

УДК 546.664.131

**ПЛОТНОСТЬ И МОЛЬНЫЙ ОБЪЕМ РАСПЛАВОВ
БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ $GdCl_3-NaCl$ И $GdCl_3-KCl$** © 2019 г. К. И. Трифонов^а, И. Ф. Заботин^а, В. Е. Кротов^{б, *}, А. Ф. Никифоров^с^аКовровская государственная технологическая академия имени В.А. Дегтярева, Ковров, Россия^бИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^сУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: vekro@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 16.07.2018

После доработки 03.11.2018

Принята к публикации 11.12.2018

Определены dilatометрическим методом значения плотности солевых расплавов систем $GdCl_3-NaCl$ и $GdCl_3-KCl$ во всем интервале концентраций и широком диапазоне температур. Рассчитаны мольные объемы систем и их отклонения от аддитивности. Установлено, что все зависимости от состава электролита являются нелинейными. Результаты могут быть использованы в технологии производства гадолиния и его соединений и для уточнения структуры исследованных расплавленных солевых смесей.

Ключевые слова: бинарные системы, трихлорид гадолиния, хлориды натрия и калия, плотность, мольный объем, изотермы.

DOI: 10.1134/S023501061904011X

ВВЕДЕНИЕ

Современные наукоемкие производства все шире применяют редкоземельные металлы и их соединения с целью использования набора уникальных свойств этих материалов. Последнее возможно при наличии информации о них и их зависимости от различных факторов. Поэтому получение новых физико-химических данных о свойствах систем, содержащих соединения редкоземельных элементов, имеет не только прикладное значение, но и способствует расширению и углублению знаний по фундаментальным вопросам естествознания.

В литературе отсутствуют значения плотности расплавленных солевых смесей $GdCl_3$ с галогенидами щелочных металлов, в том числе с $NaCl$ и KCl . Их можно было бы рассчитать из значений мольных объемов для этих систем [1, 2]. Однако вычислить их не представляется возможным, потому что в публикациях отсутствуют уравнения их концентрационных зависимостей. В публикациях представлены лишь графически по одной изотерме зависимости этого параметра от состава смеси [2] и его отклонение от аддитивных значений [1]. При этом данные авторов различаются между собой.

Целью предлагаемой работы является экспериментальное определение плотности бинарных расплавленных смесей $GdCl_3-NaCl$ и $GdCl_3-KCl$ во всем концентрационном интервале и широком диапазоне температур. При этом будут рассчитаны мольные объемы и их отклонение от аддитивных значений. Ранее нами была измерена электропроводность этих систем [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плотность расплавленных смесей солей определяли dilatометрическим методом. Экспериментальная установка и методика измерений представлены в работе [4].

В качестве исходных солей – растворителей были использованы хлориды калия и натрия квалификации х. ч. Их предварительно сушили под вакуумом в течение 20 ч в интервале температур 200–600°C, увеличивая температуру на 100 градусов после достижения остаточного давления в системе 10^{-2} мм. Его контролировали вакуумметром “МЕРАДАТ–ВИТ”. Затем соли переплавляли, и дополнительно очищали от примесей методом зонной плавки [5].

Трихлорид гадолиния синтезировали из оксида гадолиния с содержанием основного вещества не менее 99.98% по методике, приведенной в [6]. На первой стадии получали кристаллогидрат трихлорида гадолиния путем растворения оксида в соляной кислоте с последующим упариванием полученного раствора досуха. Процесс обезвоживания проводили в трубчатом реакторе из кварцевого стекла, в котором находилась лодочка из стеклоглуглера с кристаллогидратом хлорида гадолиния и контролирующая процесс термопара. Реактор размещался внутри печи, снабженной терморегулятором. Обезвоживающим агентом служили пары тетрахлорида углерода, поступавшие в реакционное пространство из испарителя. Скорость подачи хлорирующего агента регулировали таким образом, чтобы на выходе из реактора в холодильнике конденсировалась примерно 1 капля паров в секунду. В качестве газа-носителя использовался очищенный аргон. Процесс обезвоживания осуществляли при постепенном ступенчатом поднятии температуры. Вначале процесс вели при температуре 100°C в течение 1 ч, затем температуру повышали до 200–250°C, и выдерживали систему при данной температуре еще 1 час. На последней стадии при температурах 500–550°C обезвоживание проводили в течение 1.5–2 ч. После отключения нагрева и охлаждения печи до комнатной температуры лодочку с хлоридом гадолиния извлекали из реактора и переносили в сухой бокс, где продукт хранился в ампуле с притертой пробкой.

