относительное изменение объема, приходящееся на единицу избыточного давления:

$$\beta_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right), \quad (1)$$

где V – объем; P – давление.

Адиабатическая сжимаемость расплавленных LnCl_3 (Ln – лантаниды) до сих пор малоизученна, главным образом, из-за существенных экспериментальных трудностей, связанных с синтезом безводных LnCl_3 и изоляцией их от влаги в течение экспериментов. На настоящий момент она измерена только у расплавленных LaCl_3 и NdCl_3 [1, 2]. Результаты показаны на рис. 1. Сжимаемость увеличивается при увеличении температуры. Этот факт вполне понятен. Принято считать, что при нагревании размеры атомов и ионов не изменяются, а увеличение объема жидкости происходит за счет увеличения расстояния между частицами. Другими словами, возрастает свободный объем жидкости, т. е. объем, не занятый атомами и ионами, и вещество становится более сжимаемым.

К настоящему времени надежно экспериментально определена вязкость большинства расплавленных LnCl_3 [3, 4]. Хорошо известно, что вязкость уменьшается пропорционально увеличению свободного объема жидкости. Это соотношение описывается уравнением Батчинского, которое, учитывая его простоту, удивительно хорошо выполняется для очень многих классов жидкостей [5]. Поэтому кажется весьма вероятным наличие антибатной связи между адиабатической сжимаемостью и вязкостью жидкостей.

В работе [6] выведено уравнение, связывающее вязкость и адиабатическую сжимаемость

$$\eta \cdot \nu^{1/6} = \frac{A}{\sqrt{\beta_s}} \cdot \exp\left(\frac{B}{\nu \cdot T}\right), \quad (2)$$

где η – динамическая вязкость; ν – удельный объем; β_s – адиабатическая сжимаемость; A и B – константы.

Однако это уравнение трудно использовать для практических расчетов ввиду его сложности.

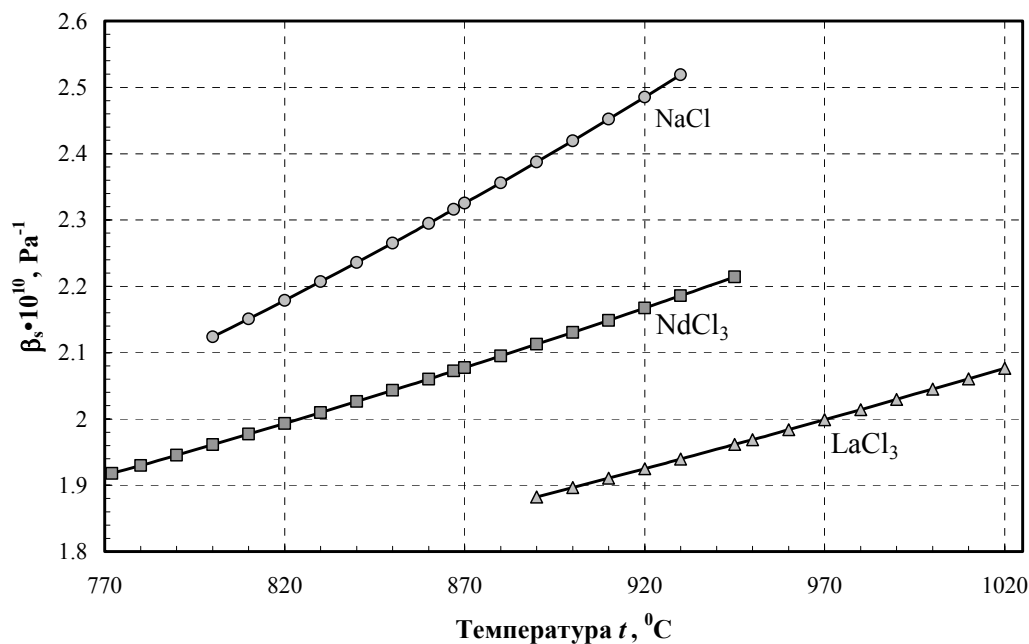


Рис. 1. Адиабатическая сжимаемость расплавленных LaCl_3 и NdCl_3 :

Сжимаемость жидкого NaCl приведена для сравнения

В статье [7] было найдено, что для многих органических жидкостей и расплавленных электролитов выполняется соотношение $\beta_s \eta^b = a$ (a , b – константы). Это уравнение позволяет по известным значениям вязкости (η) оценить адиабатические сжимаемости. В логарифмической форме это уравнение приобретает вид

$$\ln(\beta_s) = a - b \ln(\eta). \quad (3)$$

Проверка показала хорошую выполнимость этого уравнения для расплавленных хлоридов щелочных металлов, для которых имеются надежные данные, как по вязкости, так и по адиабатической сжимаемости. Поэтому была сделана попытка расчетным путем предсказать адиабатические сжимаемости ряда расплавленных хлоридов лантанидов.

