

Е. А. Митенкова, А. С. Саркисова, А. С. Дедюхин, А. В. Щетинский

РАВНОВЕСНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ГАДОЛИНИЯ, ГОЛЬМИЯ И ЭРБИЯ В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ, КАЛИЯ И ЦЕЗИЯ

Методом квазистационарных потенциометрических измерений ЭДС определены условные стандартные потенциалы для гадолиния, гольмия, эрбия в расплаве эвтектической смеси хлоридов лития, калия, цезия относительно хлорного электрода сравнения в интервале температур 700...978 К. Оценены значения энтальпии смешения трихлоридов РЗМ с сольво-растворителем.

Ключевые слова: *редкоземельные металлы, гадолиний, гольмий, эрбий, потенциометрия, условный стандартный потенциал, солевые расплавы.*

Formal standard electrode potentials of gadolinium, holmium and erbium were determined in (Li-K-Cs) Cl eutectic melt between 700...978 K employing quasi-stationary potentiometric measurements. EMF was measured vs. chloride reference electrode. In addition the enthalpy of mixing REM chlorides with the solvent melt was estimated.

Keywords: *rare earth metals, gadolinium, holmium, erbium, formal standard electrode potential.*

Редкоземельные металлы (РЗМ) в больших количествах применяются в различных областях науки и техники. Широкое применение РЗМ основано на ряде уникальных физических и химических свойств. Например, гадолиний, гольмий и эрбий востребованы в ядерной промышленности, медицине, при производстве различных типов лазеров и оптоволоконной техники.

Из-за высокой химической активности металлических лантаноидов получение их из водных растворов затруднено. В промышленности РЗМ получают методами металлотермии и электролизом расплавленных сред. Основным исходным сырьем для электролитического получения РЗМ являются их галогениды, и в частности хлориды. В качестве соли растворителя для проведения электролиза используют хлориды щелочных металлов и их смеси.

Разработка и совершенствование технологических операций электролитического получения и рафинирования РЗМ требует всесторонних сведений о физико-химических характеристиках солевых расплавов, содержащих редкоземельные элементы, в частности электрохимических и термодинамических свойствах.

В данной работе были определены условные стандартные потенциалы для гадолиния, гольмия и эрбия в расплаве эвтектической смеси хлоридов лития, калия и цезия относительно хлорного электрода сравнения.

Экспериментальная часть

Для определения условных стандартных потенциалов металлов в расплавленных солях, как правило, используют метод электродвижущих сил (ЭДС). Однако известно, что РЗМ с высокой скоростью растворяются в хлоридных расплавах [1–3] и, следовательно, непосредственное измерение равновесных потенциалов РЗМ в таких системах при сравнительно высоких температурах трудноосуществимо.

Нестационарные методы являются достаточно быстрыми. Их использование для измерения равновесных потенциалов РЗМ позволяет свести к минимуму негативное влияние побочных процессов, в том числе и коррозии РЗМ, на результаты измерений. В настоящей работе для определения условных стандартных потенциалов гадолиния ($E_{\text{Gd}^{3+}/\text{Gd}}^*$), гольмия ($E_{\text{Ho}^{3+}/\text{Ho}}^*$) и эрбия ($E_{\text{Er}^{3+}/\text{Er}}^*$) в эвтектическом расплаве хлоридов лития, калия и цезия использовали метод, описанный в [4, 5].

Равновесные потенциалы Gd, Ho и Er измеряли методом квазистационарных потенциометрических измерений ЭДС гальванического элемента



Потенциометрию при нулевом токе проводили в стандартной трехэлектродной ячейке [5]. Схема экспериментальной ячейки приведена на рис. 1.