Последующую подготовку трихлорида гадолиния проводили методом зонной плавки [5]. Чистоту синтезированного $GdCl_3$ контролировали химическим и термическим анализами. Все операции по приготовлению солевых композиций проводили в сухом боксе в условиях, исключающих их контакт с внешней атмосферой и влагой.

Достоверность результатов измерений подтверждалась воспроизводимостью и соответствием литературным данным значений плотности хлоридов натрия и калия [7] в наших опытах. Приведенные в этой публикации величины плотности индивидуальных хлоридов заимствованы авторами [7] из справочника Национального бюро стандартов США [8], которые рекомендованы в качестве наиболее надежных. Плотность расплавов трихлорида гадолиния в обозначенном диапазоне температур удовлетворительно совпадает с результатами других исследователей, и располагается в интервале значений, приведенных в работах [1, 2, 9–11]. Ошибка использованной методики определения плотности расплавов оценивается величиной 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Плотность, d , расплавленных солевых систем $GdCl_3$ – $NaCl$ и $GdCl_3$ – KCl измерена во всем концентрационном интервале при 685–880°C. Ее температурные зависимости для всех исследованных составов имеют линейный характер. Их аппроксимировали уравнениями типа $d = a - bT$. Коэффициенты a и b , определенные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1, 2.

Установлена нелинейная зависимость плотности от состава солевой фазы. Ее значения отклоняются в сторону более высоких величин по сравнению с аддитивными. В качестве примера на рис. 1 показаны концентрационные зависимости плотности изученных смесей для 800°C. Величины плотности близки между собой в случае индивидуальных хлоридов натрия и калия, но расходятся при добавлении трихлорида гадолиния. Наиболее сильно изотермы отстоят друг от друга в интервале концентраций 30–

Таблица 1

Температурная зависимость плотности системы $GdCl_3-NaCl$

GdCl ₃ , мол. %	$d = a - bT$ (°C), кг/м ³ · 10 ³		Стандартное отклонение, s	Температурный интервал, °C
	a	b · 10 ³		
0	2.25341	0.833	0.003564	820–895
15	2.56663	0.613	0.001977	780–860
30	3.16005	0.856	0.000495	785–860
45	3.36781	0.728	0.001969	810–860
60	3.65383	0.732	0.003232	800–860
75	4.41814	1.312	0.000912	785–860
85	4.15861	0.944	0.002313	785–865
100	4.24195	0.988	0.002227	695–850

Таблица 2

Температурная зависимость плотности системы $GdCl_3-KCl$

GdCl ₃ , мол. %	$d = a - bT$ (°C), кг/м ³ · 10 ³		Стандартное отклонение, s	Температурный интервал, °C
	a	b · 10 ³		
0	1.92410	0.524	0.001182	800–880
10	2.27110	0.570	0.002444	790–860
25	2.84265	0.807	0.001564	830–870
35	3.26092	1.097	0.003704	800–860
43	3.25865	0.910	0.002197	800–875
55	3.64919	1.053	0.003451	795–865
75	3.98662	0.985	0.001148	790–860
85	4.18472	1.030	0.003572	780–850
100	4.24195	0.988	0.002227	695–850

70 мол. % GdCl₃. Максимальная разница между значениями плотности жидких фаз наблюдается в области эквимольных составов, и составляет 0.20 г/см³.

Из экспериментальных значений плотности рассчитаны молярные объемы, V_m , расплавленных солевых смесей GdCl₃–NaCl и GdCl₃–KCl и их отклонения от аддитивных величин, ΔV_m . Концентрационная зависимость V_m представлена на рис. 2 для 800°C.

Молярные объемы возрастают нелинейно с увеличением концентрации GdCl₃ в солевой фазе. В обеих системах они совпадают практически с аддитивными значениями при содержании GdCl₃ до 50 мол. %. При дальнейшем повышении содержания трихлорида гадолиния наблюдаются небольшие отрицательные отклонения молярного объема от аддитивных величин. Это свидетельствует о том, что расплавленные смеси хлоридов натрия и калия с трихлоридом гадолиния имеют более плотную структуру, чем составляющие их компоненты.

