

Научная статья
УДК 666.192
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.033

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНОВ ИТТЕРБИЯ В ВОДНЫХ И РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Алексей Михайлович Потапов¹, Александр Борисович Салюлев², Артем Юрьевич Колобов³

^{1, 2, 3}*Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*

¹*Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия*

³*Непубличное акционерное общество «Орден Трудового Красного Знамени
и Дружбы народов Первоуральский динасовый завод имени Ефима Моисеевича Гришпуна»
(АО «ДИНУР»), Первоуральск, Россия*

³*art.kolobov@yandex.ru*

Аннотация

В настоящей работе были исследованы электронные спектры поглощения (ЭСП) разбавленных растворов YbCl_3 в расплавленных NaCl , NaCl-KCl (1:1), KCl , RbCl и CsCl в диапазоне от температуры плавления до 1 000 °С. Проанализировано влияние температуры и катиона соли-растворителя на ЭСП YbCl_3 в расплавленных хлоридах.

Ключевые слова:

электронные спектры поглощения, оксид иттербия, трихлорид иттербия, расплавленные хлориды щелочных металлов

Для цитирования:

Потапов А. М., Салюлев А. Б., Колобов А. Ю. Спектроскопическое исследование ионов иттербия в водных и расплавленных электролитах // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 185–189. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.033.

Original article

SPECTROSCOPIC STUDY OF YTTERBIUM IONS IN AQUEOUS AND MOLTEN ELECTROLYTES

Alexei M. Potapov¹, Alexander B. Salyulev², Artem Yu. Kolobov³

^{1, 2, 3}*Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Ekaterinburg, Russia*

¹*Ural State Mining University, Ekaterinburg, Russia*

³*Non-public Joint Stock Company "Orders of the Red Banner of Labor and Friendship of Peoples
Pervouralsky Dinas Plant named after Efim Moiseevich Grishpun" (JSC "DINUR"), Pervouralsk, Russia*

³*art.kolobov@yandex.ru*

Abstract

In this work, the electronic absorption spectra (EAS) of dilute YbCl_3 solutions in molten NaCl , NaCl-KCl (1:1), KCl , RbCl , and CsCl were studied in the range from melting point to 1 000 °C. The effect of temperature and the solvent salt cation on the EAS of YbCl_3 in molten chlorides is analyzed.

Keywords:

electronic absorption spectra, ytterbium oxide, ytterbium trichloride, molten alkali metal chlorides

For citation:

Potapov A. M., Salyulev A. B., Kolobov A. Yu. Spectroscopic study of ytterbium ions in aqueous and molten electrolytes // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 185–189. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.033.

Введение

Электронные спектры поглощения растворов YbCl_3 в расплавленных хлоридах щелочных металлов к настоящему времени изучены недостаточно. В имеющихся единичных публикациях спектры снимались всегда в одном растворителе [1–4] и при одной температуре, которая никогда не превышала 450 °С [1–3]. Таким образом, из-за отсутствия какой-либо информации о влиянии

соли-растворителя и температуры на спектры невозможно сделать какие-либо выводы об их влиянии на состав и прочность комплексов, образованных ионами Yb^{3+} .

Результаты

В настоящей работе электронные спектры поглощения разбавленных (2–3 mol. %) растворов YbCl_3 были изучены в расплавах NaCl , NaCl-KCl (1:1), KCl , RbCl и CsCl . Спектры снимали в интервале температур от плавления соли до 1 000 °С. В данной статье приведен спектр поглощения YbCl_3 в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl . Остальные результаты будут представлены в последующих публикациях.

Хорошо известно, что хлориды редкоземельных металлов (РЗМ) отличаются очень высокой гигроскопичностью. Поэтому первостепенное внимание было уделено приготовлению безводного YbCl_3 и поддержанию инертной атмосферы во время экспериментов. В литературе описаны перспективные методы прямого хлорирования оксидов РЗМ в среде расплавленных солей с целью прямого получения разбавленных растворов трихлоридов РЗМ, пригодных для спектроскопических и электрохимических исследований [5–7]. Такие растворы получали хлорированием Yb_2O_3 марки «Итеб-0-1» хлором, насыщенным парами CCl_4 , с последующей дополнительной обработкой теми же хлорирующими агентами в расплаве соответствующего хлорида щелочного металла:

1. Первой стадией синтеза было хлорирование порошкообразного Yb_2O_3 (99,9 %) хлором, насыщенным парами CCl_4 , в течение 8–10 ч в горизонтальной печи при постепенном повышении температуры от 300 до 890 °С (до расплавления YbCl_3):



Изменение энергии Гиббса при протекании реакции (1) положительно, поэтому здесь хлор играет роль газа-носителя. Его использовали, так как электролизом расплавленного PbCl_2 легко получить поток сухого и не содержащего кислород хлора [5; 8]. Таким образом, был исключен контакт с кислородом и парами воды на всех стадиях хлорирования. Кроме того, избыток хлора подавлял термическое разложение CCl_4 и предотвращал загрязнение конечного продукта углеродом.