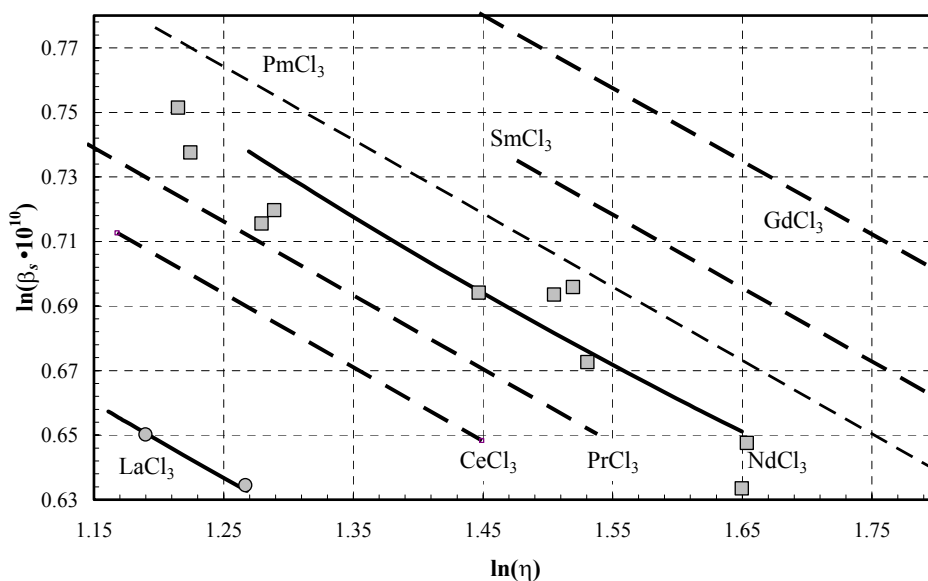


Рис. 2. Соотношение между адиабатической сжимаемостью и вязкостью некоторых расплавленных LnCl_3

На рис. 2 сплошными линиями показана корреляция между вязкостью и сжимаемостью жидких LnCl_3 и NdCl_3 , по которым были рассчитаны коэффициенты a и b . Далее по уравнению (3) были рассчитаны адиабатические сжимаемости ряда расплавленных LnCl_3 . Результаты также показаны на рис. 2 пунктирными линиями.

Эти же зависимости в явном виде выражаются уравнениями:

$$\beta_s \cdot 10^{10}(\text{CeCl}_3) = -0,6396439 + 3,157553 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7,490117 \cdot 10^{-7} \cdot T^2, \text{ Па}^{-1}; \quad (3)$$

$$\beta_s \cdot 10^{10}(\text{PrCl}_3) = -0,7863762 + 3,377202 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7,871444 \cdot 10^{-7} \cdot T^2, \text{ Па}^{-1}; \quad (4)$$

$$\beta_s \cdot 10^{10}(\text{PmCl}_3) = -0,8929590 + 3,615416 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,537016 \cdot 10^{-7} \cdot T^2, \text{ Па}^{-1}; \quad (5)$$

$$\beta_s \cdot 10^{10}(\text{SmCl}_3) = -1,141382 + 3,956087 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9,200665 \cdot 10^{-7} \cdot T^2, \text{ Па}^{-1}; \quad (6)$$

$$\beta_s \cdot 10^{10}(\text{GdCl}_3) = -2,106263 + 5,896020 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,911130 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \text{ Па}^{-1}. \quad (7)$$

Следует отметить, что методика расчета позволила оценить также адиабатическую сжимаемость расплавленного PmCl_3 , для которого ее экспериментальное определение невозможно, так как прометий – элемент, встречающийся в природе лишь в следовых количествах [8].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Минченко, В. И. Объемная вязкость, сжимаемость и релаксационные процессы в ионных расплавах $\text{LaCl}_3 + \text{MCl}$ ($M = \text{Li}, \text{Rb}$) / В. И. Минченко, В. А. Хохлов, И. В. Корзун // *Расплавы* (2001). – № 6. – С. 19-25.
2. Минченко, В. И. Скорость ультразвука в бинарных расплавах $\text{NdCl}_3\text{-NaCl}$ и их адиабатическая сжимаемость / В. И. Минченко, В. А. Хохлов, А. Ю. Коновалов // *Расплавы* (2007). – № 6. – С. 41-44.
3. Potapov, A. Viscosity of Molten Rare Earth Metal Trichlorides. I. CeCl_3 , NdCl_3 , SmCl_3 , DyCl_3 and ErCl_3 / A. Potapov, V. Khokhlov, Y. Sato // *Z. Naturforsch.* (2003) 58a, N 7/8, Ss. 457-463.
4. Potapov, A. Viscosity of the molten rare earth chlorides of cerium subgroup / A. Potapov, V. Khokhlov, Y. Sato // *Proc. of EUCHEM 2004 Molten Salts Conference. 20-25 June 2004, Piechowice, Poland.* – Pp. 303-310.
5. Batschinsky, A. I. Untersuchungen über die innere Reibung der Flüssigkeiten. I. - *Z. physik. Chem.* (1913) 84, N 6, Ss. 643-706.
6. Andrade, E. N. da C. LVIII. A theory of the viscosity of liquids. - Part II. *Phil. Mag., Ser. 7* (1934) 17, № 113, pp. 698-732.
7. Swamy, K. M. A relation between adiabatic compressibility & viscosity of organic liquids & molten electrolytes / K. M. Swamy, P. S. Swamy. // *Indian J. Pure Appl. Phys.* (1979) 8 № 2, pp. 111-112.
8. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М.: Высшая школа. – 1988. – 640 с.