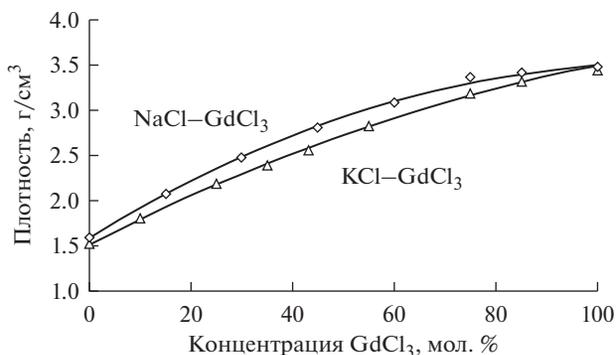


Рис. 1. Зависимость плотности расплавленных систем $\text{GdCl}_3\text{-NaCl}$ и $\text{GdCl}_3\text{-KCl}$ от концентрации GdCl_3 при 800°C .

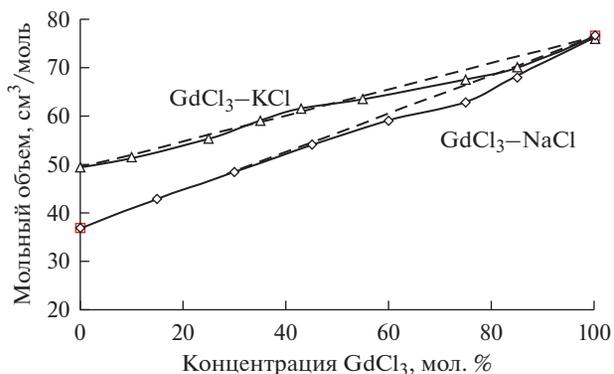


Рис. 2. Изотермы мольного объема расплавленных смесей $\text{GdCl}_3\text{-NaCl}$ и $\text{GdCl}_3\text{-KCl}$ при 800°C .

На рис. 3 приведены изотермы концентрационной зависимости отклонения мольного объема от аддитивных значений при 800°C . Для сопоставления их с литературными данными мы оценили предварительно точность определения значений ΔV_M . Очевидно, что погрешность не может быть меньше ошибки определения величин V_M и соответственно значений плотности системы, которые подставляют в формулу для расчета V_M . В условиях наших опытов точность определения ΔV_M не может быть меньше 2% относительных, что соответствует погрешности ΔV_M равной примерно $1.5 \text{ см}^3/\text{моль}$. В работах [1] и [2] отсутствуют сведения о точности определения величин V_M и ΔV_M . Мы приняли ее равной ошибке определения плотности индивидуальных хлоридов натрия и калия, которые всегда используются на первом этапе при калибровке экспериментальной установки. Согласно [8] точность определения плотности этих хлоридов близка к 1.5% относительных. В случае систем $\text{GdCl}_3\text{-NaCl}$ и $\text{GdCl}_3\text{-KCl}$ это соответствует ошибке величины ΔV_M равной примерно $1 \text{ см}^3/\text{моль}$. Поэтому во всех случаях, мы приняли, равными нулю величины ΔV_M , когда их значения были меньше или равны $1 \text{ см}^3/\text{моль}$.

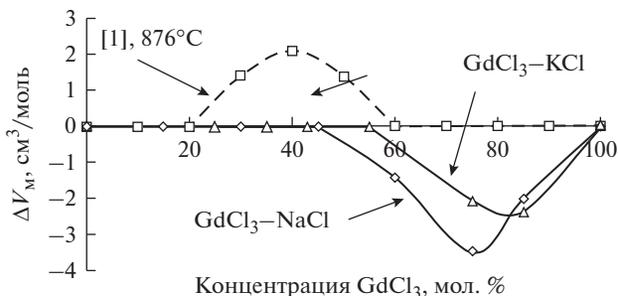


Рис. 3. Отклонение мольного объема расплавленных смесей GdCl₃-NaCl и GdCl₃-KCl от аддитивных значений при 800°C.