2. Вторым этапом было приготовление эвтектических смесей YbCl_3 с хлоридами щелочных металлов. Эти расплавленные смеси снова обрабатывали теми же газами ($\text{Cl}_2 + \text{CCl}_4$) при температурах, на 30–50 °С превышающих температуру плавления соответствующей соли-растворителя. Хлорирующие газы удаляли из расплава барботированием чистого Ag . Полученные солевые смеси не содержали следов оксихлоридов и далее их использовали для приготовления еще более разбавленных растворов исследуемого YbCl_3 .

Для регистрации спектров использовали кварцевые ячейки с длиной поглощающего слоя 10 мм. Все манипуляции с солями, включая загрузку ячеек, проводили в сухом боксе в атмосфере азота. Ячейки вакуумировали при постепенном повышении температуры и заваривали под вакуумом, чтобы исключить любой контакт с атмосферой. Только такая процедура позволила получить устойчивые, воспроизводимые результаты. Спектры регистрировали с помощью однолучевого спектрофотометра СФ-26, специально переоборудованного для высокотемпературной съемки в диапазоне длин волн 300–1 200 нм: спектрофотометр был оснащен подвижной печью с двумя окнами. Передвигая печь, ячейку с расплавленным MCl (соль-растворитель без YbCl_3) и ячейку с $\text{MCl} + \text{YbCl}_3$ попеременно помещали в луч света.

В спектре поглощения наблюдаются довольно слабая, несимметричная полоса с максимумом около $10\,250 \text{ см}^{-1}$ и длинноволновой край другой, очень мощной полосы поглощения в диапазоне $(17\text{--}24) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ трехвалентного иттербия в составе комплексной группировки $\text{YbCl}_6^{3-} (\text{O}_h)$, как можно видеть на рис. 1. Полоса поглощения около $10\,250 \text{ см}^{-1}$ является классическим спин-запрещенным $f\text{--}f$ переходом $^2F_{7/2} - ^2F_{5/2}$ [9]. Его экстинкция составляет всего 12–14 $\text{дм}^2/\text{моль}$, что вполне характерно

для $f-f$ переходов. В соответствии с теорией групп под действием кристаллического поля возбужденный уровень $^2F_{5/2}$ расщепляется на 3 подуровня. Это приводит к искажению формы суммарной полосы поглощения, что мы и наблюдаем экспериментально.

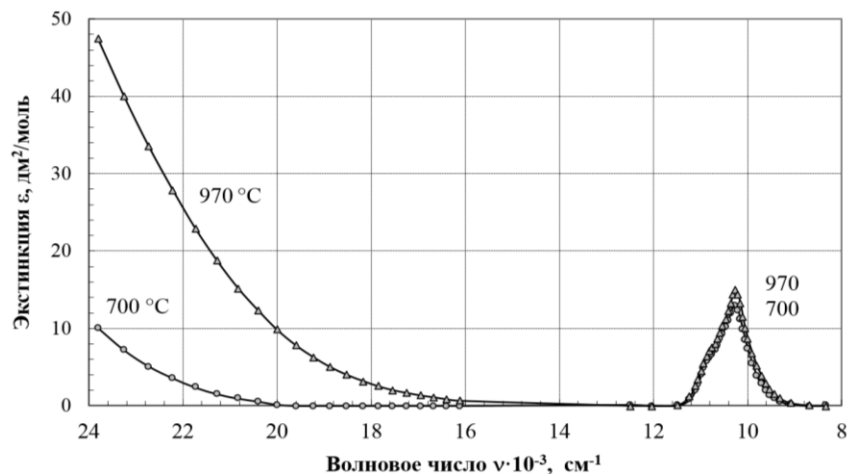


Рис. 1. Электронные спектры поглощения разбавленных растворов YbCl_3 в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl

Для сопоставления нами были сняты ЭСП растворов хлорида и сульфата иттербия в широком диапазоне концентраций как растворенной соли, так и соответствующей кислоты (рис. 2, 3). Сопоставление рис. 1 и 2, 3 показывает, что профили высокотемпературного и низкотемпературного спектров очень схожи.

В таблице сопоставлены литературные данные по положению максимума и коэффициенту экстинкции полосы поглощения иона Yb^{3+} в районе 975 нм в разных растворителях. Во всех расплавах положение максимума $\lambda_{\text{max}} = 975$ нм, в растворах, температура которых отличается от расплавов на сотни градусов, $\lambda_{\text{max}} = 972$ нм. Это вполне согласуется с тем фактом, что f -оболочка в ионе Yb^{3+} является третьей снаружи. Она экранируется s - и p - электронами, и в результате внешнее окружение оказывает очень слабое влияние на $f-f$ переходы.