УДК 546.650'21'131:535.243

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО LnOCl В БЕЗВОДНЫХ LnCl_3 (Ln – ЛАНТАНИДЫ) ВИЗУАЛЬНЫМ И ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

АБАКУМОВА О. Е.

ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

ПОТАПОВ А. М.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Во многих случаях исследователи, работающие с безводными LnCl_3 (Ln – лантаниды), сами синтезируют эти хлориды. Для этого обычно либо хлорируют соответствующие оксиды Ln_2O_3 , либо обезвоживают кристаллогидраты $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в токе какого-нибудь хлорирующего агента [1, 2]. Синтез весьма чувствителен к соблюдению многих условий, которые приходится подбирать. Основная причина неудач в синтезах – неполное хлорирование и наличие остаточного оксихлорида в полученном LnCl_3 . Поэтому актуальной задачей является количественная оценка содержания оксихлоридов, позволяющая сделать вывод о пригодности полученного LnCl_3 для тех или иных целей. Мы рассмотрим случай, когда содержание LnOCl мало и не превышает 1-3 %. Многие распространенные методы анализа (титриметрический, различные инструментальные методы, связанные с сжиганием или испарением пробы) практически непригодны для этой цели, так как их погрешность сопоставима с содержанием LnOCl .

Очень проста и надежна проба на растворимость. 0,5 г безводного LnCl_3 растворяют в 3-5 мл H_2O . Если получается абсолютно прозрачный раствор или хотя бы раствор со слабой опалесценцией, то такой LnCl_3 пригоден для широкого круга научных исследований, что продемонстрировано на большом числе примеров [1-3]. Несмотря на широкое использование такого эмпирического критерия [1-3], до сих пор нет количественной оценки его чувствительности.

Нами проведено количественное изучение чувствительности пробы на растворимость. К 5 мл дистиллированной воды добавляли известные навески мела (модельное вещество) и отдельно синтезированных оксихлоридов NdOCl , SmOCl , YbOCl . Прозрачность полученной суспензии оценивали как визуально, так и фотометрически (турбидиметрия). На рис. 1-4 приведены типичные зависимости оптической плотности суспензий от содержания дисперсной фазы. Полученные зависимости позволяют хотя и грубо, но быстро оценить содержание LnOCl «на глаз». Такой способ дает возможность, не прерывая хлорирование, путем отбора пробы, оценить достигнутую полноту хлорирования.

Найдено, что чувствительность пробы визуально составляет около 0,04 вес. % и превышает 0,003 вес. % при использовании спектрофотометра.

