

# МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНО-ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИМПОЗИУМ «УРАЛЬСКАЯ ГОРНАЯ ШКОЛА – РЕГИОНАМ»

12-21 апреля 2010 г.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.65:546.655'131-143:536.7

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАКЦИИ $\text{LnCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{LnCl}_3$ (ГДЕ LN = SM, EU, TM, YB) В РАСПЛАВЛЕННОМ ХЛОРИДЕ ЦЕЗИЯ

ТРЕТЬЯКОВ И. А., НОВОСЕЛОВА А. В.

ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

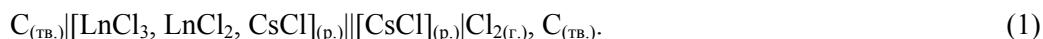
СМОЛЕНСКИЙ В. В.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

В настоящее время редкоземельные металлы (РЗМ) высокой чистоты широко используются в различных областях современных технологий. Электрохимическое получение и электрорафинирование в солевых расплавах являются альтернативными методами получения РЗМ [1-4].

В последние десятилетия для многих стран, включая Россию, остается актуальной проблема переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Перспективный способ утилизации отходов ядерных реакторов – их электрохимическая переработка в расплавленных солях [5-7]. Существование широкого спектра расплавов индивидуальных солей и их смесей с различными катионными и анионными составами дает реальную возможность подобрать растворители с оптимальным набором физико-химических свойств, необходимых для решения конкретных радиохимических задач. Лантаноиды (Ln) присутствуют в высокоактивных отходах в качестве продуктов деления. Кроме того, они представляют собой нейтронные яды, поэтому при переработке ОЯТ их необходимо отделять от основных компонентов (U, Pu). Более того, химические и электрохимические свойства лантаноидов и актиноидов (An) очень близки, поэтому их разделение затруднительно. По этой же причине очень важно знать окислительно-восстановительные потенциалы An и Ln в расплавленных средах.

В настоящей работе представлены результаты исследований реакции катодного восстановления  $\text{Ln}^{3+} + e \Rightarrow \text{Ln}^{2+}$  (где Ln = Sm, Eu, Tm, Yb) [8-10] в расплавленном хлориде цезия, полученные в интервале температур 973-1123 К при измерении гальванического элемента:



В изученном интервале температур условные стандартные окислительно-восстановительные потенциалы  $E_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}}^*$  описываются уравнениями:

$$E_{\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}}^* = -(2,943 \pm 0,003) + (79,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} T \pm 0,001, \text{ В}, \quad (2)$$

$$E_{\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}}^* = -(1,764 \pm 0,003) + (73,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} T \pm 0,001, \text{ В}, \quad (3)$$

$$E_{\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{2+}}^* = -(4,03 \pm 0,03) + (124,0 \pm 2,7) \cdot 10^{-5} T \pm 0,005, \text{ В}, \quad (4)$$

$$E_{Yb^{3+}/Yb^{2+}}^* = -(2,464 \pm 0,008) + (65,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5} \cdot T \pm 0,001, \text{ В.} \quad (5)$$

Температурные зависимости изменения условной стандартной энергии Гиббса в указанном интервале температур для реакции  $\text{LnCl}_{2(p)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(r)} \Leftrightarrow \text{LnCl}_{3(p)}$  являются линейными и могут быть описаны следующими уравнениями:

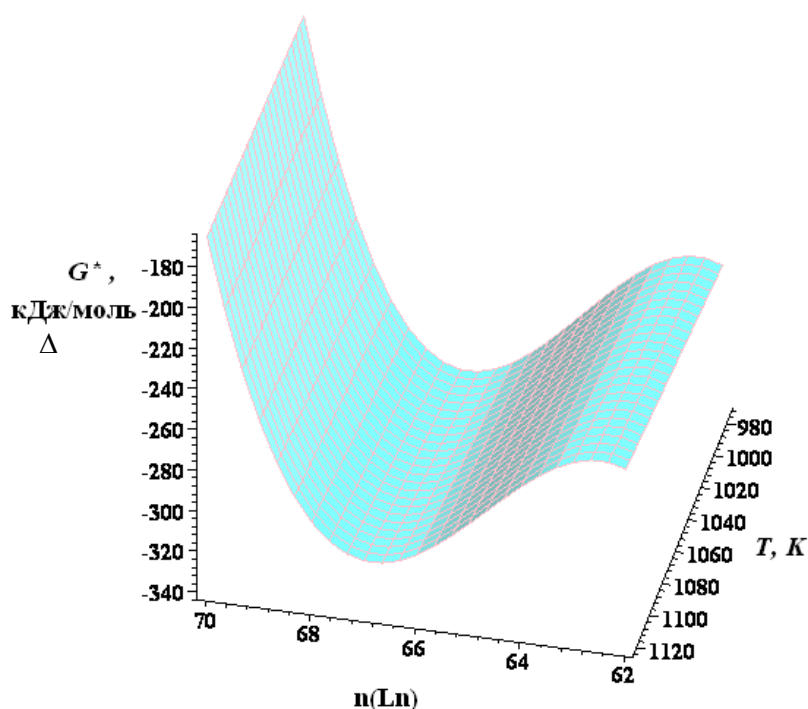
$$\Delta G^* = -(284,0 \pm 0,3) + (77,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} T \pm 0,1, \text{ кДж/моль} \quad [\text{SmCl}_3\text{-SmCl}_2] \quad (6)$$

$$\Delta G^* = -(170,2 \pm 0,3) + (70,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} T \pm 0,1, \text{ кДж/моль} \quad [\text{EuCl}_3\text{-EuCl}_2] \quad (7)$$

$$\Delta G^* = -(388,8 \pm 0,9) + (119,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-3} T \pm 0,2, \text{ кДж/моль} \quad [\text{TmCl}_3\text{-TmCl}_2] \quad (8)$$

$$\Delta G^* = -(237,8 \pm 0,8) + (62,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-3} T \pm 0,1, \text{ кДж/моль} \quad [\text{YbCl}_3\text{-YbCl}_2] \quad (9)$$

Для построения объемной диаграммы состояния были использованы полученные зависимости  $\Delta G^* = f(T)$  и выведен интерполяционный многочлен Ньютона, выражающий функциональную зависимость между основными компонентами системы. Используя универсальный математический пакет *Maple 11*, был разработан программный комплекс, позволяющий построить трехмерную матрицу, представленную на рисунке.



Трехмерная диаграмма состояния  $\Delta G^* - n - T$  в расплавленном CsCl

Анализ полученных данных позволяет оценить термодинамические характеристики лантаноидов по уравнению поверхности в расплаве хлорида цезия.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Singh S., Balachandra J. Electrowinning of Rare Earth Metals from Fused Salt Bath // *J. Electrochem. Soc. India*, 1973, Vol. 22, № 3, p. 222-226.
2. Лебедев В. А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. – Челябинск: Металлургия, 1993. – 232 с.
3. Feng L., Guo C., Tang D. Relationship between the dissolution behaviors and current efficiencies of La, Ce, Pr and Nd in their chloride molten salts // *J. Alloys and Comp.*, 1996, Vol. 234, № 2, p. 183-186.

4. Кононов А. И., Поляков Е. Г. Электрорафинирование в расплавленных галогенидах – сравнение преимуществ и недостатков метода для получения высокочистых редкоземельных металлов и скандия // *Высокочистые вещества*. – 1996. – № 4. – С. 5-26.
5. Комаров В. Е., Смоленский В. В., Афоничкин В. К. Перспективы использования расплавленных солей в радиохимических технологиях // *Расплавы*. – 2000. – № 2. – С. 59-65.
6. *OCDE/NEA Report. Accelerator-driven systems (ADS) and Fast Reactors (FR) in Advanced Nuclear Fuel Cycles. A Comparative Study*, 2002. – 349 p.
7. Kormilitsyn M. V., Bychkov A. V., Ishunin V. S. *Pyroelectrochemical reprocessing of irradiated fuel of fast reactors*. – VI. *Generalization of experience on BOR-60 spent nuclear fuel reprocessing using approaches “UO<sub>2</sub> to UO<sub>2</sub>” “MOX to PuO<sub>2</sub>» and «MOX to MOX»*, Global 2003, USA, New Orleans, 2003, p. 782.
8. Новоселова А. В. Окислительно-восстановительные потенциалы самария и европия в расплавленных хлоридах щелочных металлов: Дис. ... канд. хим. наук. – Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН, 2002. – 85 с.
9. Новоселова А. В., Смоленский В. В. Окислительно-восстановительные потенциалы Yb(III)/Yb(II) в расплавленном хлориде цезия // *Расплавы*. – 2009. – № 6. – С. 49-56.
10. Новоселова А. В., Смоленский В. В. Окислительно-восстановительные потенциалы Tm(III)/Tm(II) в расплавленном хлориде цезия // *Труды Новомосковского института Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева. Серия Физическая химия и электрохимия* / Под ред. проф. А.В. Волковича. Новомосковск: ГОУ ВПО НИ РХТУ, 2009, Вып. 3 (23). – С. 142-154.

УДК 546.668'311'131-143:544.653.2/3

## РАСЧЕТ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ Yb(III)/Yb(II) В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

*БЛЕДНОВА М. Д., НОВОСЕЛОВА А. В.*

ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

*СМОЛЕНСКИЙ В. В.*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Расплавленные соли и, особенно, расплавленные хлориды щелочных металлов являются удобными средами для проведения селективного растворения и осаждения металлов. Существование широкого спектра расплавов солей и их смесей с различным катионным и анионным составом дает реальную возможность подобрать растворители с оптимальным набором физико-химических свойств, необходимых для решения конкретных задач [1].

Для создания замкнутого топливного цикла по переработке отработавшего ядерного топлива необходимо знание электрохимических и термодинамических свойств лантаноидов и актинидов для их эффективного разделения [2].

Цель данных исследований заключалась в создании математической модели для расчета окислительно-восстановительных потенциалов Yb(III)/Yb(II) в хлоридных расплавах неизвестного состава при различных температурах и проверки полученных результатов на примере расплавленной эвтектической смеси NaCl-KCl-CsCl.

