

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ ПРАЗЕОДИМА В РАСПЛАВАХ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ ФТОРИДОВ ЛИТИЯ И БЕРИЛЛИЯ (LiF-BeF₂)

Якушев Ю.А.¹, Смирнова В.В.¹, Волкович В. А.¹

¹) Уральский федеральный университет, физико-технологический институт 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 21
E-mail: togulruzka@gmail.com

ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA OF PRASEODYMIUM IONS IN MOLTEN EUTECTIC MIXTURE OF LITHIUM AND BERILLIUM FLUORIDES (LiF-BeF₂)

Iakushev Y.A.¹, Smirnova V.V.¹, Volkovich V.A.¹

¹) Ural Federal University, Institute of Physics and Technology 620002, Yekaterinburg, st. Mira, 21

Electronic absorption spectra of solutions of praseodymium fluoride in molten LiF–BeF₂ binary eutectic were recorded at 600–700 °C and PrF₃ concentrations to 17 wt.%. Analysis of the spectra indicated that praseodymium formed six-coordinated octahedral complex ions PrF₆³⁻.

Исследование поведения РЗЭ в расплавах типа LiF–BeF₂ представляет интерес в связи с разработкой технологий жидкосолевых ядерных реакторов на основе фторидных расплавов, необходимостью и возможностью извлечения РЗЭ из отработанного ядерного топлива. Целью данной работы являлось исследование координационных свойств празеодима в расплаве LiF–BeF₂.

Исследование координационных свойств Pr(III) проводили с помощью анализа электронных спектров поглощения (ЭСП), использование которых для изучения координационных характеристик неодима в хлоридных и фторидных [1] средах доказало свою перспективность

Регистрация спектров была осуществлена методом отражательно-абсорбционной спектроскопии, контейнером для расплава служил платиновый тигель. В качестве фона при съёмке использовали расплав чистой соли-растворителя. ЭСП расплавов LiF–BeF₂–PrF₃ регистрировали при температурах 600, 650 и 700 °C при концентрациях фторида празеодима 8,5, 13,5 и 16,5 мас. %.

Анализ полученных спектров показал следующее. Характер спектров фторидных расплавов близка к ЭСП, зарегистрированным для хлоридных систем [2]. Высока вероятность того, что в расплаве празеодим присутствует в виде шестикоординированного (октаэдрического) комплекса PrF₆³⁻. Вместе с тем, при сравнении ЭСП хлоридных и фторидных систем явно заметна разница между относительной интенсивностью пиков, соответствующих ³H₄→¹D₂ и ³H₄→¹I₆ электронным переходам, относительно полос поглощения остальных переходов: во фторидных средах пики значительно интенсивнее.

Увеличение концентрации PrF_3 ведет к увеличению относительной интенсивности пиков в области 580–600 нм ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{I}_6$) что свидетельствует об уменьшении расстояния между металлом и лигандом (параметр $R_{\text{Pr-F}}$). В то же время детали структуры спектров при повышении концентрации фторида празеодима сглаживаются и исчезают, что может свидетельствовать об уменьшении относительного содержания доли комплекса PrF_6^{3-} в расплаве.

Увеличение температуры приводит к незначительному уменьшению относительной интенсивности пиков, соответствующих сверхчувствительным переходам, что можно интерпретировать как следствие искажения октаэдрической структуры комплексного иона празеодима из-за увеличения значения параметра $R_{\text{Pr-F}}$. При этом одновременно с уменьшением интенсивности пиков около 22200 и 21300 см^{-1} в спектрах проявляются пики, соответствующие обычным электронным переходам $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$.

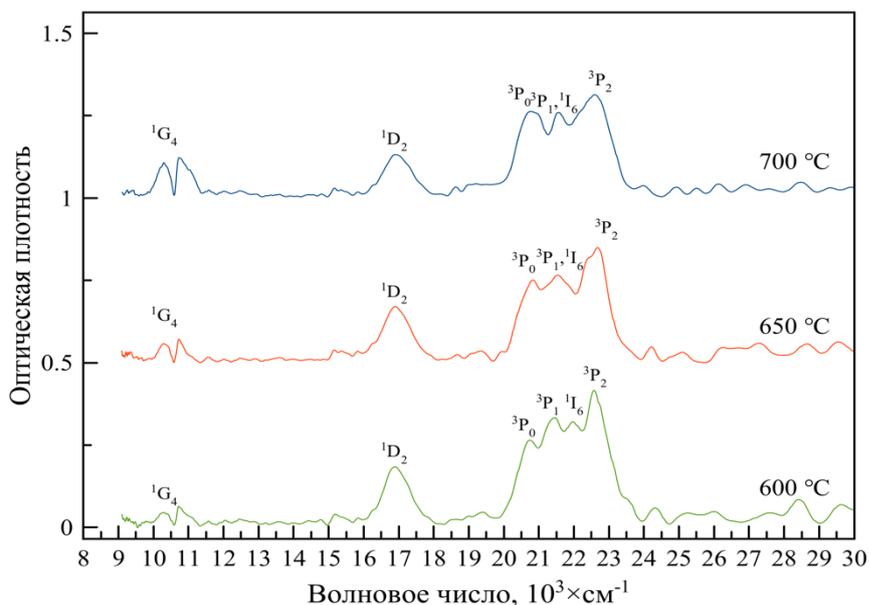


Рис. 1. Влияние температуры на ЭСП расплавов $\text{LiF-BeF}_2\text{-PrF}_3$ (содержание PrF_3 16 мас.%)

1. Смирнова В.В. Электронные спектры поглощения ионов неодима в расплавах эвтектической смеси фторидов лития, натрия и калия (FLiNaK) / В.В. Смирнова, Ю.А. Якушев, В.А. Волкович // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Сборник материалов XIX Российской конференции, посвященной 65-летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН. 2023. С. 137-140.
2. Fujii, T. Electronic Absorption Spectra of Praseodymium in Molten Chlorides. / T. Fujii, A. Uehara, T. Nagai, and H. Yamana // Zeitschrift für Naturforschung A, 2007 Vol. 62 (Issue 12), pp. 733-738.