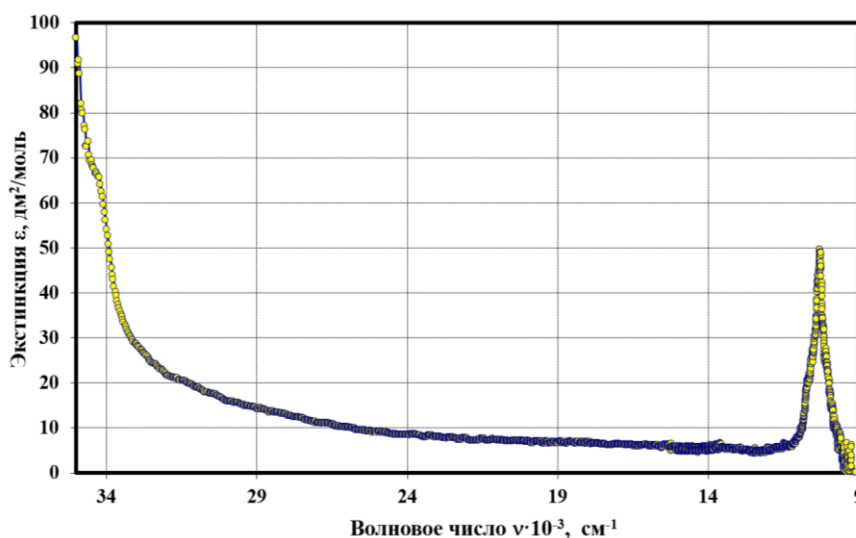


Рис. 2. Электронные спектры поглощения 0,2 М раствора YbCl_3 в 1 М растворе HCl

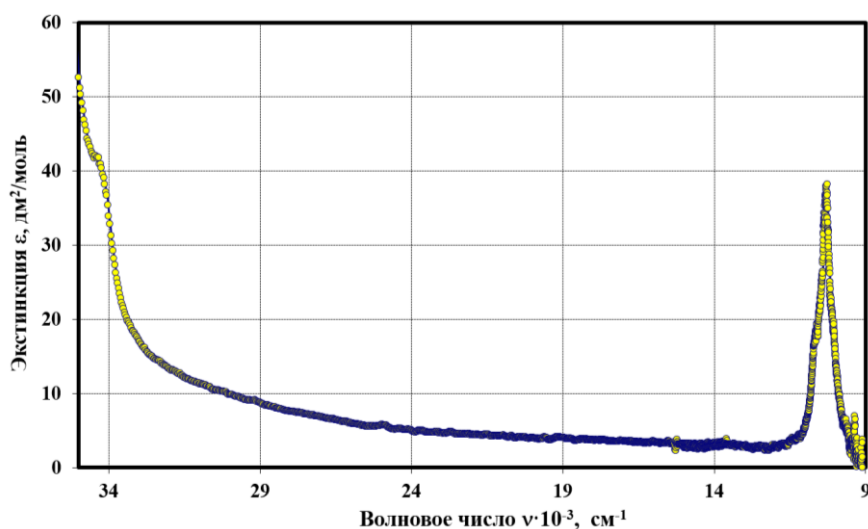


Рис. 3. Электронные спектры поглощения 0,3 М $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ в 1 М растворе HCl

Положение максимума и экстинкция основной полосы поглощения
в спектре YbCl_3 по данным разных авторов

	Наши данные			Banks [1], в расплавленном LiCl-KCl при 400 °C	MasatoMamiya [2], в расплавленном LiCl-NaCl-KCl при 400 °C	Carnall [3], в расплавленном $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ при 150 °C
	NaCl-KCl при 970 °C	0,2 М раствора YbCl_3 в 1 М растворе HCl	0,3 М раствора $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ в 1 М растворе HCl			
λ_{max} , нм	975	972	972	975	975	975
ε_{max} , $\text{DM}^2/\text{МОЛЬ}$	14	48,0	37,5	12,5	3,2	3,8

Выводы

Электронные спектры поглощения разбавленных растворов YbCl_3 в расплавленных хлоридах щелочных металлов были изучены в широком температурном диапазоне. В ближней ультрафиолетовой области наблюдается край мощной полосы поглощения, в видимой области отсутствует, а в ближней инфракрасной наблюдается узкая асимметричная полоса с максимумом при 975 нм ($10\,256\text{ см}^{-1}$). Положение максимума не смещается при замене одной соли-растворителя на другую. Асимметрия этой полосы является результатом расщепления под воздействием поля лиганда Oh -симметрии.