В настоящей работе систематизированы результаты электрохимических исследований реакции катодного восстановления  $Yb^{3+} + e \Rightarrow Yb^{2+}$  в расплавленных хлоридах щелочных металлов (эвтектика 3LiCl-2KCl, эквимольная смесь NaCl-KCl, эвтектика NaCl-KCl-CsCl, эвтектика NaCl-2CsCl, индивидуальные KCl и CsCl) в интервале температур 973-1073 К.

Условные стандартные окислительно-восстановительные потенциалы Yb(III)/Yb(II) в хлоридных расплавах были получены методом циклической вольтамперометрии (ВА метод) и методом ЭДС:

$$E_{Yb(III)/Yb(II)}^* = -(1,915 \pm 0,005) + (3,5 \pm 0,2) \times 10^{-4} T, \quad \text{В } 3LiCl-2KCl \quad (\text{ВА метод}) [3] \quad (1)$$

$$E_{Yb(III)/Yb(II)}^* = -(2,031 \pm 0,005) + (3,7 \pm 0,2) \times 10^{-4} T, \quad \text{В } NaCl-KCl \quad (\text{ВА метод}) [3] \quad (2)$$

$$E_{\text{Yb(III)/Yb(II)}}^* = -(1,990 \pm 0,007) + (3,2 \pm 0,2) \times 10^{-4} T, \text{ В NaCl-KCl} \quad (\text{ВА метод}) [4] \quad (3)$$

$$E_{\text{Yb(III)/Yb(II)}}^* = -(2,145 \pm 0,007) + (4,0 \pm 0,2) \times 10^{-4} T, \text{ В KCl} \quad (\text{ВА метод}) [4] \quad (4)$$

$$E_{\text{Yb(III)/Yb(II)}}^* = -(2,192 \pm 0,016) + (4,3 \pm 0,2) \times 10^{-4} T, \text{ В NaCl-KCl-CsCl} \quad (\text{ВА метод}) [5] \quad (5)$$

$$E_{\text{Yb(III)/Yb(II)}}^* = -(2,576 \pm 0,016) + (7,8 \pm 0,2) \times 10^{-4} T, \text{ В NaCl-2CsCl} \quad (\text{метод ЭДС}) [6] \quad (6)$$

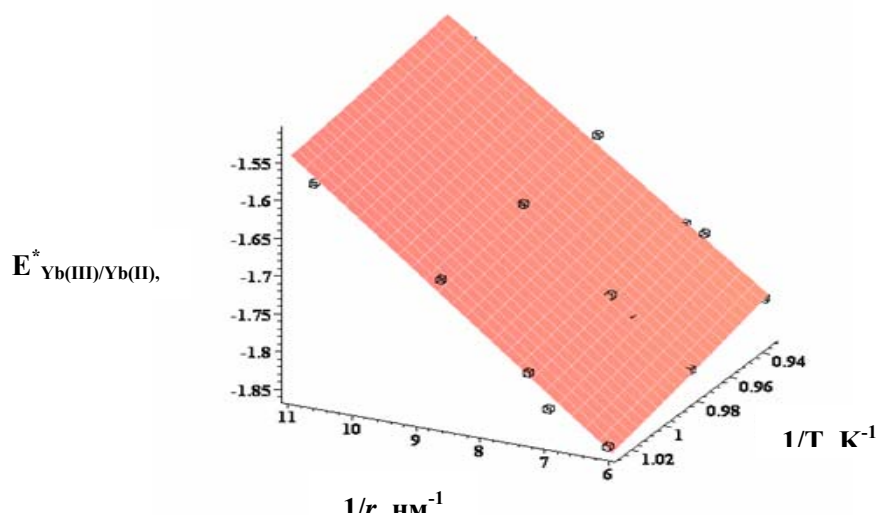
$$E_{\text{Yb(III)/Yb(II)}}^* = -(2,464 \pm 0,005) + (6,5 \pm 0,2) \times 10^{-4} T, \text{ В CsCl} \quad (\text{метод ЭДС}) [7] \quad (7)$$

$$E_{\text{Yb(III)/Yb(II)}}^* = -(2,397 \pm 0,005) + (5,4 \pm 0,2) \times 10^{-4} T, \text{ В CsCl} \quad (\text{ВА метод}) [4] \quad (8)$$

$$E_{\text{Yb(III)/Yb(II)}}^* = -(2,262 \pm 0,004) + (4,2 \pm 0,2) \times 10^{-4} T, \text{ В CsCl} \quad (\text{ВА метод}) [8] \quad (9)$$

Для построения объемной диаграммы состояния были использованы экспериментальные температурные зависимости условных стандартных редокс-потенциалов (уравнения (1)-(9)) в расплавленных хлоридах щелочных металлов и выведен интерполяционный многочлен Ньютона, выражающий функциональную зависимость между основными компонентами системы.

Используя универсальный математический пакет *Maple* 11, был разработан программный комплекс, позволяющий построить поверхность (см. рисунок), описывающую изменение величины условного стандартного окислительно-восстановительного потенциала в зависимости от температуры и катиона соли-растворителя.



Трехмерная диаграмма состояния  $E_{\text{Yb(III)/Yb(II)}}^* - 1/r - 1/T$  в расплавленных хлоридах щелочных металлов

Анализ полученных данных позволяет легко оценить величину условных стандартных редокс-потенциалов  $\text{Yb(III)/Yb(II)}$  в любом неизученном хлоридном растворителе при заданной температуре по следующей формуле:

$$E_{\text{Yb(III)/Yb(II)}}^* = 1,355 - \frac{863,8}{T} + \frac{0,0154 + 47/T}{r} \pm 0,005, \text{ В} \quad (10)$$

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Смоленский В. В., Комаров В. Е. Расплавленные соли в ядерных технологиях // В кн.: Урал: наука, экология. – Екатеринбург: УрО РАН, 1999. – С. 255-266.
2. Till C. E., Chang G. I. Proc. Inter. Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles, Cadarache, France, 1991, p. 1-17.
3. Smolenski V., Novoselova A., Osipenko A. *et al.* Electrochemistry of ytterbium (III) in molten alkali metal chlorides // *Electrochim. Acta*, 2008, Vol. 54, № 2, p. 382-387.

4. Kuznetsov S.A., Gaune-Escard M. Electrochemistry and electrorefining of rare earth metals in chloride melts. – 7th Int. Symp. on Molten Salts Chem. & Technol. (MS 7). 29 Aug.-2 Sept. 2005. Toulouse, France, 2005, Vol. 2, p. 855-859.
5. Smolenski V., Novoselova A., Osipenko A. *et al.* The influence of electrode material nature on the mechanism of cathodic reduction of ytterbium (III) ions in fused NaCl-KCl-CsCl eutectic // J. Electroanal. Chem., 2009, Vol. 633, p. 291-296.
6. Новоселова А. В., Смоленский В. В. Об окислительно-восстановительной реакции  $\text{Yb(III)} + \bar{e} = \text{Yb(II)}$  в расплавленной эвтектической смеси NaCl-2CsCl // Журнал прикл. – Химии. – 2009. – Т. 82. – Вып. 12. – С. 1991-1996.
7. Новоселова А. В., Смоленский В. В. Окислительно-восстановительные потенциалы  $\text{Yb(III)/Yb(II)}$  в расплавленном хлориде цезия // Расплавы. – 2009. – № 6. – С. 49-56.
8. Smolenski V., Novoselova A., Bovet A. *et al.* Electrochemical and thermodynamic properties of ytterbium trichloride in molten caesium chloride // J. Nucl. Mater., 2009, Vol. 385, Iss. 1, p. 184-185.

УДК 661.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕЗВОЖИВАНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ХЛОРИДА МАГНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ NaCl, В УСЛОВИЯХ РАВНОВЕСИЯ

ТЕРЕНТЬЕВ А. В., КАЗАНЦЕВА Г. А.

ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

Использование различного хлормagneиевого сырья: щелоков, отходов химической промышленности, рапы озер, бишофита, требует разработки более экономичного способа получения безводного хлорида магния для электролитического производства магния. До сих пор еще не создано рациональной технологии обезвоживания бишофита. Свойство низших кристаллогидратов хлорида магния гидролизаться при нагревании создает большие трудности для процесса обезвоживания.

Кристаллизующийся из хлормagneиевых растворов бишофит всегда содержит примесь хлорида натрия, влияние которого на процесс обезвоживания изучен недостаточно. Становится необходимой разработка теоретических основ обезвоживания и гидролиза бишофита, содержащего хлорид натрия, что позволит рекомендовать технологию обезвоживания хлормagneиевого сырья, тем самым расширить сырьевую базу магниевого промышленности.

Для нахождения условий обезвоживания кристаллогидратов хлорида магния исследовано равновесие системы  $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$  при содержании NaCl 33,3 мол. % с определением состава продуктов обезвоживания. Изучение равновесия осуществляли методами, описанными в работах [1, 3]. Полученные равновесные твердые продукты подвергали химическому и рентгенофазовому анализу.

Сущность метода [1] заключалась в определении состава твердой фазы, получающейся в результате обработки смесей  $\text{MgCl}_2 + \text{NaCl}$  и  $\text{MgO} + \text{NaCl}$  в реакторе «кипящего слоя» газом, содержащим  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ , при постоянной температуре.

Метод [3] состоял в нагревании концентрированного раствора хлорида магния, содержащего NaCl, до заданной температуры и определении состава выделяющегося газа, равновесного с твердыми продуктами гидролиза.

На рис. 1 показана зависимость степени гидролиза продуктов обезвоживания, полученных при 350 °С, от состава газовой фазы. Для сравнения приведены данные по гидролизу  $\text{MgCl}_2$ , не содержащего NaCl [1]. Горизонтальный участок кривых характеризует одну и ту же степень гидролиза (~50 %), отвечающую продуктам постоянного состава, излом кривых показывает снижение степени гидролиза с увеличением содержания HCl в газовой фазе, что свидетельствует об образовании продуктов переменного состава. На рентгенограммах продуктов гидролиза, образующихся в системе  $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ , присутствуют линии соединения  $0,5 \text{NaCl} \cdot \text{MgCl}_2$  [2], сильно смещенные в сторону больших углов. Очевидно, в данном соединении происходит замещение ионов  $\text{Cl}^-$  на  $\text{OH}^-$ , и продукт гидролиза этого соединения можно выразить формулой  $0,5 \text{NaCl} \cdot \text{MgCl}_{2-n}(\text{OH})_n$ .