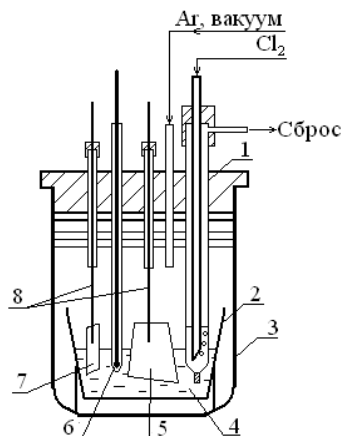


Рис. 1. Схема ячейки для потенциометрических исследований:

- 1 — хлорный электрод сравнения (ХЭС); 2 — алундовый тигель; 3 — кварцевая ячейка;
- 4 — расплав исследуемой соли; 5 — анод из стеклогуглерода; 6 — термопара в кварцевом чехле; 7 — молибденовая пластинка; 8 — молибденовые токоподводы

Исходные солевые плавы, содержащие 4,0...4,9 мас. % хлорида РЗМ получали хлорированием оксида РЗМ в расплаве хлороводородом [6].

Хлор получали электролизом расплавленного хлорида свинца в отдельном аппарате. Для исключения попадания паров свинца и его хлорида в ХЭС, хлор предварительно пропускали через барботер с олеумом.

В качестве рабочего электрода использовали пластину из молибдена. Противоэлектродом служил стеклоуглерод. Измерения потенциала рабочего электрода проводили относительно хлорного электрода сравнения.

При заданной температуре проводили кратковременную поляризацию (10...20 с) молибденового катода при потенциале $-3,25$ В и измеряли квазистационарный потенциал пары Ln^{3+}/Ln в зависимости от времени. Для измерения использовали потенциостат/гальваностат «Autolab 302N» с программным обеспечением GPES 4.9. Типичный вид зависимости «потенциал—время» представлен на рис. 2.

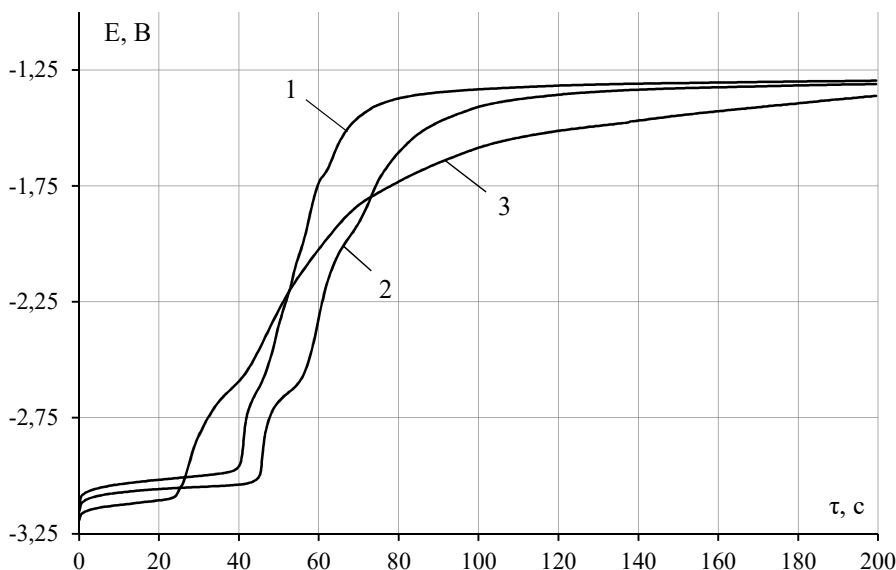


Рис. 2. Зависимости «потенциал—время», полученные после кратковременной поляризации молибденового катода в расплаве $(\text{Li-K-Cs}) \text{Cl}_{\text{эвт}}-\text{GdCl}_3$ (концентрация GdCl_3 — 4,05 мас. %). Время поляризации: 20 с. Температура, К:
1 — 920, 2 — 829, 3 — 700

На полученной хронопотенциометрической кривой выделяли горизонтальный линейный участок и рассчитывали на нем среднее значение потенциала. Полученные значения соответствовали равновесным потенциалам Ln^{3+}/Ln относительно хлорного электрода сравнения в тройной эвтектике $(\text{Li-K-Cs}) \text{Cl}_{\text{эвт}}$.

Условный стандартный потенциал может быть рассчитан по формуле [7]

$$E_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}}^* = E_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln[\text{Ln}^{3+}].$$

Результаты и обсуждение

По описанной методике были получены данные о значениях равновесных потенциалов гадолиния, гольмия и эрбия в температурных интервалах 700...920, 751...976 и 708...978 К соответственно.