Список источников

1. Banks C. V., Heusinkveld M. R. and O’Laughlin J. W. Anal. Chem. 1961. 33. pp. 1235–1240.
2. Mamiya M. Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1965. 38, № 2. pp. 178–183.
3. Carnall W. T., Anal. Chem. 1962. 34, 786.
4. Иванов А. Б., Соболев А. А., Волкович В. А., Васин Б. Д. Электрохимическое и спектроскопическое исследование поведения иттербия в расплаве эвтектической смеси хлоридов натрия и цезия // Расплавы. 2015. № 1 С. 55–63.
5. Колобов А. Ю., Потапов А. М., Хохлов В. А. Получение разбавленных растворов трихлоридов редкоземельных металлов хлорированием их оксидов в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl // Расплавы. 2024. № 6. С. 663–675.
6. Колобов А. Ю., Потапов А. М., Хохлов В. А. Получение разбавленных растворов хлоридов лантана (III) и неодима (III) в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 249–254.
7. Волкович В. А., Медведев Е. О., Васин Б. Д. и др. Спектроскопическое исследование процессов хлорирования оксидов лантаноидов в расплавах хлоридов щелочных металлов // Расплавы. 2006. №. 5. С. 21–28.

8. Kolobov A., Khokhlov V., Potapov A., Kochedykov V. Chlorine solutions in molten alkali chlorides // *Zeitschrift für Naturforschung. Section A: Journal of Physical Sciences*. 2007. Vol. 62, No. 3–4. P. 205–212.
9. Kettle S. F. A. *Physical Inorganic Chemistry*. Oxford; N. Y.; Tokyo, 1996. P. 490.

References

1. Banks C. V., Heusinkveld M. R. and O’Laughlin J. W. *Anal. Chem.*, 1961, 33, pp. 1235–1240.
2. Masato Mamiya. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38, no. 2, pp. 178–183.
3. Carnall W. T. *Anal. Chem.*, 1962, 34, 786.
4. Ivanov A. B., Sobolev A. A., Volkovich V. A., Vasin B. D. Ehlektrokhimicheskoe i spektroehlektrokhimicheskoe issledovanie povedeniya itterbiya v rasplave ehvtekticheskoy smesi khloridov natriya i ceziya [Electrochemical and spectroelectrochemical study of ytterbium behavior in sodium and caesium chlorides eutectic mixture]. *Rasplavy*, 2015, No. 1, pp. 55–63. (In Russ.).
5. Kolobov A. Yu., Potapov A. M., Khokhlov V. A. Poluchenie razbavlennykh rastvorov trihloridov redkozemel'nykh metallov hlorirovaniem ih oksidov v rasplavlennoj ekvimol'noj smesi NaCl-KCl [Preparation of diluted solutions of rare-earth metal trichlorides by chlorination of their oxides in a molten NaCl-KCl equimolar mixture]. *Rasplavy*, 2024, No. 6, pp. 663–675. (In Russ.).
6. Kolobov A. Yu., Potapov A. M., Khokhlov V. A. Poluchenie razbavlennykh rastvorov khloridov lantana (III) i neodima (III) v rasplavlennoj ekvimolyarnoy smesi NaCl-KCl [Preparation of diluted solutions of lanthanum (III) and neodymium (III) chlorides in a molten NaCl-KCl equimolar mixture]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Seriya: Tekhnicheskie nauki*, 2024, Vol. 15, No. 1, pp. 249–254. (In Russ.).
7. Volkovich V. A., Medvedev E. O., Vasin B. D., et al. Spektroskopicheskoe issledovanie processov hlorirovaniya oksidov lantanoidov v rasplavah hloridov shchelochnykh metallov [Spectroscopic study of the chlorination processes of lanthanide oxides in melts of alkali metal chlorides]. *Rasplavy*, 2006, No. 5, pp. 21–28. (In Russ.).
8. Kolobov A., Khokhlov V., Potapov A., Kochedykov V. Chlorine solutions in molten alkali chlorides. *Zeitschrift für Naturforschung. Section A: Journal of Physical Sciences*, 2007, Vol. 62, No. 3–4, pp. 205–212.
9. Kettle S. F. A. *Physical Inorganic Chemistry*. Oxford, N. Y., Tokyo, 1996, p. 490.

Информация об авторах

А. М. Потапов — доктор технических наук, ведущий научный сотрудник;
А. Б. Салюлев — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
А. Ю. Колобов — кандидат технических наук, начальник лаборатории АО «ДИНУР».

Information about the authors

A. M. Potapov — DSc (Chemistry), Leading Researcher;
A. B. Salyulev — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
A. Yu. Kolobov — PhD (Chemistry), Head of the DINUR Laboratory.

Статья поступила в редакцию 26.05.2025; одобрена после рецензирования 16.06.2025; принята к публикации 30.06.2025.
The article was submitted 26.05.2025; approved after reviewing 16.06.2025; accepted for publication 30.06.2025.