Построена диаграмма равновесия системы  $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$  в области температур 150-600 °С (рис. 2, сплошные линии).

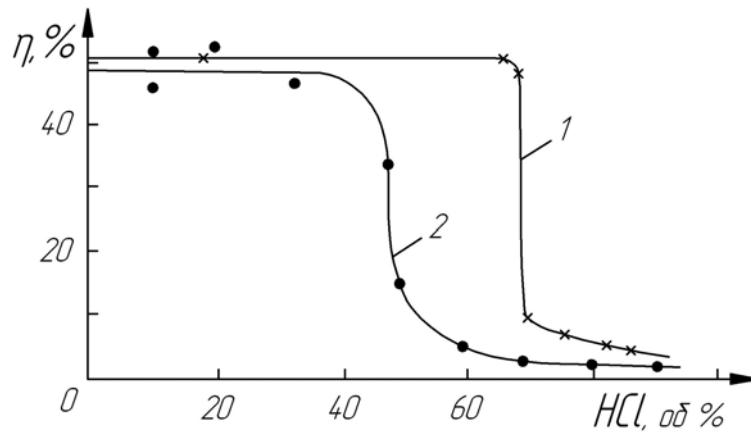


Рис. 1. Изменение равновесной степени гидролиза ( $\eta$ ) хлорида магния при 350 °С, не содержащего NaCl (1) и с 33,3 мол. % NaCl (2)

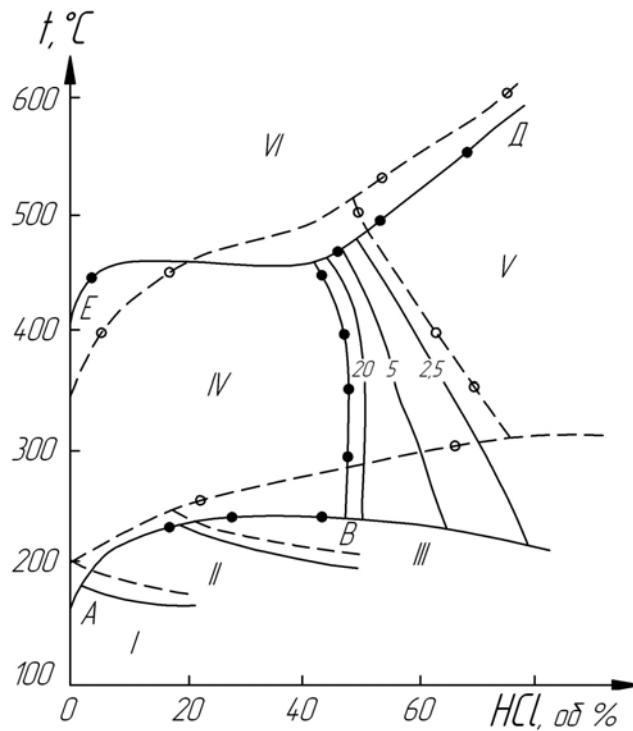


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы NaCl – MgCl<sub>2</sub> – HCl – H<sub>2</sub>O, содержащей 33,3 мол. % NaCl (сплошные линии), где продукты обезвоживания:

I – 0,5 NaCl·MgCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; II – 0,5 NaCl·MgCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O; III – 0,5 NaCl·MgCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O; IV – 0,5 NaCl·MgCl<sub>2-n</sub>(OH)<sub>n</sub>, где  $n \approx 1$ ; V – 0,5 NaCl·MgCl<sub>2-n</sub>(OH)<sub>n</sub>, где  $n$  от 1 до 0,006; VI – MgO, NaCl. В отсутствие NaCl (пунктирные линии): I – MgCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; II – MgCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O; III – MgCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O; IV – MgOHCl; V – MgCl(OH, Cl); VI – MgO

Для сравнения приведена диаграмма системы MgCl<sub>2</sub> – HCl – H<sub>2</sub>O [1] (пунктирные линии). Диаграмма поделена на 6 полей. Ниже кривой AB лежат поля I, II, III — области существования четырех-, двух- и одноводного кристаллогидратов. Температуры перехода кристаллогидратов, определенные термическим анализом, нанесены на кривую AB. В области IV существует продукт гидролиза постоянного состава 0,5 NaCl·MgCl<sub>2-n</sub>(OH)<sub>n</sub>, где  $n \approx 1$ , в области V – продукт переменного состава 0,5 NaCl·MgCl<sub>2-n</sub>(OH)<sub>n</sub>, где  $n$  меняется от 1 до 0,006, в области VI – MgO.

Присутствие NaCl в системе  $MgCl_2 - HCl - H_2O$  снижает температуры дегидратации кристаллогидратов, расширяет область продукта гидролиза переменного состава, что свидетельствует о положительном влиянии NaCl на уменьшение гидролиза  $MgCl_2$ . На диаграмму системы  $NaCl - MgCl_2 - HCl - H_2O$  в области концентраций HCl от 48 до 78 % нанесены линии постоянного гидролиза соединения  $0,5 NaCl \cdot MgCl_2$ . В указанной области степень гидролиза  $MgCl_2$ , не содержащего NaCl, остается постоянной величиной (50 %), тогда как степень гидролиза соединения  $0,5 NaCl \cdot MgCl_2$  снижается с 48 до 2,5 %.

Проведенное исследование позволяет нам рекомендовать условия обезвоживания кристаллогидратов хлорида магния в присутствии NaCl (33 мол. %), который не надо вносить извне, так как он содержится в природных рассолах. Предварительное обезвоживание от шести- до одноводного кристаллогидрата следует осуществлять в токе горячих газов, дальнейшее обезвоживание одноводного кристаллогидрата проводить в токе газов, в которых отношение  $HCl/(HCl + H_2O)$  100 % должно быть не менее 60-70 % при 240-400 °С. При этом можно получить малодегидрированный хлорид магния и добиться более полного использования HCl.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Обухов А. П., Михайлова М. Н. Система  $MgCl_2 + H_2O \rightleftharpoons MgO + 2HCl$  // Тр. ВАМИ. – 1935. – № 11-12. – С. 5-28.
2. Орехова А. И., Нуймин А. Д. Исследование фазового состава и электропроводности сплавов солей хлористый магний – хлористый натрий // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1978. – № 2. – С. 63-66.
3. Moldenhauer W. *Über die Einwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf auf Clormagnesium* // Z. anorgan. Chem. 1906. – V. 51. – S. 361-391.

УДК 546

### СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $BaCe_{1-x}In_xO_{3-x/2}$

ТОМИЛИНА А. В., КОЛЕСНИЧЕНКО Е. В., ЧУПАХИНА Т. И.  
ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

МАЦКЕВИЧ Н. И.

Институт неорганической химии СО РАН

Сложные оксиды церия со структурой перовскита являются перспективными керамическими материалами для применения в водородных датчиках, электрокаталитических реакторах для водородной сепарации, и также в качестве электролитов в топливных элементах, работающих на углеводородном топливе в области средних температур. Материалы на основе твердых растворов  $BaCe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$  являются типичными примерами протон-проводящих оксидов этого класса. Наивысшую проводимость среди твердых растворов замещения Ba–Ce(M)–O показывает  $BaCe_{0,9}Nd_{0,1}O_{3-\delta}$  ( $5.5 \times 10^{-1}$  S/cm при 1000 °С) [1]. Систематическое изучение оксидов со структурой, имеющих протонную проводимость, началось с 1980 г. [2]. Представляет интерес использование твердых растворов на основе  $BaCeO_3$  или других перовскитоподобных оксидов, например, таких как  $Ba_3(Ca_{1+x}Nb_{2-x})O_{9-\delta}$ . По этой причине фазы  $BaCeO_3$ , в которых часть атомов Ce замещается на атомы других металлов, являются перспективными материалами для применения в будущем.

Основываясь на том факте, что как  $BaCeO_3$ , так и  $Ba_2In_2O_5$  обладают рядом интересных физико-химических свойств, позволяющих рекомендовать их для использования в качестве протонных проводников, логично предположить, что твердые растворы на их основе могут также рассматриваться как перспективные материалы.

В настоящей работе приводятся данные по синтезу и исследованию твердых растворов  $BaCe_{1-x}In_xO_{3-\delta}$  ( $x = 0,1-0,8$ ).

Рассматривая систему  $\text{BaCeO}_3 - \text{BaInO}_{2,5}$ , следует отметить, что кристаллическая структура  $\text{BaCeO}_3$  представляет собой ромбически искаженный перовскит, рефлексы которого индицируются на основе одной из кристаллографических установок пространственной группы № 62, а другой крайний член ряда  $\text{BaInO}_{2,5}$  имеет структуру браунмиллерита. На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов с  $x=0,0$  (a),  $0,8$ (b) и  $0,9$ (c).