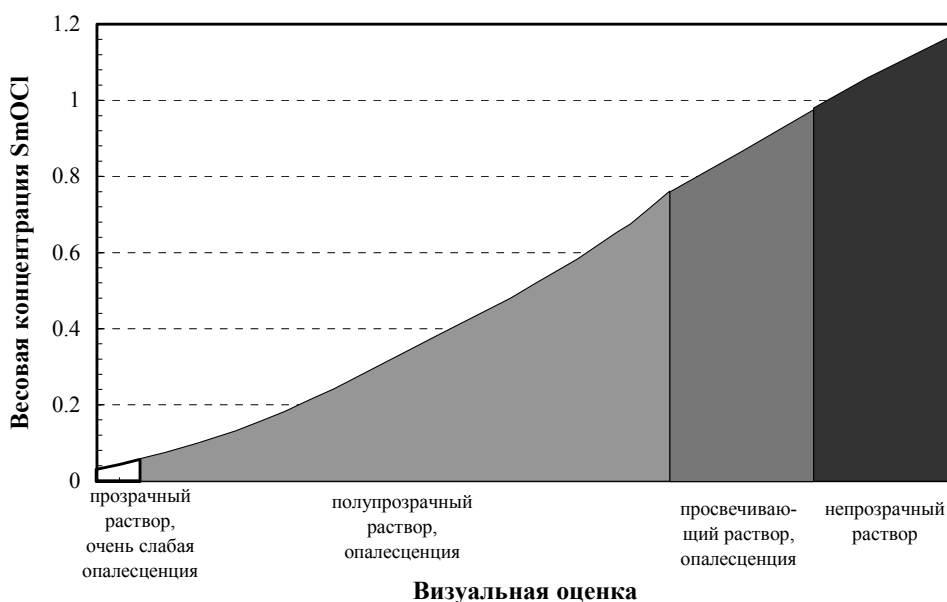


Рис. 1. Степень прозрачности суспензии SmOCl . Визуальные наблюдения

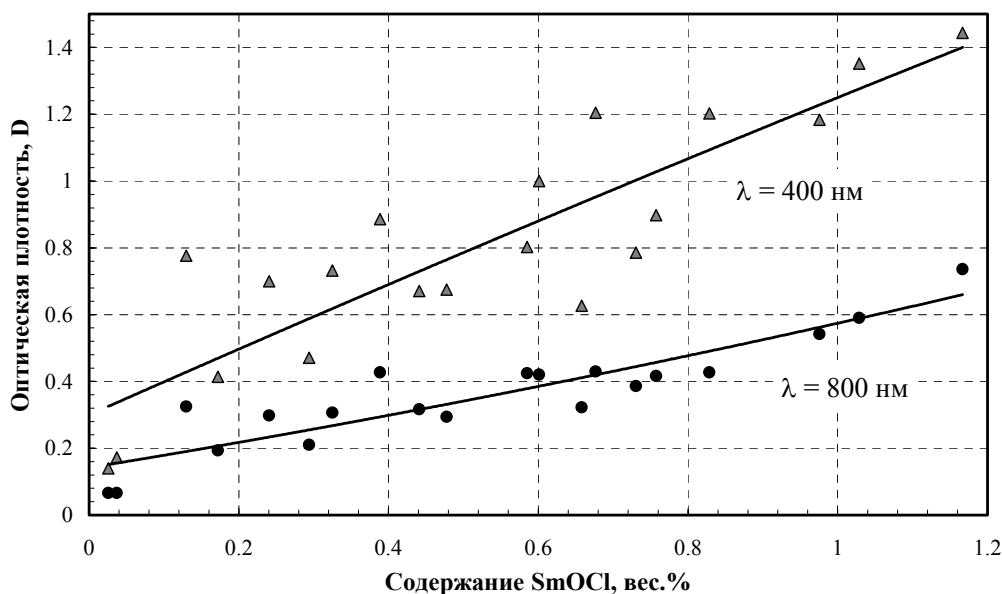


Рис. 2. Оптическая плотность суспензии SmOCl

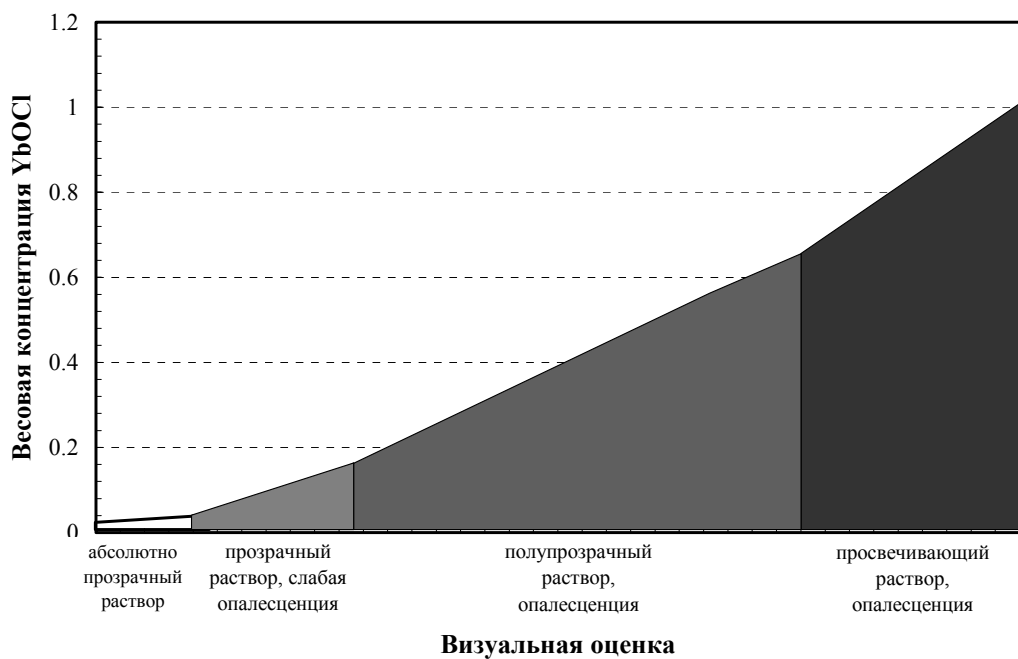


Рис. 3. Степень прозрачности суспензии YbOCl. Визуальные наблюдения

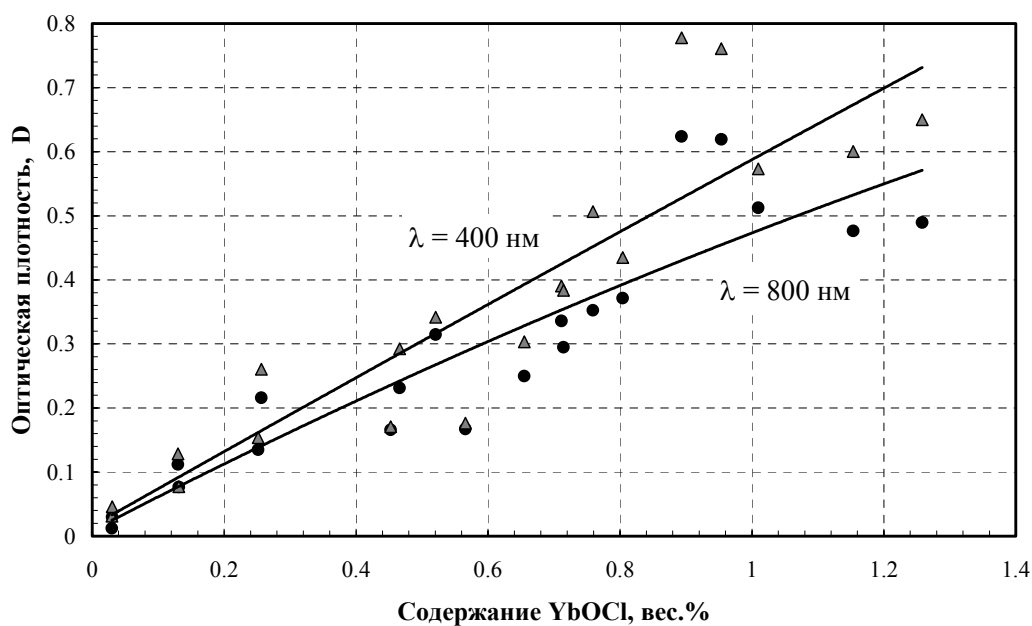


Рис. 4. Оптическая плотность суспензии YbOCl

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лаптев, Д. М. Физико-химические свойства хлоридов лантаноидов и их взаимодействие в системах LnCl₃ - LnCl₂: дис. ... докт. хим. наук / Д. М. Лаптев. – Новокузнецк, СГГМА, 1996.
2. Горюшкин, В. Ф. Физико-химические свойства и синтез дихлоридов лантаноидов: дис. ... докт. хим. наук / В. Ф. Горюшкин. – Новокузнецк, Сиб. ГИУ, 1998.
3. Potapov, A. Viscosity of the molten rare earth chlorides of cerium subgroup / A. Potapov, V. Khokhlov, Y. Sato // Proc. of EUCHEM 2004 Molten Salts Conference. 20-25 June 2004, Piechowice, Poland. – P. 303-310.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ $MCl - EuCl_2$

ГОЛОМОНЗИНА Е. Н., ЗВОРЫГИНА А. А., ПАВЛОВ В. В.
ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

ПОТАПОВ А. М.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Электропроводность расплавленных смесей $MCl - EuCl_2$ измеряли в кварцевых ячейках капиллярного типа, схематично изображенных на рис. 1. Она состояла из двух кварцевых трубок, соединенных внизу капилляром внутренним диаметром ~ 1 мм. В расплав объемом 1-1,2 см³ опускали платиновые электроды. Электропроводность измеряли кондуктометром CDM 230 на частоте 23,4 кГц. Температуру медленно (1 К/с) повышали и понижали в интервале от температуры несколько ниже ликвидуса и до 900-920 °С. Максимальная температура была ограничена возможностями печи. Таким образом, получали политерму электропроводности. Скорость температуры была, по крайней мере, вдвое ниже той, при которой появлялся гистерезис.

