

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ ЭРБИЯ(III) В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Мальцева Ю.С. *, Полуэктова И.А. *, Волкович В.А.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: irinkapoluektova@yandex.ru

Juliya10Lenx@mail.ru

ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA OF ERBIUM(III) IONS IN ALKALI CHLORIDE MELTS

Maltseva Yu.S. *, Poluektova I.A. *, Volkovich V.A.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Electronic absorption spectra of Er(III) ions were recorded in the melts based on individual alkali chlorides and their mixtures: LiCl, NaCl, KCl, CsCl, binary LiCl–KCl and NaCl–CsCl eutectics, ternary LiCl–KCl–CsCl eutectic and NaCl–KCl equimolar mixture. The spectra were measured between 350 and 850 °C. The effect of temperature and alkali cations forming the second coordination sphere on the spectra and erbium speciation is discussed.

Расплавы на основе хлоридов щелочных металлов могут быть использованы в качестве рабочих сред для электролитического получения и рафинирования редкоземельных металлов. Для разработки оптимального технологического процесса необходима детальная информация о физико-химических свойствах расплавов и ионно-координационном состоянии РЗМ в электролите. Работа посвящена изучению электронных спектров поглощения (ЭСП) хлоридных расплавов, содержащих ионы эрбия и рассмотрению влияния температуры и катионного состава соли-растворителя на ЭСП.

Измерения проводили в интервале 200–1100 нм при температурах от 350 до 850 °C (нижняя температурная граница зависела от температуры плавления хлоридного электролита). В качестве солей растворителей были использованы индивидуальные хлориды щелочных металлов (LiCl, NaCl, KCl, CsCl) и двойные или тройные смеси, соответствующие эвтектическим или легкоплавким композициям (LiCl–KCl, NaCl–KCl, NaCl–CsCl, LiCl–KCl–CsCl).

Содержание эрбия в расплаве определяли по результатам химического анализа проб электролитов, отобранных после регистрации ЭСП. С использованием литературных данных о температурных зависимостях плотности хлоридных расплавов рассчитывали молярную концентрацию эрбия и значения коэффициентов экстинкции.

Эрбий(III) имеет $4f^{11}$ -электронную конфигурацию, основное электронное состояние $^4I_{15/2}$. В видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра удаётся разрешить до 12 полос поглощения. Наиболее интенсивными являются по-

лосы, соответствующие сверхчувствительным переходам ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ (около 380 нм) и ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ (около 520 нм). Профили спектральных кривых соответствуют ожидаемым для шестикоординированных комплексных ионов ErCl_6^{3-} .

На рис. 1 в качестве примера показано влияние температуры на ЭСП ионов эрбия(III) в области сверхчувствительного перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ в расплавах на основе эвтектических смесей LiCl-KCl-CsCl и NaCl-CsCl . Видно, что интенсивность полосы поглощения возрастает с температурой. Наиболее значительное увеличение интенсивности происходит при 350–450 °С. При высоких температурах (750–850 °С) коэффициенты экстинкции остаются практически неизменными.

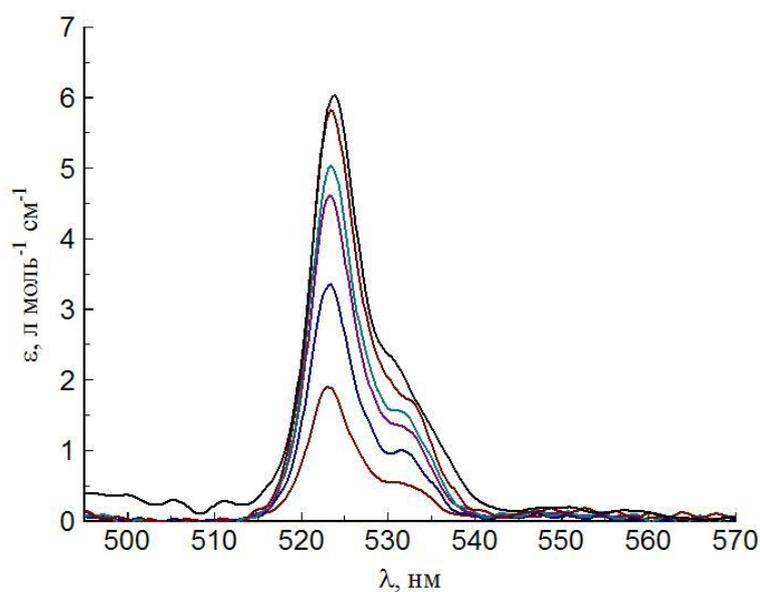


Рис. 1. Влияние температуры на ЭСП ионов Er(III) в расплаве LiCl-KCl-CsCl . T (°С, снизу вверх): 650, 450, 550, 650, 750 и 850.