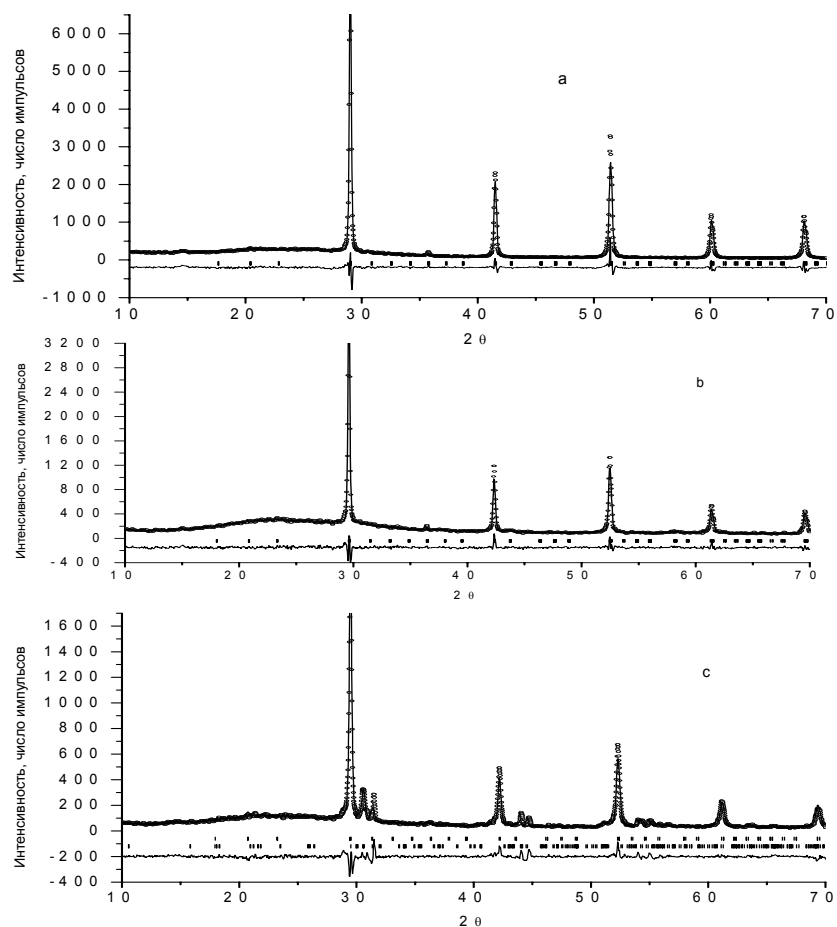


Рис. 1. Дифрактограммы образцов

На первых двух дифрактограммах наблюдается одинаковый набор рефлексов, что позволяет судить об устойчивости структуры перовскита даже при содержании индия вплоть до 80 ат. %. Дифрактограмма образца  $\text{BaCe}_{0,1}\text{In}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$  свидетельствует о наличии в нем примесной фазы.

В результате обработки дифрактограммы в программе *Fullprof 2006* (рис. 1, c) установлено, что примесная фаза имеет структуру браунмиллерита с параметрами элементарной ячейки, близкими к соответствующим величинам для  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ .

В качестве исходных для уточнения кристаллической структуры  $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0,1-0,8$ ) использовались характеристики классического перовскита  $\text{CaTiO}_3$ . В соответствии с этой моделью (пр. гр. *Pbnm*), в которой в ряде работ описывается церат бария и твердые растворы на его основе, ионы кислорода располагаются в двух позициях (O1, O2), а катионы Ce и In должны быть распределены статистически по октаэдрическим позициям. С учетом кислородной нестехиометрии необходимо было установить характер распределения кислородных вакансий по позициям O1, O2.

Анализ дифракционных данных всех образцов показал, что наименьший фактор схожести имеет место при условии локализации вакансий по позициям O1 (4 с).

Значения параметров элементарной ячейки и факторы схожести для всех образцов приведены в табл. 1.

Как было упомянуто выше, замещенные цераты щелочноземельных металлов являются перспективными материалами для топливных элементов, электрокаталитических реакторов и др.



Для успешного применения новых материалов необходимо знать такие важные характеристики, как стабильность и транспортные свойства.

Мы измерили энтальпию образования твердого раствора  $\text{BaCe}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{2,875}$ . Для исследования термодимических свойств был выбран метод калориметрии растворения.

Таблица 1

Параметры элементарных ячеек и индекс кислородной нестехиометрии твердых растворов  $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0,1-0,8$ )

$x$	$a$ , нм	$b$ , нм	$c$ , нм	$R_B$	$R_f$	$V$ , нм <sup>3</sup>	$\delta$
0,1	0,6194(1)	0,6219(1)	0,8751(2)	9,93	13,5	0,3371(1)	$\pm 0,01$
0,2	0,6188(1)	0,6174(2)	0,8731(1)	10,9	15,7	0,3336(1)	0,08
0,3	0,6159(1)	0,6152(1)	0,8702(1)	9,83	16,1	0,3297(1)	-
0,4	0,6138(2)	0,6139(2)	0,8672(1)	10,1	13,6	0,3267(1)	0,14
0,5	0,6104(1)	0,6110(1)	0,8639(1)	6,54	10,2	0,3223(1)	0,19
0,6	0,6083(1)	0,6065(1)	0,8599(2)	4,35	11,4	0,3188(1)	0,22
0,7	0,6050(1)	0,6072(1)	0,8558(2)	7,37	13,4	0,3144(1)	0,27
0,8	0,6039(1)	0,6049(1)	0,8543(1)	8,56	15,2	0,3120(1)	0,29

Калориметрический цикл был построен таким образом, что энтальпия образования  $\text{BaCe}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{2,875}$  определялись на основе измеренных нами величин и литературных данных [3]. В качестве растворителя был использован раствор 1 М НСl с добавлением 0,1 М Кl. Добавление Кl было связано с необходимостью восстановления  $\text{Ce}^{4+}$  до  $\text{Ce}^{3+}$ . Калориметрический цикл для определения энтальпии образования  $\text{BaCe}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{2,875}$  представлен в табл. 2. Энтальпии растворения  $\text{BaCe}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{2,875}$  и смеси  $\text{BaCl}_2 + 0,75\text{CeCl}_3 + 0,25\text{InCl}_3$  в 1 М НСl с добавлением 0,1 М Кl,  $\Delta_{\text{sol}}H^0(\text{BaCe}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{2,875}, 298,15 \text{ K}) = -324,15 \pm 2,33$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{sol}}H^0(\text{BaCl}_2 + 0,75\text{CeCl}_3 + 0,25\text{InCl}_3, 298,15 \text{ K}) = -132,52 \pm 0,59$  кДж/моль, рассчитаны как средние величины из шести калориметрических экспериментов. Погрешности вычислялись для 95 % доверительного интервала с использованием коэффициента Стьюдента.

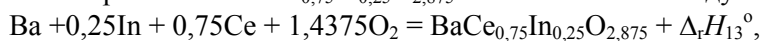
Таблица 2

Калориметрический цикл для определения стандартной энтальпии образования  $\text{BaCe}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{2,875}$  при 298,15 К

№ пп	Реакция	$\Delta_{\text{sol}}H_m^0/\text{kJ}$
1.	$\text{BaCe}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{2,875} (s) + (5,75 \text{ HCl} + 0,75 \text{ KI}) \text{ sol} = (\text{BaCl}_2 + 0,75\text{CeCl}_3 + 0,25\text{InCl}_3 + 0,75\text{KCl} + 0,375 \text{ I}_2 + 2,875 \text{ H}_2\text{O}) \text{ sol}$	$-324,15 \pm 2,33$
2.	$\text{BaCl}_2 (s) + 0,75\text{CeCl}_3(s) + 0,25\text{InCl}_3(s) = (2\text{BaCl}_2 + 0,75\text{CeCl}_3 + 0,25\text{InCl}_3) \text{ sol}$	$-132,52 \pm 0,59$
3.	$2,875\text{H}_2(g) + 1,4375\text{O}_2(g) = 2,875\text{H}_2\text{O}(\text{sol})$	$-821,79 \pm 0,13$
4.	$0,75 \text{ KI} (s) + (\text{solution } 1) = 0,75 \text{ KI}(\text{sol})$	$+15,63 \pm 0,27$
5.	$0,75\text{K}(s) + 0,375 \text{ I}_2 (s) = 0,75\text{KI}(\text{sol})$	$-246,87 \pm 0,11$
6.	$0,375\text{I}_2(s) + \text{solution } 1 = 0,375\text{I}_2(\text{sol})$	$+2,09 \pm 0,38$
7.	$0,75\text{KCl} (s) + \text{solution } 1 = 0,75\text{KCl} (\text{sol})$	$+13,51 \pm 0,04$
8.	$0,75\text{K}(s) + 0,375\text{Cl}_2(g) = 0,75\text{KCl}(s)$	$-327,34 \pm 0,10$
9.	$2,875\text{H}_2(g) + 2,875\text{Cl}_2(g) + \text{solution } 1 = 5,75\text{HCl}(\text{sol})$	$-945,07 \pm 0,06$
10.	$\text{Ba}(s) + \text{Cl}_2(g) = \text{BaCl}_2(s)$	$-855,15 \pm 1,73$
11.	$0,75\text{Ce}(s) + 0,375\text{Cl}_2(g) = 0,75\text{CeCl}_3(s)$	$-795,41 \pm 0,40$
12.	$10,25\text{In}(s) + 0,125\text{Cl}_2(g) = 0,25\text{InCl}_3(s)$	$-134,30 \pm 2,11$
13.	$\text{Ba} + 0,25\text{In} + 0,75\text{Ce} + 1,4375\text{O}_2 = \text{BaCe}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{2,875}$	$-1550,45 \pm 3,69$

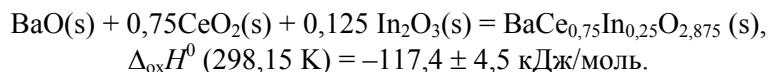
Здесь: *solution* 1 – это раствор 1 М НСl с добавлением 0,1 М Кl; *s* – твердое; *g* – газ;  $\Delta_{\text{sol}}H_m^0$  – мольная энтальпия растворения.

Для расчета энтальпии образования  $\text{BaCe}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{2,875}$  использовалось следующее уравнение:



где  $\Delta_r H_{13}^\circ = -\Delta_{\text{sol}} H_1^\circ + \Delta_{\text{sol}} H_2^\circ + \Delta_{\text{sol}} H_3^\circ - \Delta_{\text{sol}} H_4^\circ - \Delta_{\text{sol}} H_5^\circ + \Delta_{\text{sol}} H_6^\circ + \Delta_{\text{sol}} H_7^\circ + \Delta_{\text{sol}} H_8^\circ - \Delta_{\text{sol}} H_9^\circ + \Delta_{\text{sol}} H_{10}^\circ + \Delta_{\text{sol}} H_{11}^\circ + \Delta_{\text{sol}} H_{12}^\circ$ .

Экспериментальные данные были использованы также для того, чтобы изучить термодинамическую устойчивость исследуемых соединений по отношению к смесям того же номинального состава. Мы рассчитали энтальпии образования  $\text{BaCe}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{2,875}$  из бинарных оксидов



Для расчета были использованы полученные нами стандартная энтальпия образования церата бария, допированного индием, а также литературные данные для энтальпий образования  $\text{BaO}$  (-548,10 кДж/моль),  $\text{CeO}_2$  (-1090,35 кДж/моль),  $\text{In}_2\text{O}_3$  (-537,23 кДж/моль) [3].