По нашим данным значения ΔV_M в обеих системах совпадают практически с аддитивными при концентрации GdCl₃ до 50 мол. %. При более высоких ее значениях в обеих системах наблюдаются отрицательные отклонения от аддитивных величин. Зависимости являются экстремальными с минимумами в районе 80 мол. % GdCl₃. Величина экстремума в системе GdCl₃-NaCl составляла 3.5 см³/моль. В системе с KCl она была меньше примерно в 1.5 раза, и равнялась 2.5 см³/моль.

Ранее [1, 2] были отмечены небольшие положительные отклонения мольных объемов от аддитивных величин в системах GdCl₃-NaCl и GdCl₃-KCl. Однако большинство значений ΔV_M были менее 1 см³/моль, т.е. находились в области ошибки их определения. За пределами возможной ошибки оказались величины только в системе KCl-GdCl₃ в небольшом интервале составов [1]. Эти данные получены при 876°C, и приведены на рис. 3. Концентрационная зависимость ΔV_M является экстремальной, как и в наших исследованиях. Однако отклонение ΔV_M от аддитивности установлено при более содержании GdCl₃. Максимальное положительное отклонение мольного объема от аддитивности наблюдалось при 40 мол. % GdCl₃, и составляло примерно 2.1 см³/моль. Установлено, что причиной расхождения наших и литературных данных [1] не может быть иная температура в исследованиях Vogel, которая составляла 876°C, так как рассчитанная по нашим данным изотерма для этой температуры полностью совпала с изотермой для 800°C, приведенной на рис. 3. Таким образом, наши результаты отличаются от литературных данных [1, 2], а последние не совпадают между собой. Не исключено, что установленное различие изотерм концентрационных зависимостей ΔV_M в системах GdCl₃-NaCl и GdCl₃-KCl может быть связано с разной степенью очистки исходных хлоридов от примесей.

Отрицательные отклонения мольных объемов от аддитивных значений являются следствием уменьшения объема солевой фазы при добавлении в нее GdCl₃. Появление в расплаве трихлорида гадолиния, катионы которого являются более сильным комплексообразователем, стимулирует диссоциацию автокомплексных ионов хлорида щелочного металла [12, 13]. Одновременно с этим ионы хлора будут координироваться преимущественно около катионов Gd³⁺. После того, как все ионы хлора, присутствующие в солевой смеси, войдут в состав комплексных группировок [GdCl₆]³⁻, в системе при дальнейшем увеличении концентрации трихлорида будут появляться полиядерные комплексы гадолиния. Они представляют собой отдельные блоки димеров, тримеров и более сложных образований в виде отдельных пространственных сеток малого размера в результате объединения комплексных ионов гадолиния [14, 15]. В этих

интервалах составов плотность и мольный объем расплавленной фазы совпадают с аддитивными величинами. При последующем повышении содержания $GdCl_3$ в солевой фазе происходит объединение отдельных сеток в более крупные, что может приводить к уменьшению мольного объема по сравнению с аддитивным. Заметное увеличение размера сеток и соответственное уменьшение мольного объема жидкой фазы начинается, вероятно, при концентрации $GdCl_3$ более 50 мол. %. Его отклонение от аддитивности достигает своего наибольшего значения при образовании единой сетки при 80 мол. % $GdCl_3$. Последующее возрастание доли $GdCl_3$ в составе сетки может способствовать увеличению объема ее пространственной структуры, и сближению значений V_M с аддитивными величинами.