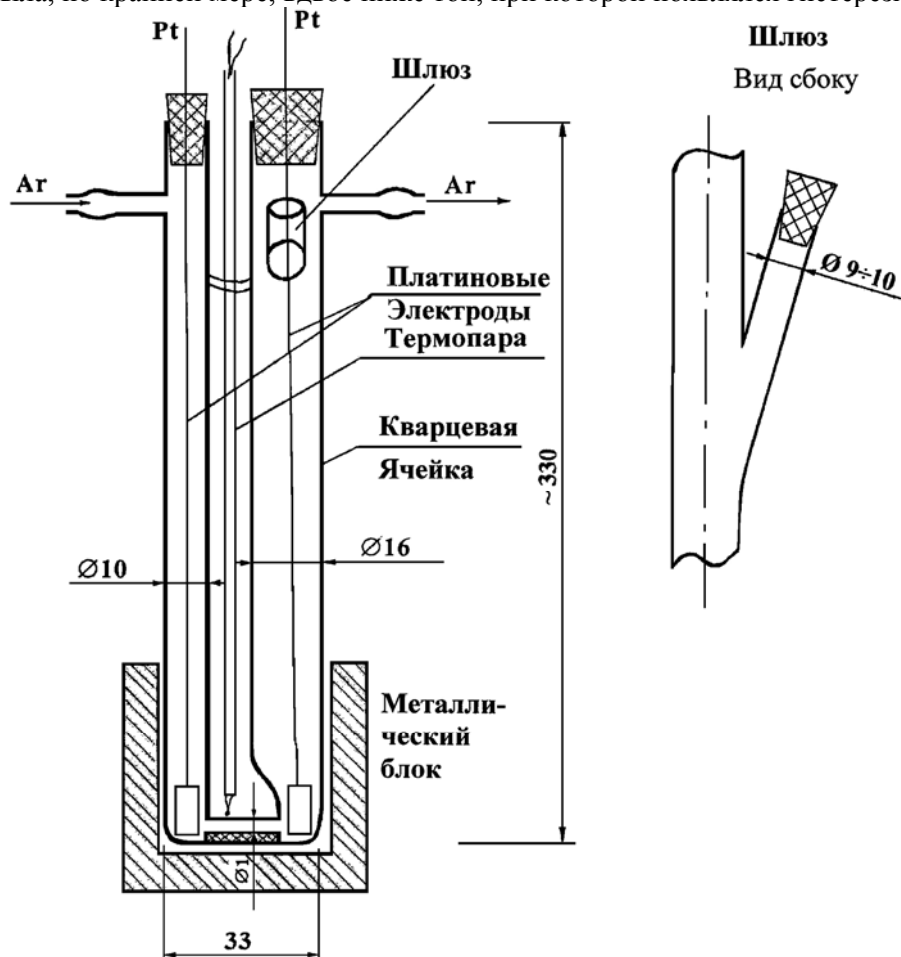


Рис. 1. Кварцевая ячейка капиллярного типа для измерения электропроводности расплавленных солей

Нами, с использованием экспериментальных данных по удельной электропроводности расплавленных смесей $MCl - EuCl_2$ ($M = Na, K, Cs$) [1], рассчитаны молярная электропроводность, ее отклонения от аддитивных значений, а также изменение энергии активации от содержания $EuCl_2$ для всех составов. Молярную электропроводность (Λ) рассчитывали по уравнению (1):

$$\Lambda = \kappa \cdot \frac{M_{\text{смеси}}}{d}, \quad (1)$$

где κ – удельная электропроводность; $M_{\text{смеси}}$ – аддитивная молярная масса смеси; d – плотность смеси.

Удельная электропроводность является непосредственным результатом измерений, но она отражает электропроводность единичного объема жидкости. Для целей дальнейшей интерпретации и сравнения результатов ее следует пересчитывать в молярную, которая является электропроводностью одинакового числа частиц жидкости (1 моля).

Экспериментальных данных по плотности (d) смесей $MCl - EuCl_2$ нет. Ее рассчитывали с использованием программы Molten salts. Data organizer [2]. В этой программе первым шагом молярный объем смесей $MCl - EuCl_2$ рассчитывается аддитивно, а вторым – вводится поправка на отклонение молярного объема от аддитивности, такая же, как у расплавленных смесей $MCl - SrCl_2$.

На рис. 2 показаны изотермы молярной электропроводности расплавленных смесей $NaCl - EuCl_2$, $KCl - EuCl_2$ и $CsCl - EuCl_2$. Если в первой системе электропроводность плавно убывает при переходе от $NaCl$ к $EuCl_2$, то в системах $KCl - EuCl_2$ и $CsCl - EuCl_2$ электропроводность проходит через минимум. Во всех случаях наблюдаются значительные отрицательные отклонения от аддитивности. Относительные отклонения молярной электропроводности от аддитивных значений составляют около 10 % в системе $NaCl - EuCl_2$, 23 % – в системе $KCl - EuCl_2$ и достигают ~35 % в системе $CsCl - EuCl_2$. Это свидетельствует о сильном взаимодействии компонентов системы, которое усиливается с увеличением радиуса иона щелочного металла.