Полученные значения условного стандартного потенциала пары Gd^{3+}/Gd согласуются с ранее опубликованными значениями (рис. 3).

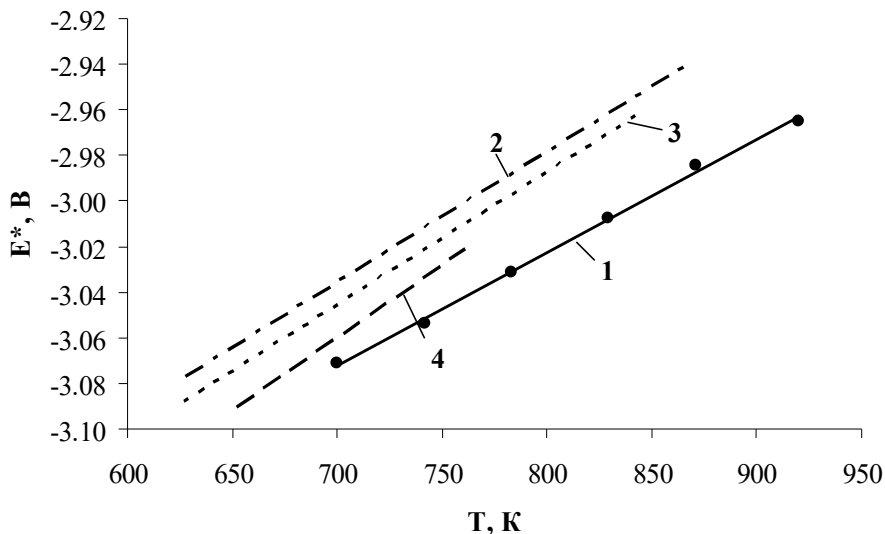


Рис. 3. Температурные зависимости условного стандартного потенциала Gd: 1 — в (Li-K-Cs) $Cl_{эвт}$ [н. р.], 2 — в (Li-K) $Cl_{эвт}$ [7], 3 — в (Li-K) $Cl_{эвт}$ [8], 4 — в (Li-K) $Cl_{эвт}$ [9]

На рис. 3 видно закономерное увеличение условного стандартного потенциала с ростом среднего радиуса катиона соли-растворителя.

Экспериментальные данные для гадолиния, обработанные методом наименьших квадратов представлены в виде линейного уравнения

$$E_{Gd^{3+}/Gd}^* = -(3,42 \pm 0,01) + (5,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,002, \text{ В (700...920 К)}$$

Результаты опытов с использованием расплавов, содержащих хлориды гольмия и эрбия, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Равновесные и условные стандартные потенциалы гольмия и эрбия в эвтектическом расплаве хлоридов лития, калия и цезия

T, К	$E_{Ho^{3+}/Ho}, \text{ В}$	$E_{Ho^{3+}/Ho}^*, \text{ В}$	T, К	$E_{Er^{3+}/Er}, \text{ В}$	$E_{Er^{3+}/Er}^*, \text{ В}$
708	-3,136	-3,065	751	-3,093	-3,015
754	-3,114	-3,039	786	-3,084	-3,003
780	-3,101	-3,023	829	-3,074	-2,988
828	-3,072	-2,990	873	-3,060	-2,970
876	-3,055	-2,967	933	-3,036	-2,940
931	-3,032	-2,938	976	-3,016	-2,914
978	-2,996	-2,898			

На основе полученных данных были рассчитаны уравнения температурных зависимостей условных стандартных потенциалов гольмия и эрбия:

$$E_{\text{Ho}^{3+}/\text{Ho}}^* = -(3,49 \pm 0,02) + (6,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,005, \text{ В (708...978 К);}$$

$$E_{\text{Er}^{3+}/\text{Er}}^* = -(3,35 \pm 0,02) + (4,44 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,004, \text{ В (751...976 К).}$$