ВЫВОДЫ

Представлены впервые значения плотности расплавленных солевых систем $GdCl_3-NaCl$ и $KCl-GdCl_3$ для всего концентрационного интервала и диапазона температур 685–880°C. Экспериментальные данные получены dilatометрическим методом с относительной ошибкой 2%. Установлена нелинейная концентрационная зависимость значений плотности. Рассчитаны мольные объемы этих систем. Найдены небольшие отрицательные отклонение их значений от аддитивности в интервале концентраций 60–90 мол. % $GdCl_3$. Зависимости являются экстремальными с минимумами в районе 80 мол. % $GdCl_3$. Их численные значения составляют 3.5 и 2.5 см³/моль в системах $GdCl_3-NaCl$ и $GdCl_3-KCl$ соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vogel G., Schneider A. Chemie der Seltenen Erden in geschmolzenen Alkalihalogeniden. X. Schmelzen von Alkalichloriden mit Neodymchlorid und Gadoliniumchlorid // Z. Anorg. Allg. Chem. 1972. **388**. № 2. P. 97–104.
2. Sasaki Y., Igarashi K., Mochinaga J. Refractive index and molar volume of molten binary $GdCl_3-NaCl$ and $GdCl_3-KCl$ systems // Denki Kagaku. 1982. **50**. № 3. P. 226–231.
3. Трифионов К.И., Заботин И.Ф., Катышев С.Ф., Никифоров А.Ф. Электропроводность расплавов смесей трихлорида гадолиния с хлоридами натрия и калия // Расплавы. 2017. № 6. С. 512–516.
4. Александров И.А., Белоусов И.А., Трифионов К.И. Плотность и мольный объем расплавов системы $DyCl_3-KCl$ и $DyCl_3-NaCl$ // Расплавы. 2007. № 3. С. 44–48.
5. Шишкин В.Ю., Митяев В.С. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 11. С. 1917–1918.
6. Ревзин Г.Е. Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия // Труды ВНИИ химических реактивов и особо чистых химических веществ. 1967. Вып. 16. С. 124–129.
7. Van Artsdalen E. R., Yaffe I. Electrical conductance and density of molten salt system: $KCl-LiCl$, $KCl-NaCl$ and $KCl-KI$ // J. Phys. Chem. 1955. **59**. № 2. P. 118–127.
8. Справочник по расплавленным солям. Т. 1. Электропроводность, плотность и вязкость индивидуальных расплавленных солей / Пер. с англ. под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия. 1971.
9. Нисельсон Л.А., Лызлов Ю.Н. Плотность безводных трихлоридов редкоземельных элементов в расплавленном состоянии // ДАН. 1975. **220**. № 3. С. 608–609.
10. Cho K., Irisawa K., Mochinaga J., Kuroda T. Densities and molar volumes of molten rare-earth chlorides: $PrCl_3$, $NdCl_3$, $GdCl_3$ and $DyCl_3$ // Electrochim. Acta. 1972. **17**. № 10. P. 1821–1827.
11. Igarashi K., Mochinaga J. Volumchanges on Melting for Several Rare Chlorides // Z. Naturforsch. 1987. **42a**. P. 777–778.
12. Смирнов М.В., Шабанов О.М., Хайменов А.П. Структура расплавленных солей // Электрохимия. 1966. **2**. № 11. С. 1240–1248.

13. Смирнов М. В., Степанов В. П., Хохлов В. А. Ионная структура и физико-химические свойства галогенидных расплавов // Расплавы. 1987. № 1. С. 64–73.

14. Paratheodorou G. N. The structure of molten rare earth chlorides // In: Progress in Molten Salt Chemistry (2000) V.1. (Proc. EUCHEM 2000 Conf. On Molten Salts in honors of the 60th birthday of prof. N.J. Bjerrum, Karrebaeksmunde, Denmark, Aug. 20–25). P.65–70.

15. Потапов А. М. Транспортные свойства расплавленных хлоридов лантанидов и их бинарных смесей с хлоридами щелочных металлов: дис. д-ра хим. наук. Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН, 2009.

Density and Moline Volume of Binary Mixture Melts $GdCl_3-NaCl$ and $GdCl_3-KCl$

K. I. Trifonov¹, I. F. Zabotin¹, V. E. Krotov², A. F. Nikiforov³

¹*Kovrov State Technological Academy named after V.A. Degtyarev, Kovrov, Russia*

²*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

³*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

The density of salt melts of the $GdCl_3-NaCl$ and $GdCl_3-KCl$ systems was determined by the dilatometric method over the entire concentration range and a wide temperature range. The molar volumes of the systems and their deviations from additivity are calculated. It is established that all the dependences on the composition of the electrolyte are nonlinear. The results can be used in the production technology of gadolinium and its compounds and to clarify the structure of the investigated molten salt mixtures.

Keywords: binary systems, gadolinium trichloride, sodium and potassium chlorides, density, molar volume, isotherms

REFERENCES

1. Vogel G., Schneider A. Chemie der Seltenen Erden in geschmolzenen Alkalihalogeniden. X. Schmelzen von Alkalichloriden mit Neodymchlorid und Gadoliniumchlorid // Z. Anorg. Allg. Chem. 1972. **388**. № 2. P. 97–104.