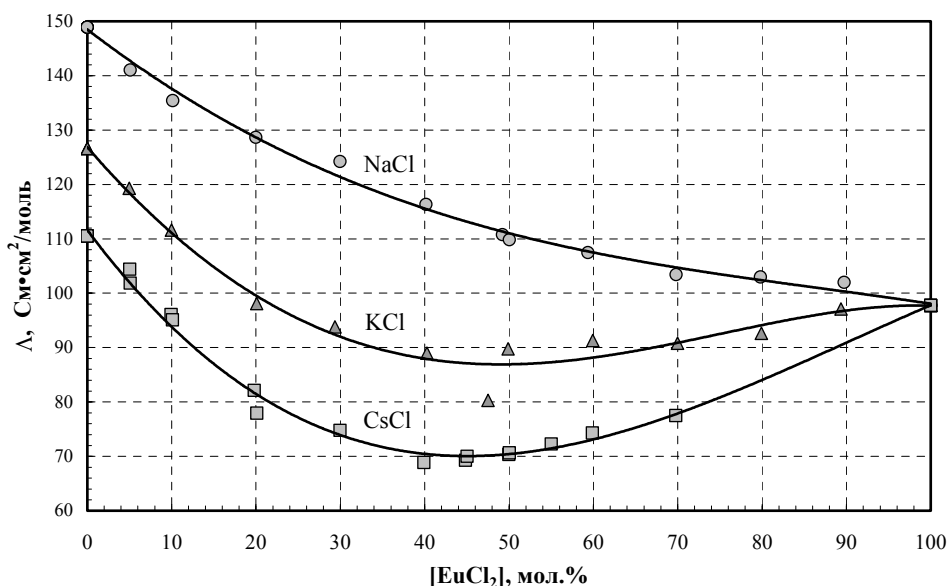


Рис. 2. Молярная электропроводность расплавленных смесей $MCl - EuCl_2$ при $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$

В литературе нет прямых сведений о строении расплавов, содержащих $EuCl_2$, но по аналогии с расплавами, содержащими другие хлориды двухвалентных металлов [3, 4], наиболее вероятно образование комплексов типа $EuCl_4^{2-}$. Максимальное отклонение от аддитивности наблюдается при концентрации $[EuCl_2] = 40-45 \%$, что как раз характерно для тетраэдрических комплексов $EuCl_4^{2-}$.

Энергию активации вычисляли следующим образом. Данные по температурной зависимости молярной электропроводности расплавов $MCl - EuCl_2$ хорошо аппроксимируются уравнениями вида

$$\ln(\Lambda) = L_0 + \frac{L_1}{RT} + \frac{L_2}{(RT)^2}, \quad (2)$$

где L_0 , L_1 и L_2 – постоянные; R – газовая постоянная.

Тогда наклон линий в координатах $\ln(\Lambda)$ vs. $1/RT$ и есть кажущаяся энергия активации молярной электропроводности

$$\frac{d \ln(\Lambda)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{L_1}{R} + \frac{2L_2}{R^2} \cdot \frac{1}{T}. \quad (3)$$

Термин «кажущаяся» указывает на то, что полученные E_A не относятся ни к какому иону или конкретному механизму электропроводности, а отражают их усредненную величину.

Результаты вычислений по уравнению (3) показаны на рис. 3. В системах $\text{NaCl} - \text{EuCl}_2$ и $\text{KCl} - \text{EuCl}_2$ энергия активации возрастает почти аддитивно, а в системе $\text{CsCl} - \text{EuCl}_2$ наблюдаются положительные отклонения от аддитивности. Это также свидетельствует об усилении комплексообразования в ряду $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{CsCl}$.