На основании этих данных и энтропий всех соединений в вышеуказанных реакциях можно заключить, что образование  $\text{BaCe}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{2,875}$  из бинарных оксидов является термодинамически выгодным при комнатной температуре.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *K. D. Kreuer //Solid State Ionics. – 1997. – V. – 97. – P. – 1-15.*
2. *T. Takahashi, H. Iwahara //Rev. Chim. Miner. – 1980. – V. 17. – P. 243.*
3. *Gurvich L.V. Thermodynamical Properties of Individual Substances, V.1–4, Nauka, Moscow, 1982-1987.*

УДК 546.655-31:66.094.413:536.7

## ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ ХЛОРИРОВАНИЯ $\text{Ce}_2\text{O}_3$ РАЗЛИЧНЫМИ ХЛОРИРУЮЩИМИ АГЕНТАМИ

*ХАНИН Д. А.*

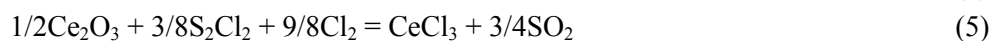
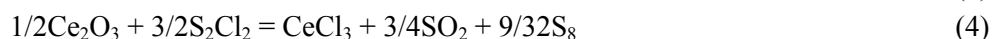
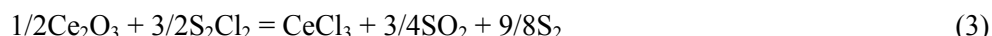
ГОУ ВПО Уральский государственный горный университет

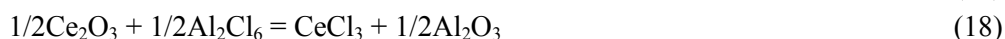
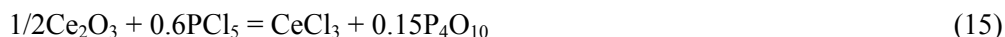
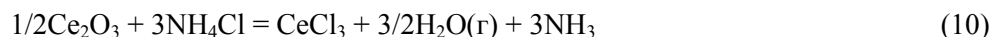
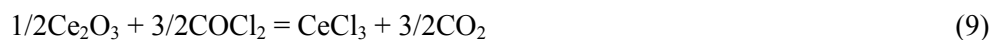
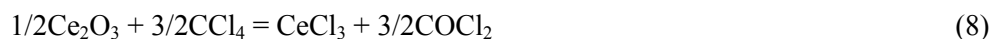
*ПОТАПОВ А. М.*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Оксиды редкоземельных металлов являются основным сырьем для получения хлоридов редкоземельных металлов. Оксиды сравнительно дешевы и доступны в виде препаратов высокой чистоты (99,9, 99,99 и выше). В отличие от других редкоземельных элементов наиболее распространенным оксидом церия является  $\text{CeO}_2$ , а не  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Тем не менее, оксид  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  также существует и может быть использован как прекурсор для получения  $\text{CeCl}_3$ .

Целью настоящей работы является изучение термодинамики реакций хлорирования  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  различными хлорирующими агентами. Изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) при протекании таких реакций вполне разумно принять за меру хлорирующей способности соответствующего реагента. Было рассчитано изменение энергии Гиббса при протекании следующих реакций:

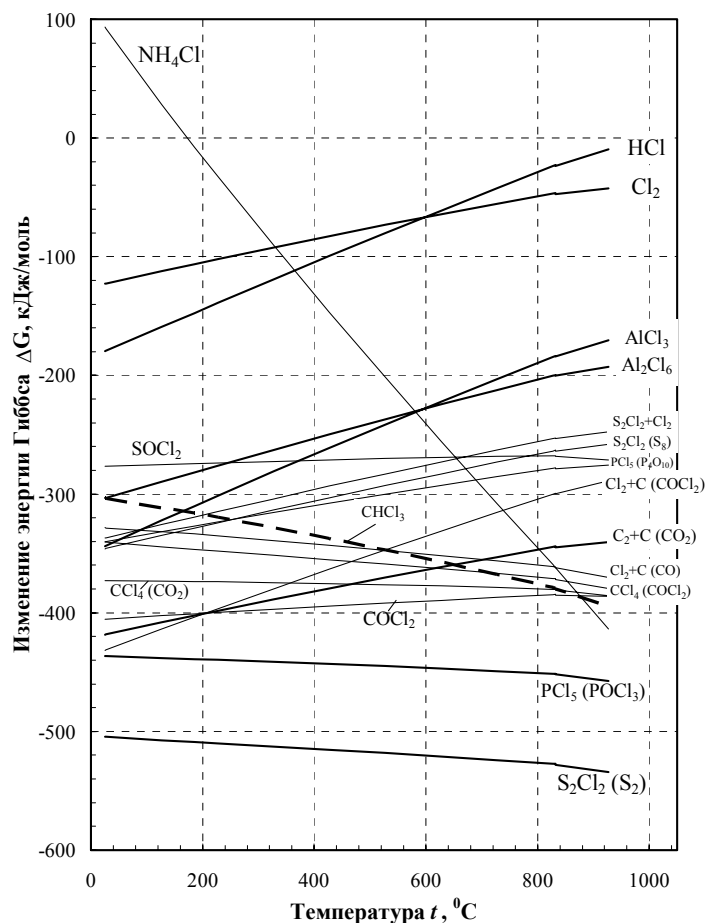




Реакции записаны с дробными коэффициентами так, чтобы результаты расчета  $\Delta G$  относились к одному моль  $\text{CeCl}_3$ . Таким образом была обеспечена сравнимость результатов.

Выбор хлорирующих агентов основывался на данных [1-3]. Термодинамические данные, использованные для расчетов, были взяты из справочника [4].

Для всех реакций были вычислены изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в интервале температур 25-900 °С. Результаты вычисления изменения энергии Гиббса показаны на рисунке.



Изменение энергии Гиббса при протекании реакций (1)-(19). Около линий указан хлорирующий агент, а в скобках – один из продуктов реакции. Линии разной толщины, пунктир использованы только для облегчения восприятия рисунка и не несут иного смысла

Как видно из уравнений, многие реакции могут протекать различным образом с образованием различных продуктов. Это реакции (3)-(4), (7)-(8), (12)-(14), (15)-(16), (17)-(18). Например, при использовании хлористой серы ( $S_2Cl_2$ ) среди продуктов могут быть  $S_2$ ,  $S_4$ ,  $S_6$ ,  $S_8$  в зависимости от условий протекания реакции (температура, градиент температуры, возможные катализаторы и др.). В небольших количествах могут также присутствовать молекулы серы с нечетным числом атомов ( $S_3$ ,  $S_5$  и др.) [5]. Реакции (3) и (4), являются фактически границами диапазона, в котором протекают все остальные реакции хлорирования оксида церия (III) с помощью  $S_2Cl_2$ .

При повышенных температурах ряд реакций, возможно, протекает не совсем так, как показано на рисунке, из-за термической нестойкости многих хлорирующих агентов. Например,  $\Delta G$  реакции (10) быстро сдвигается в отрицательную сторону при повышении температуры. Однако нашатырь ( $NH_4Cl$ ) термически неустоек и разлагается при нагревании:



Получающийся аммиак обладает только восстановительными свойствами, так как азот в нем имеет самую низкую степень окисления (-3) [6]. Поскольку хлорирующее действие хлористого водорода само по себе невелико (реакция (2)), следует предположить, что, по-видимому, в момент разложения образуются какие-то активные частицы, которые и обеспечивают большее хлорирующее действие  $NH_4Cl$  по сравнению с  $HCl$ .

Согласно [3], тетрахлорид углерода термодинамически неустойчив выше  $450^\circ C$ , однако, как следует из данных [2], можно подобрать условия, при которых его разложение, по крайней мере до  $700^\circ C$ , практически незаметно.

Реакции (15), (16), по-видимому, никем еще экспериментально не изучались. Известно [5], что пентахлорид фосфора выше  $300^\circ C$  разлагается на хлор и трихлорид:



Следовательно, выше этой температуры происходит смена хлорирующего агента с  $PCl_5$  на  $PCl_3$ . Однако не исключено, что разложение  $PCl_5$  сопровождается образованием активных короткоживущих частиц, например, атомарного хлора.

Не вполне ясен процесс взаимодействия  $Ce_2O_3$  с хлороформом (реакция (19)). Согласно [7], реакция (19) скорее является одной из наиболее вероятных параллельно протекающих реакций.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Термодинамические характеристики реакций хлорирования оксидов р.з.м. I. Метод расчета. Исходные данные. Лаптев Д. М., Горюшкин В. Ф., Пошевнева А. И. и др. / Сибметинститут. – Новокузнецк, 1983. – 12с. – Библ. 14 назв. – Деп. ОНИИТЭХим, Черкассы. – № 488хп – Д83.
2. Лаптев Д. М. Физико-химические свойства хлоридов лантаноидов и их взаимодействие в системах  $LnCl_3 - LnCl_2$ : дисс. на соиск. ... докт. хим. наук. – Новокузнецк, 1996. 394 с.
3. Потапов А. М. Транспортные свойства расплавленных хлоридов лантанидов и их бинарных смесей с хлоридами щелочных металлов: дисс. на соиск. ... докт. хим. наук, Екатеринбург, 2010. 467 с.
4. Binnewies M., Mike E. Thermochemical data of elements and compounds. Weinheim. Wiley-VCH Verlag GmbH. 2002. 928 p
5. Реми Г. Курс неорганической химии. Пер. с нем. под ред. А. В.Новоселовой. Т. 1. М.: Изд-во иностр. лит-ры. – 1963. – 920 с.
6. Глинка Н. Л. Общая химия. Изд. 28-е. – М.: Интеграл-пресс, 2000. – 728 с.
7. Ивашенцев Я. И., Гольцова Т. Ф., Безгрешная Н. П. Хлорирование двуокиси тория парами трихлорметана. ЖПХ (1975) 48. – № 11. – С. 2543-2544.

## ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ ХЛОРИРОВАНИЯ $\text{CeO}_2$ РАЗЛИЧНЫМИ ХЛОРИРУЮЩИМИ АГЕНТАМИ

АБАКУМОВА О. Е.

ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

ПОТАПОВ А. М.

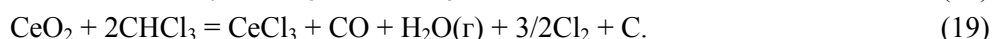
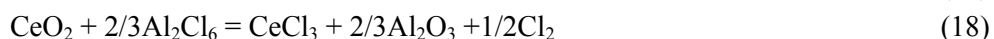
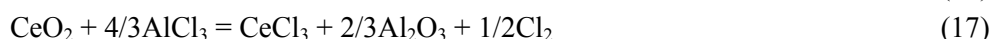
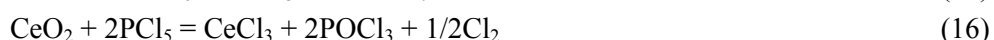
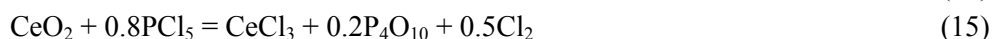
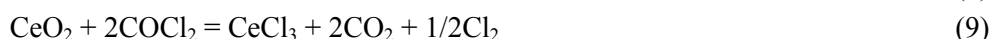
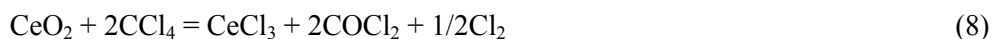
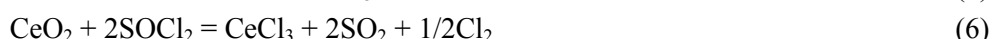
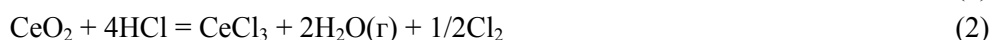
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

До сих пор многие ученые, изучающие свойства трихлоридов лантанидов ( $\text{LnCl}_3$ ), предпочитают синтезировать их самостоятельно, чтобы быть уверенными в качестве используемых солей. Наиболее удобным прекурсором для получения безводных  $\text{LnCl}_3$  являются оксиды лантанидов. Достаточно чистые оксиды всех лантанидов имеются в свободной продаже, а для их обезвоживания достаточно простого прокаливания.

К настоящему времени термодинамика реакций хлорирования оксидов трехвалентных лантанидов ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) изучена довольно хорошо [1-4]. Однако три из 15 лантанидов (считая лантан) образуют оксиды, не типичные для остальных редких земель. Для церия это  $\text{CeO}_2$ , для празеодима –  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  и для тербия –  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ . Оксиды вида  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  для них также известны, но для их получения нужны специальные условия и, соответственно, такие оксиды труднодоступны и дороги.

Целью настоящей работы является термодинамический анализ реакций хлорирования диоксида церия различными хлорирующими агентами. Чтобы получить результаты, сопоставимые с результатами по хлорированию  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  [3], был использован тот же список хлорирующих агентов, что и в [4], расширенный согласно [5].

Был произведен термодинамический анализ следующих реакций хлорирования:



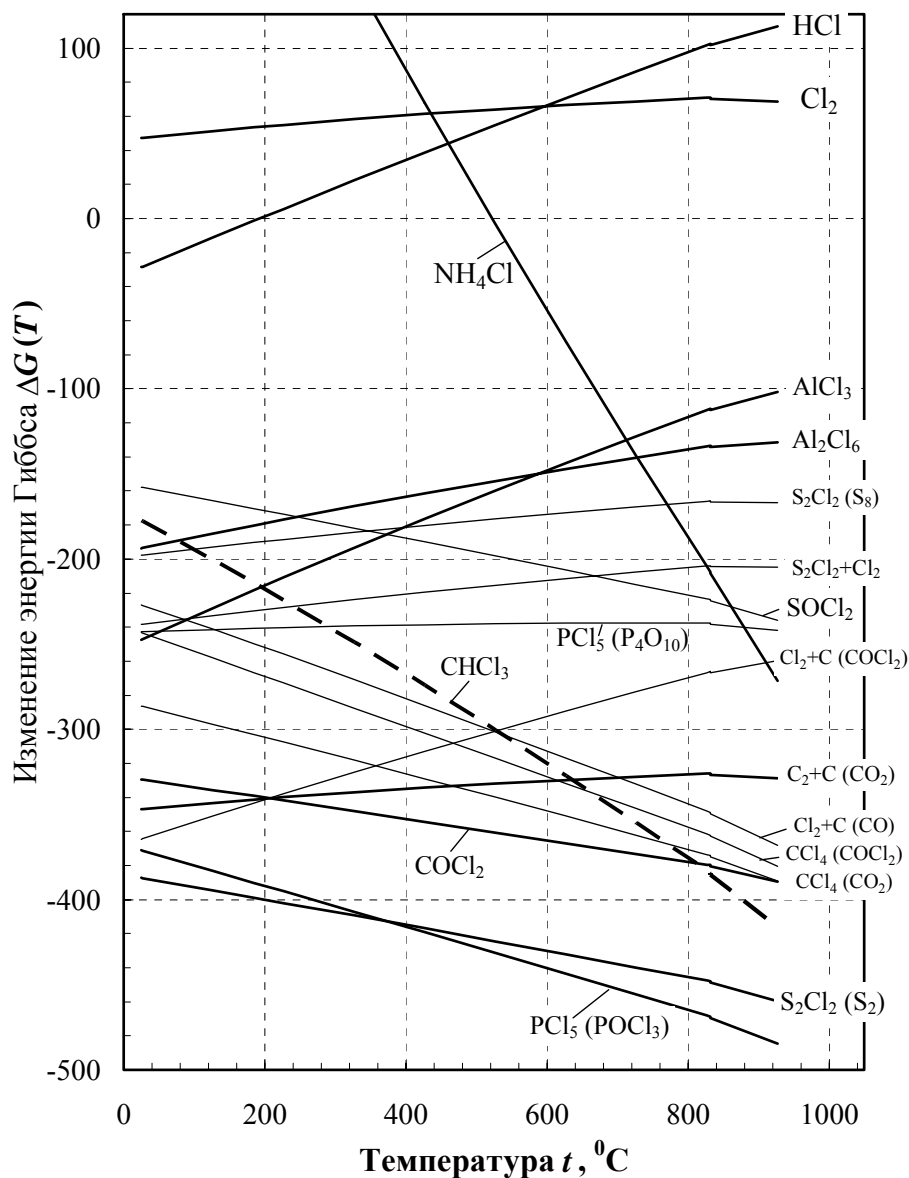
При записи реакций использованы дробные коэффициенты для того, чтобы коэффициент перед  $\text{CeCl}_3$  оказался равным единице. В этом случае изменение энергии Гиббса всех реакций отнесено к 1 моль хлорида церия, т. е. результаты сопоставимы.

В отличие от большинства реакций хлорирования полуторного оксида  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  [3], которые являются реакциями ионного обмена, все реакции (1)-(19) являются окислительно-

восстановительными. Окислителем во всех случаях выступает  $\text{Ce(IV)}$ . Восстановитель в большинстве случаев ион  $\text{Cl}^-$ , в некоторых случаях сера (реакции 3-5) или углерод (реакции 12-14). В уравнении (1) восстановителем формально записан кислород, но, как показывают вычисления, эта реакция термодинамически невозможна.

Как видно из уравнений, многие реакции могут протекать различным образом с образованием различных продуктов. Это реакции (3)-(4), (7)-(8), (12)-(14), (15)-(16), (17)-(18). Наиболее неопределенным является уравнение (19). Нам не удалось найти определенных данных о том, как протекает эта реакция и какие образуются продукты. При записи уравнения (1) мы ориентировались на данные работы [6].

Для всех реакций были вычислены изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в интервале температур 25-900 °С. Для вычислений использованы термодинамические данные [7]. Результаты вычисления изменения энергии Гиббса показаны на рисунке.



Изменение энергии Гиббса при протекании реакций (1)-(19). Около линий указан хлорирующий агент, а в скобках – один из продуктов реакции. Линии разной толщины, пунктир использованы только для облегчения восприятия рисунка и не несут иного смысла

Сравнение наших данных по хлорированию  $\text{CeO}_2$  с данными по хлорированию  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  [3] показывает, что в случае диоксида церия  $\Delta G$  реакций сильно ( $\sim 100$  кДж/моль) смещено в положительную сторону и, следовательно, его хлорирование будет протекать значительно труднее. С этим действительно столкнулись в работе [4]. Даже пятикратное хлорирование по реакции (8) с промежуточным перетиранием давало  $\text{CeCl}_3$ , содержащий  $\sim 1$  вес. % нерастворимых примесей.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Термодинамические характеристики реакций хлорирования оксидов р.з.м. I. Метод расчета. Исходные данные. Лаптев Д.М., Горюшкин В. Ф., Пошевнева А. И. и др. /Сибметинститут. – Новокузнецк, 1983. – 12с. – Библ. 14 назв. – Деп. ОНИИТЭХим, Черкассы. – № 488хп – Д83.
2. Термодинамические характеристики реакций хлорирования оксидов р.з.м. II. Триоксид диалтанта. Лаптев Д. М., Киселева Т. В., Пошевнева А. И. и др. / Сибметинститут. – Новокузнецк, 1983. – 21с. – Библ. 1 назв. – Деп. ОНИИТЭХим, Черкассы. – № 271хп – Д84.
3. Термодинамические характеристики хлорирования оксидов р. з. м. III. Триоксид дицерия. Лаптев Д. М., Пошевнева А. И., Киселева Т. В. и др. / Сибметинститут. – Новокузнецк, 1983. – 20с. – Библ. 1 назв. – Деп. ОНИИТЭХим, Черкассы. – № 277хп – Д 84.
4. Лаптев Д. М. Физико-химических свойства хлоридов лантаноидов и их взаимодействие в системах  $\text{LnCl}_3 - \text{LnCl}_2$ : дисс. на соиск. ... докт. хим. наук. – Новокузнецк, 1996. 394 с.
5. Потапов А. М. Транспортные свойства расплавленных хлоридов лантанидов и их бинарных смесей с хлоридами щелочных металлов: дисс. на соиск. ... докт. хим. наук. – Екатеринбург, 2010. 467 с.
6. Ивашенцев Я. И., Гольцова Т. Ф., Безгрешная Н. П. Хлорирование двуокиси тория парами трихлорметана. ЖПХ (1975) 48 № 11, с. 2543-2544.
7. Binnewies M., Mike E. *Thermochemical data of elements and compounds*. Weinheim. Wiley-VCH Verlag GmbH. 2002. 928 p.