2. Sasaki Y., Igarashi K., Mochinaga J. Refractive index and molar volume of molten binary $GdCl_3-NaCl$ and $GdCl_3-KCl$ systems // Denki Kagaku. 1982. **50**. № 3. P. 226–231.

3. Trifonov K.I., Zaborin I.F., Katyshev S.F., Nikiforov A.F. Elektroprovodnost' rasplavov smesey trikhlorida gadoliniya s khloridami natriya i kaliya [Electrical conductivity of melts of mixtures of gadolinium trichloride with sodium and potassium chlorides] // Rasplavy. 2017. № 6. P. 512–516 (in Russian).

4. Aleksandrov I.A., Belousov I.A., Trifonov K.I. Plotnost' i mol'nyy ob'ym rasplavov sistemy $DyCl_3-KCl$ i $DyCl_3-NaCl$ [Density and molar volume of melts of the $DyCl_3-KCl$ and $DyCl_3-NaCl$ system] // Rasplavy. 2007. № 3. P. 44–48 (in Russian).

5. Shishkin V.Yu., Mityaev V.S. Ochistka galogenidov shchelochnykh metallov metodom zonnoy plavki [Purification of alkali metal halides by zone melting] // Izv. Academy of Sciences of the USSR. Inorganic materials. 1982. **18**. № 11. P. 1917–1918 (in Russian).

6. Revzin G. E. Bezvodnyye khloridy redkozemel'nykh elementov i skandiya [Anhydrous chlorides of rare-earth elements and scandium] // Proceedings of the Research Institute of Chemical Reagents and High-Purity Chemicals. 1967. **16**. P. 124 – 129 (in Russian).

7. Van Artsdalen E. R., Yaffe I. Electrical conductance and density of molten salt system: $KCl-LiCl$, $KCl-NaCl$ and $KCl-KI$ // J. Phys. Chem. 1955. **59**. № 2. P. 118–127.

8. Handbook of molten salts. V. 1. Elektroprovodnost', plotnost' i vyazkost' individual'nykh rasplavlennykh soley [Electrical conductivity, density and viscosity of individual molten salts] / Per. from English by ed. A.G. Morachevsky. L.: Chemistry. 1971 (in Russian).

9. Niselson L.A., Lyzlov Yu.N. Plotnost' bezvodnykh trikhloridov redkozemel'nykh elementov v rasplavlennom sostoyanii [Density of anhydrous trichlorides of rare-earth elements in the molten state] // DAN. 1975. **220**. № 3. P. 608–609 (in Russian).

10. Cho K., Irisawa K., Mochinaga J., Kuroda T. Densities and molar volumes of molten rare-earth chlorides: $PrCl_3$, $NdCl_3$, $GdCl_3$ and $DyCl_3$ // Electrochim. Acta. 1972. **17**. № 10. P. 1821–1827.

11. Igarashi K., Mochinaga J. Volumchanges on Melting for Several Rare Chlorides // *Z. Naturforsch.* 1987. **42a**. P. 777–778.
12. Smirnov M.V., Shabanov O.M., Khaymenov A.P. Struktura rasplavlennykh soley [The structure of molten salts] // *Electrokhimiya*. 1966. **2**. № 11. P. 1240–1248 (in Russian).
13. Smirnov M.V., Stepanov V.P., Khokhlov V.A. Ionnaya struktura i fiziko-khimicheskiye svoystva galogenidnykh rasplavov [The ionic structure and physicochemical properties of halide melts] // *Rasplavy*. 1987. № 1. P. 64–73 (in Russian).
14. Papatheodorou G.N. The structure of molten rare earth chlorides // In: *Progress in Molten Salt Chemistry (2000) V.1. (Proc. EUCHEM 2000 Conf. On Molten Salts in honors of the 60th birthday of prof. N.J.Bjerrum, Karrebaeksminde, Denmark, Aug. 20–25)*. P. 65–70.
15. Potapov A.M. Transportnyye svoystva rasplavlennykh khloridov lantanidov i ikh binarnykh smesey s khloridami shchelochnykh metallov [Transport properties of molten lanthanide chlorides and their binary mixtures with alkali metal chlorides]: dis. Dr. chem. sciences. Yekaterinburg: IHTE UB RAS, 2009 (in Russian).