Полученные значения условных стандартных потенциалов гадолиния, гольмия и эрбия позволяют рассчитать энергию Гиббса образования их трихлоридов из компонентов в данном расплаве:

$$\Delta G_{\text{GdCl}_3(\text{расн.})}^* = -(990 \pm 2) + (0,144 \pm 0,003) \cdot T, \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta G_{\text{HoCl}_3(\text{расн.})}^* = -(1011 \pm 5) + (0,174 \pm 0,005) \cdot T, \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta G_{\text{ErCl}_3(\text{расн.})}^* = -(970 \pm 5) + (0,128 \pm 0,006) \cdot T, \text{ кДж/моль.}$$

Сопоставление рассчитанной энергии Гиббса образования со стандартной [11–12] соответственно для каждого элемента позволяет оценить энтальпии смешения трихлоридов РЗМ с солью-растворителем: $\overline{\Delta H}_{\text{GdCl}_3(\text{см})}^* = -77$ кДж/моль; $\overline{\Delta H}_{\text{HoCl}_3(\text{см})}^* = -91$ кДж/моль; $\overline{\Delta H}_{\text{ErCl}_3(\text{см})}^* = -67$ кДж/моль.

Величины тепловых эффектов смешения указывают на упрочнение связей между Ln^{3+} и Cl^- при растворении индивидуальных солей в $(\text{Li-K-Cs})\text{Cl}_{\text{эвт}}$ за счет образования комплексных группировок типа $[\text{LnCl}_6]^{3-}$.

Литература

1. Васин Б. Д., Иванов В. А., Нарницын А. В., Распопин С. П., Щетинский А. В. Коррозия редкоземельных металлов цериевой группы в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия // Расплавы. 1998. № 6. С. 76–80.
2. Волкович А. В., Лязгин Б. И., Потапенко О. Г. Поведение лантана в расплаве эквимольной смеси хлоридов калия и натрия // Изв. вузов. Цв. Metallургия. 1973. № 1. С. 101–103.
3. Школьников С. Н., Толыпин Е. С., Юрьев Б. П. Исследования поведения электродов из лантана и иттрия в хлоридных расплавах // Изв. вузов. Цв. Metallургия. 1984. № 3. С. 55–59.
4. Smolenski V., Novoselova A., Osipenko A., Kormilitsyn M., Lukyanova Ya. Thermodynamics of Separation of Uranium from Neodymium between the Gallium-Indium Liquid Alloy and the LiCl-KCl Molten Salt Phases // Electrochimica Acta. 2014. 133. P. 354–358.
5. Novoselova A. V., Smolenskii V. V. Electrochemical and Thermodynamic Properties of Lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) in Alkali Metal Chloride Melts // Radiochemistry. 2013. Vol. 55, No. 3. P. 243–256.
6. Dedyukhin A. S., Ivanov V. A., Melchakov S. Yu., Shchetinskii A. V., Volkovich V. A., Yamshchikov L. F., Osipenko A. G., Raspopin S. P., Kormilitsyn M. V. Activity Coefficients and Solubility of Lanthanum and Praseodymium in Gallium-Indium Eutectic Alloy // ECS Transactions. 2012. Vol. 50. Issue 11. P. 507–515.
7. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973. 247 с.

8. *Lantelme F., Cartailier T., Berghoute Y., Hamdani M.* Physicochemical Properties of Lanthanide and Yttrium Solutions in Fused Salts and Alloy Formation with Nickel // *J. Electrochem. Soc.* 2001. Vol. 148. P. C604—C615.
9. *Picard G. S., Mottot Y. E., Tremillon B. L.* Acidic and Redox Properties of Some Lanthanide Ions in Molten LiCl-KCl Eutectic // *Electrochemical Society Extended Abstracts.* 1985. Vol. 85-2. P. 709.
10. *Fusselman S. P., Roy J. J., Grimmett D. L.* Thermodynamic Properties for Rare Earths and Americium in Pyropartitioning Process Solvents // *J. Electrochem. Soc.* 1999. Vol. 146. P. 2573–2580.
11. *Верятин У. Д., Маширеву В. П., Рябцев Н. Г., Тарасов В. И., Рогозкин Б. Д., Коробов И. В.* Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник // под ред. А. П. Зефирова / М.: Атомиздат, 1965. 460 с.
12. HSC Chemistry version 6.12. Software. Outotec Oy. 2007.