УДК 546.657'131 - 143.03/04

### ОТКЛОНЕНИЕ ОТ АДДИТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ $\text{MCl} - \text{NdCl}_3$ (M – ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ)

ГОЛОМОНЗИНА А. Н., ЗВОРЫГИНА А. А.

ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

ПОТАПОВ А. М.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Хорошо известно, что различные физико-химические свойства бинарных расплавов изменяются не аддитивно. Для примера на рис. 1 приведена молярная электропроводность расплавленных смесей  $\text{MCl} - \text{NdCl}_3$ . Во всех случаях электропроводности смесей явно меньше, чем аддитивные величины, вычисленные из электропроводностей индивидуальных  $\text{MCl}$  и  $\text{NdCl}_3$ . В явном виде отклонения показаны на рис. 2.

Отклонения имеют наименьшую величину в системах  $\text{LiCl} - \text{NdCl}_3$  и  $\text{NaCl} - \text{NdCl}_3$  ( $\sim -12\%$ ) и достигают максимального значения в системе  $\text{CsCl} - \text{NdCl}_3$  ( $\sim -40\%$ ) [1, 2]. Величины мольного объема этих же смесей имеют гораздо меньшие отклонения от аддитивности. Их максимальные значения изменяются от  $\sim 1\%$  в системе  $\text{LiCl} - \text{NdCl}_3$  до  $\sim 4\%$  в системе  $\text{CsCl} - \text{NdCl}_3$  [3]. В целом для смесей хлоридов щелочных и редкоземельных металлов выполняется соотношение:

$$\delta_{\text{LiCl}} < \delta_{\text{NaCl}} < \delta_{\text{KCl}} < \delta_{\text{RbCl}} < \delta_{\text{CsCl}}. \quad (1)$$

Эти неравенства отражают особенности комплексообразования в расплавах. Чем больше разница в ионных потенциалах катионов  $\text{M}^+$  и  $\text{Ln}^{3+}$ , тем более прочные комплексы образуются в расплавах и тем больше отклонения свойств этих расплавов от аддитивности. (Ионный потенциал – отношение заряда катиона к его радиусу).

На рис. 3 сопоставлены максимальные относительные отклонения ряда молярных величин от их аддитивных значений в расплавленной системе  $\text{MCl} - \text{NdCl}_3$ .

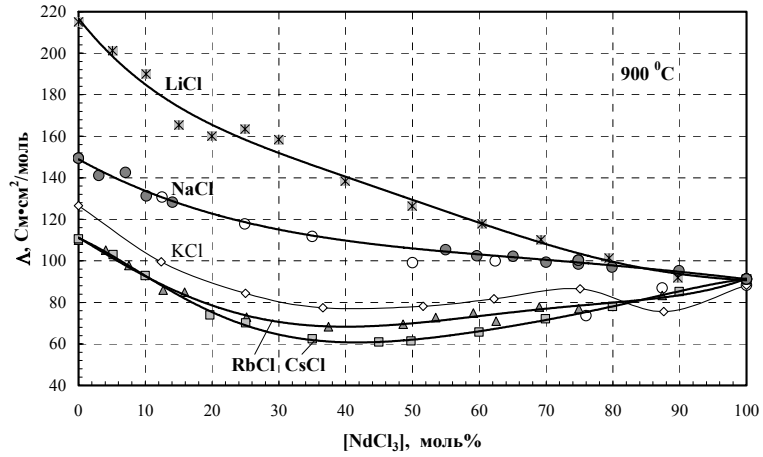


Рис. 1. Молярная электропроводность расплавленных смесей  $\text{MCl} - \text{NdCl}_3$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ). Все закрашенные символы соответствуют данным [1], а открытые символы – данным [2]

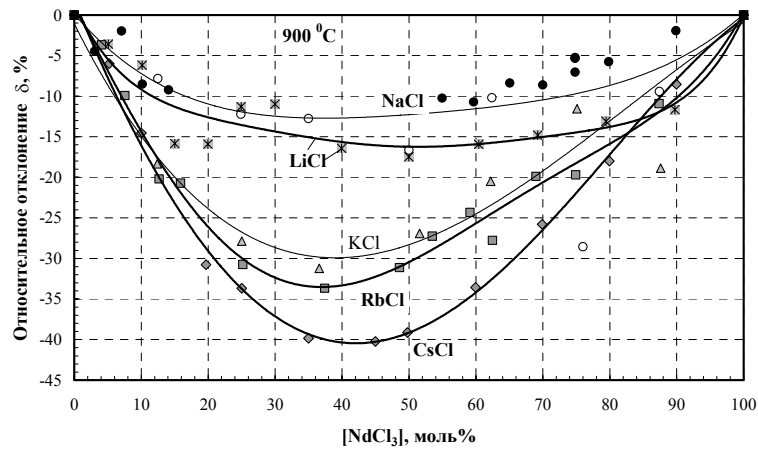


Рис. 2. Относительные отклонения молярной электропроводности расплавленных смесей  $\text{MCl} - \text{NdCl}_3$  от аддитивных значений. Все закрашенные символы соответствуют данным [1], а открытые символы – данным [2]

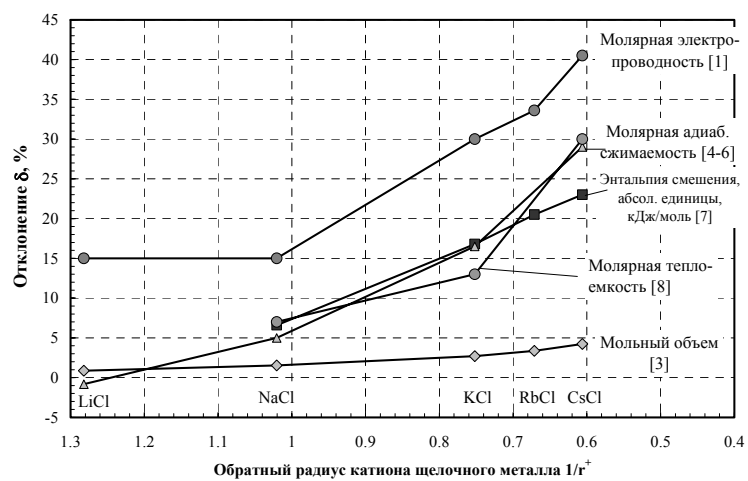


Рис. 3. Максимальные относительные отклонения некоторых молярных величин от их аддитивных значений в расплавленной системе  $\text{MCl} - \text{NdCl}_3$ . Для удобства сопоставления все отклонения взяты по модулю



Некоторым исключением в этом ряду является энтальпия смешения. Не совсем ясно, как можно ее представить в относительных процентах, если ее абсолютные значения как раз и являются характеристикой отклонения от аддитивности. На рис. 3 приведены абсолютные значения энтальпий смешения MCl и NdCl<sub>3</sub>.

Как видно из рис. 3, можно установить приближенные соотношения между максимальными относительными отклонениями различных величин. Например, для систем NaCl - NdCl<sub>3</sub>, KCl - NdCl<sub>3</sub> и RbCl - NdCl<sub>3</sub> выполняется приближенное равенство:

$$\delta\lambda_M \approx \delta\beta_M \approx \Delta H_{mix} \quad (2)$$

а для системы CsCl - NdCl<sub>3</sub>:

$$\delta\lambda_M \approx \delta\beta_M \approx 1.3 \cdot \Delta H_{mix}, \quad (3)$$

где  $\delta\lambda_M$  – относительные отклонения молярной теплопроводности от аддитивных значений, %;  $\delta\beta_M$  – относительные отклонения молярной адиабатической сжимаемости от аддитивных значений, %;  $\Delta H_{mix}$  – молярные энтальпии смешения, кДж/моль.

Молярная теплопроводность и молярная адиабатическая сжимаемость были вычислены как произведение соответствующих удельных величин на молярные объемы:

$$\lambda_M = \lambda \cdot V_m \text{ [9]} \text{ и } \beta_M = \beta \cdot V_m. \quad [10].$$