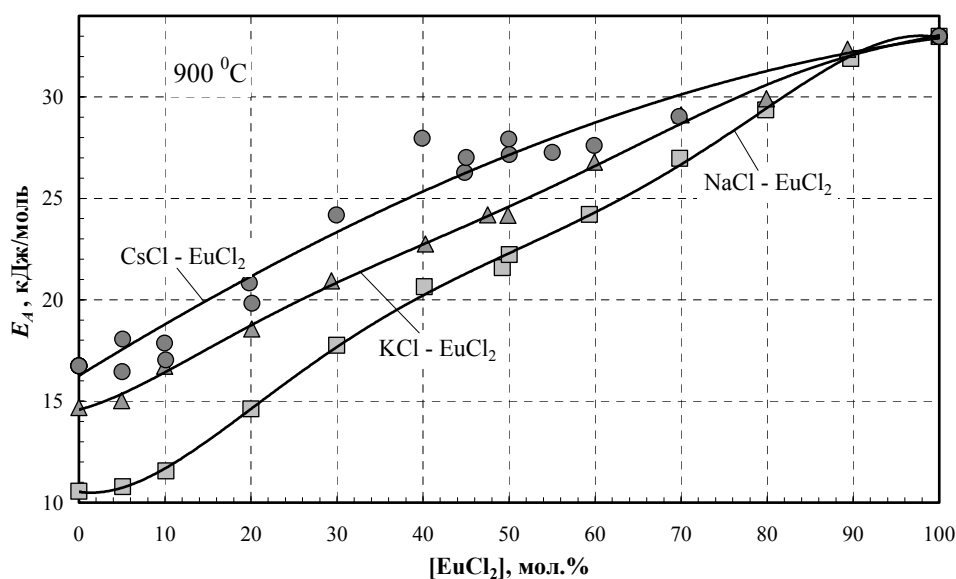


Рис. 3. Энергия активации молярной электропроводности в расплавах $\text{MCl} - \text{EuCl}_2$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Потапов, А. М. Электропроводность расплавленных смесей EuCl_2 с хлоридами щелочных металлов / А. М. Потапов, М. Гон-Эскар // X Кольский семинар по электрохимии редких металлов: тез. докл. – Апатиты, 2000. – С. 73.
2. Potapov, A. Компьютерная программа Molten Salts. Data organizer. Version 1. Свидетельство об официальной регистрации № 2007613125 от 24.07.2007 (<http://www.ihte.uran.ru> → Разработки).
3. Gruen, D. M. The coordination chemistry of 3d transition metal ions in fused salt solutions / D. M. Gruen, R. L. McBeth. – Pure Appl. Chem. 1973, V. 6, No. 1, pp. 23-47.
4. Волков, С. В. Спектроскопия расплавленных солей / С. В. Волков, К. Б. Яцимирский. – Киев: Наукова Думка, 1977. – 224 с.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ Yb(III)/Yb(II) В РАСПЛАВЛЕННОМ ХЛОРИДЕ ЦЕЗИЯ

ПОПОВ А. А.

ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

НОВОСЕЛОВА А. В., СМОЛЕНСКИЙ В. В.

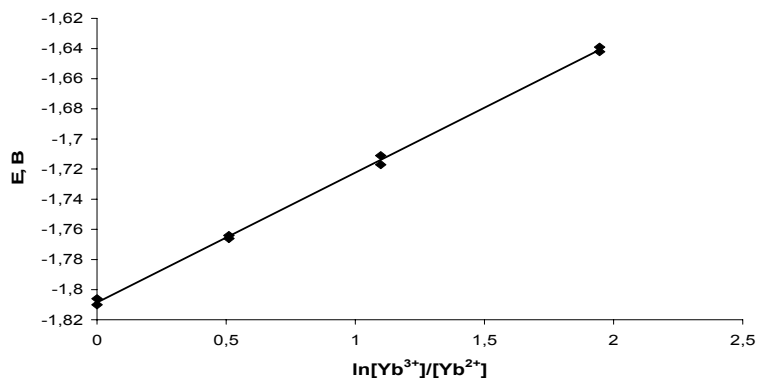
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Потенциометрическим методом проведены измерения окислительно-восстановительных потенциалов иттербия в расплавленном CsCl относительно хлорного электрода сравнения при общей концентрации YbCl_3 , не превышающей 5,0 мол. %.

Особое внимание в работе уделено приготовлению безводного трихлорида иттербия и очистке газовой атмосферы от следов кислорода и влаги.

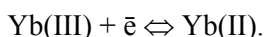
Зависимость окислительно-восстановительного потенциала иттербия ($E_{\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}}$) от отношения концентраций окисленной и восстановленной форм ионов иттербия при 973 К, полученная на индикаторном электроде из стеклоуглерода, представлена на рисунке. В указанных координатах она может быть аппроксимирована линейным уравнением, В

$$E_{\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}} = -(1,809 \pm 0,001) + (0,0862 \pm 0,001) \cdot \ln\{[\text{Yb}^{3+}]/[\text{Yb}^{2+}]\} \pm 0,002.$$



Зависимость окислительно-восстановительного потенциала иттербия от отношения концентраций $[\text{Yb}^{3+}]$ и $[\text{Yb}^{2+}]$ при 973 К

Из предлогарифмического коэффициента определено число электронов n , принимающих участие в электрохимическом процессе восстановления



Величина n оказалась равной $0,97 \pm 0,01$.

Окислительно-восстановительный потенциал, измеренный в расплаве, содержащем одинаковые концентрации ионов иттербия разных степеней окисления, равен условному стандартному окислительно-восстановительному потенциалу ($E_{\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}}^*$). Температурная зависимость $E_{\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}}^*$, снятая в интервале температур 973-1123 К, является прямолинейной.

Установлено, что $E_{\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}}^*$ становятся более электроотрицательными с понижением температуры. Это связано с усилением межчастичных связей в образованных иттербием комплексных группировках YbCl_6^{3-} и YbCl_4^{2-} .

Наши результаты хорошо согласуются с данными, полученными для растворов хлоридов иттербия в эвтектической смеси LiCl-KCl [1] и расплавленном CsCl [2].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Johnson K. E., Mackenzie J. R. // J. Electrochem. Soc. 1969. Vol. 116. № 12. P. 1697-1703.
2. Kuznetsov S. A., Gaune-Escard M. // Proc. 7th Intern. Symp. on Molten Salts Chem. a. Technol. (MS 7). 2005. Vol. 2. P. 855-859.