На настоящее время свойства расплавленных смесей MCl - LnCl<sub>3</sub> (Ln – лантаниды) изучены крайне неравномерно. Наиболее изученным свойством является электропроводность, а среди элементов больше данных имеется по La, Pr и Nd. Соотношения аналогичные (1)-(3) могут быть использованы для оценочных расчетов свойств бинарных смесей, для которых известны свойства только индивидуальных компонентов. Например, в техническом отношении одним из самых трудных свойств для экспериментального определения является теплопроводность. По мере накопления данных по теплопроводности индивидуальных LnCl<sub>3</sub> соотношения, подобные (1)-(3), дадут возможность оценить теплопроводность бинарных смесей исходя из других свойств этих же смесей.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Potapov A. M., Rycerz L., Gaune-Escard M. *Electrical conductivity of the melts, containing rare earth halides*. I. MCl - NdCl<sub>3</sub> (Li, Na, K, Rb, Cs) // *Z.Naturforsch.* (2007) **62A** N 7/8, S. 431-440.
2. Mochinaga J., Iwadate Y., Igarashi K. *Electrical conductivity of molten NdCl<sub>3</sub>-KCl, NdCl<sub>3</sub>-NaCl, and NdCl<sub>3</sub>-CaCl<sub>2</sub> solutions* // *J. Electrochem. Soc.* 1991. V. 138. N 12. P. 3588 - 3592.
3. Потапов А. М. Приближенная оценка плотности расплавленных смесей хлоридов редкоземельных элементов с хлоридами щелочных металлов // *Расплавы*. – 2001. – № 5. – С. 25-32.
4. Минченко В. И., Хохлов В. А., Докутович В. Н. Скорость ультразвука и адиабатическая сжимаемость в бинарных расплавах NdCl<sub>3</sub> - MCl (M=Cs, Li) // *Расплавы* (2009) № 6. – С. 36-41.
5. Минченко В. И., Хохлов В. А., Коновалов А. Ю. Скорость ультразвука в бинарных расплавах NdCl<sub>3</sub>-NaCl и их адиабатическая сжимаемость // *Расплавы* (2007) № 6. – С. 41-44.
6. Минченко В. И., Корзун И. В., Хохлов В. А., Докутович В. Н. Скорость ультразвука в расплавленных смесях NdCl<sub>3</sub>-KCl // *Расплавы* (2009) № 2. – С. 46-50.
7. Gaune-Escard M., Bogacz A., Rycerz L., Szczepaniak W. *Calorimetric investigation of NdCl<sub>3</sub> - MCl liquid mixtures (where M is Na, K, Rb, Cs)* // *Thermochim. Acta* (1994) **236** pp. 67-80.
8. Докутович В. Н., Филатов Е. С., Хохлов В. А., Минченко В. И. Теплопроводность расплавов NdCl<sub>3</sub>-MCl (M = Na, K, Cs) // *Расплавы* (2010) № 2. – С. 7-12.
9. Потапов А. М. Транспортные свойства расплавленных хлоридов лантанидов и их бинарных смесей с хлоридами щелочных металлов: дисс. на соиск. ... докт. хим. наук. – Екатеринбург, 2010. – 467 с.
10. Червинский Ю. Ф., Распопин С. П., Стрелов В. А. Молярная адиабатическая сжимаемость расплавленных солей. Ионные расплавы и тв. электролиты. Вып. 1. – Киев: Наукова думка, 1986. – С. 18-21.

**ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА РОСТ КРИСТАЛЛОВ***ВОЛКОВ А. П.*

ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

*ПОТАПОВ А. М.*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

На скорость роста и на форму кристаллов, выращиваемых из растворов, влияет целый ряд факторов [1-3].

**Растворитель.** Было проведено несколько параллельных опытов по выращиванию кристаллов из воды и спирта. В воде кристаллы росли медленнее, чем в спирте. Кристаллы NaI, выросшие в спирте, оказались значительно более вытянутыми, чем те же кристаллы, выросшие из водного раствора. Плотность спирта ( $0.79 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>) меньше, чем у воды ( $1,0 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>), кроме того спирт быстрее, чем вода улетучивается из открытых емкостей. Скорее всего, именно большей летучестью растворителя объясняется ускоренный рост кристаллов в спиртовых растворах.

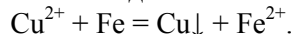
**Концентрация растворенного вещества.** Из ненасыщенных растворов кристаллизация не происходит. Но и сильно пересыщенные метастабильные растворы не годятся для получения крупных кристаллов правильной формы. Из пересыщенных растворов выпадает порошкообразный осадок. Оптимальное небольшое пересыщение практически наиболее удобно создавать за счет естественного испарения растворителя из насыщенного раствора. Процесс обычно сильно растянут во времени, и требует решения двух противоположных задач: с одной стороны, обеспечения свободного испарения с поверхности раствора, а с другой – защиты от пыли, чтобы не создавать новых центров кристаллизации. Другим способом является медленное охлаждение горячего раствора. Однако реализация такого способа без автоматического терморегулятора, «вручную» вряд ли возможна.

**Влажность воздуха** существенно ускоряет или замедляет испарение растворителя, тем самым влияя на скорость роста кристаллов в растворе.

**Температура.** Повышение температуры, с одной стороны, усиливает испарение растворителя, а с другой – ускоряет рост кристаллов, как и любого химического процесса. При этом качество кристаллов ухудшается. Снижение температуры замедляет рост кристаллов, повышает их совершенство. Кроме того, охлаждение, понижая растворимость, создает движущую силу кристаллизации.

**Природа самого кристалла.** Многие вещества имеют свои особенности выращивания. Например, растворимость галита (NaCl) почти не зависит от температуры (при 0 °С – 35.6, а при 100 °С – 39.3 вес. %). Поэтому метод охлаждения раствора для него малоприменим. Другой пример. На первый взгляд, кажется, что невозможно вырастить из водного раствора кристаллы нерастворимых веществ. Однако в ряде случаев это затруднение можно обойти. Например, CaCO<sub>3</sub> практически нерастворим в нейтральных растворах. Однако он хорошо растворяется в кислых растворах (с образованием Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Медленно увеличивая *pH* раствора можно вырастить кристаллы карбоната кальция.

Кристаллы металлической меди были выращены двумя способами: химическим и электролитическим. Химический способ осуществлялся в пробирке, в которой на дне помещался медный купорос, который сверху заливался средой-посредником – насыщенным раствором NaCl. На поверхности помещались железные болты. Ионы меди восстанавливались по реакции:



Среда-посредник кинетически затрудняла реакцию, что способствовало росту меньшего числа более крупных кристаллов.

Электрохимический способ – это осаждение меди на катоде при электролизе раствора. Здесь существенное влияние имеет плотность тока. При низких плотностях тока удается получить более качественные кристаллы. При высоких плотностях тока начинают расти дендриты.

Ниже приведены фотографии ряда выращенных нами кристаллов (рис. 1-5).

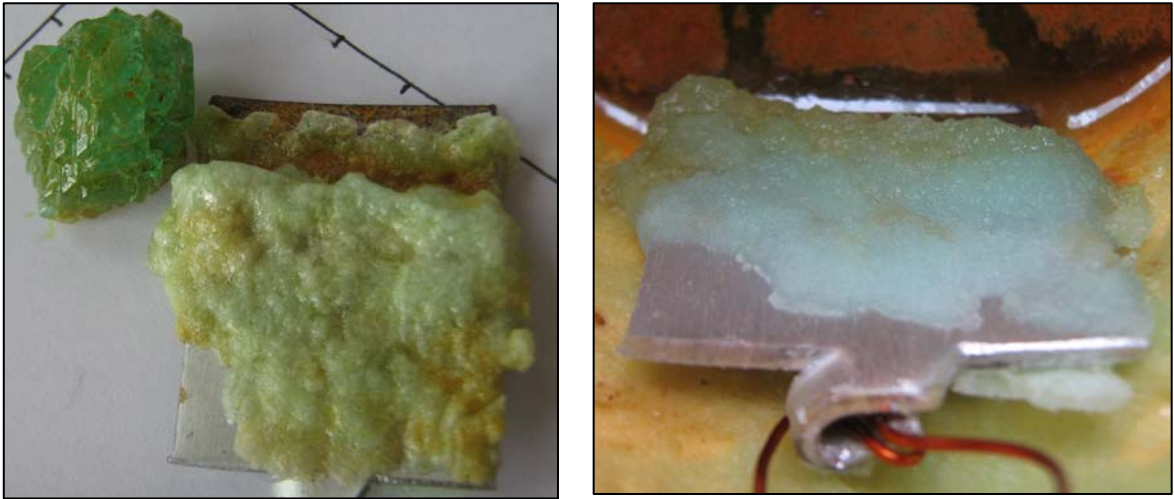


Рис. 1. Сульфат железа в двух формах: кристалл в растворе и осадок на пластине, находившейся над раствором



Рис. 2. Рост кристаллов NaCl под микроскопом:

Фото сделаны с интервалом в 15 секунд. Видно, как неровные кристаллы восстанавливают неровные грани. Мелкие кристаллы более округлены, а более крупные приобретают более правильную форму. Это является результатом так называемой изотермической перегонки. Крупные кристаллы растут, в том числе, за счет растворения более мелких



Рис. 3. Слева – обычные кристаллы аммиачной селитры, справа – кристаллы, выращенные в добавочном магнитном поле (постоянный магнит)

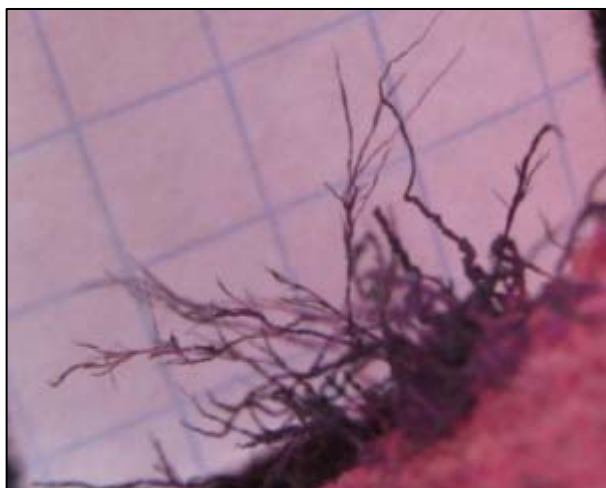


Рис. 4. Слева – перманганат калия, выращенный над раствором, справа – сульфат алюминия

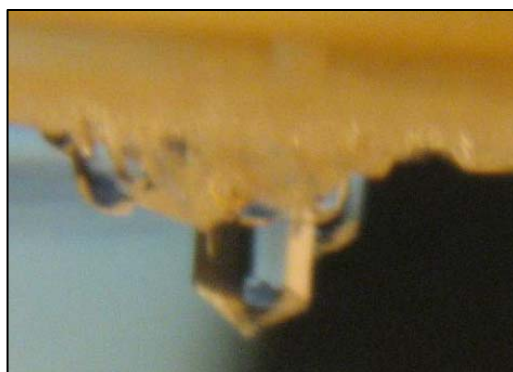


Рис. 5. Слева – медь самородная, выращенная с помощью электролиза при высоких плотностях тока, справа – монокристалл кристалл арканита ( $K_2SO_4$ ), выращенный при низких температурах (в холодильнике) в течение месяца

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. – М.: Гос. изд-во техн.-теор. лит-ры. 1953. – 412 с.
2. Козлова О. Г. Рост кристаллов. – М.: МГУ, 1967. – 240 с.
3. Розин К. М. Рост кристаллов. Лабораторный практикум. – М.: МИСиС, 1972. – 130 с.