

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

на правах рукопису

ХАЙЛОВА ОЛЕНА ГЕНАДІЇВНА

Е.Хайлова

**РОЗЧИННІСТЬ ОКСИДІВ У РОЗТОПЛЕНИХ
ГАЛОГЕНІДАХ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ**

02.00.04 — Фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 1994

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00778395 (\$)

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

на правах рукопису

ХАЙЛОВА ОЛЕНА ГЕНАДІЇВНА

**РОЗЧИННІСТЬ ОКСИДІВ У РОЗТОПЛЕНИХ
ГАЛОГЕНІДАХ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ**

02.00.04 — Фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 1994

Роботу виконано у інституті монокристалів Національної Академії Наук України (Харків).

Науковий керівник - кандидат хімічних наук,
Чергинець Віктор Леонідович

Офіційні опоненти - доктор хімічних наук,
Лебідь Валентин Ілліч
Харківський держуніверситет

кандидат хімічних наук,
Долженко Юрій Іванович
Харківський технічний
університет

Провідна установа - Інститут загальної та неорганічної
хімії ім.В.І.Вернадського
НАН України (м.Київ)

Захист відбудеться "2" чудня 1994 р. на засіданні спеціалізованої вченої ради (Д 053.06.06) при Харківському державному університеті (310 077, Харків, пл. Свободи, 4, ауд. 7-80). 19⁰⁰2.

З дисертацією можна ознайомитися у Центральній науковій бібліотеці Харківського державного університету.

Автореферат розіслано "26" квітня 1994 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, кандидат хімічних наук,
доцент

Л.О.Слета

Л.О.Слета



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Іонні розплави є перспективними розчинниками для проведення різноманітних технологічних процесів, оскільки вони мають ряд цінних властивостей, у тому числі високу електропровідність, здатність до електролітичного розкладання з можливістю одержання найбільш активних металів (лужних та лужноземельних), а також пеметалів (бор, кремній), порівняно низьку густину та пружність насиченого пару при відносно високих температурах (порядку 1000 К), дуже широкий температурний діапазон рідкого стану. В іонних розплавах можна створювати надзвичайно високі концентрації вільних іонів (наприклад, у розтопленому LiCl концентрація іонів перевищує 20 моль/л). Крім перелічених властивостей, розтоплені солі мають і деякі особливості, важливі для тих чи інших практичних застосувань.

Розплави-розчинники мають перевагу перед водними розчинами з точки зору охорони навколишнього середовища: відсутність рідких відходів виробництва, відносна легкість регенерації розплава-розчинника, безвідходність технологій, що базуються на їх використанні. Цими причинами і обумовлений значний інтерес як до досліджень різноманітних властивостей розплавів, так і до створення нових технологічних процесів, в яких застосовуються сольові суміші.

Одним з напрямів дослідження розтоплених сумішей, істотно розвинутих за останні десятиріччя, є вивчення розчинності речовин (найчастіше оксидів) у розтоплених іонних сумішах та кислотно-основної рівноваги на їх фоні; важливість цього напрямку обумовлена тим, що він зв'язаний з вивченням впливу домішок на фізико-хімічні властивості розтоплених сумішей.

Дослідження розчинності оксидів у розтоплених іонних сумішах має істотне практичне значення. Так, в деяких випадках потрібно, щоб розтоплена суміш добре розчиняла матеріал, який обробляють (флюси, суміші для травлення поверхні, розчинники для вирощування оксидних монокристалів). Навпаки, при вирощуванні монокристалів галогенідів лужних металів з розтоплених KCl, CsI, NaI потрібно, щоб розчинність оксидів у згаданих розтоплених галогенідах була незначною.

Дані по розчинностям та дисоціації оксидів металів в іонних розплавах дають змогу прогнозувати стабільність розтоплених сумішей типу $KCl-NaCl-MeCl_n$ в процесі електролітичного осадження відповідних металів у присутності кисневих домішок, а також враховувати кількість оксидів, які утворюються при цьому і погіршують якість осаджуваного метала або покриття.

Дані по розчинності можуть знайти безпосереднє застосування і при одержанні багатокомпонентних оксидних композитів шляхом їх співосадження з розтоплених іонних сумішей.

Практично важливим результатом таких досліджень може бути розробка нових матеріалів та створення принципово нових технологій, що базуються на застосуванні розчинів у розтоплених сольових сумішах.

Розтоплені суміші галогенідів лужних металів належать до числа найбільш використовуваних у техніці. Проте кількісні дані по розчинностях оксидів відомі тільки для розтопленої суміші $KCl-NaCl$, тоді як для більш складних розтоплених сумішей хлоридів лужних металів, а також розтоплених сумішей з іншими галогенід-іонами, що застосовуються зокрема для вирощування скінтіляційних монокристалів, такі дані відсутні.

Сказане дає змогу зробити висновок про актуальність дослідження розчинності оксидів у розтоплених сумішах галогенідів лужних металів з різним аніонним та катіонним складом при різних температурах.

Мета цієї роботи - дослідження розчинності оксидів лужноземельних та перехідних металів у розтоплених сумішах $CsCl-KCl-NaCl$ та $CsBr-KBr$ для одержання бази даних по розчинностях оксидів у згаданих розтоплених сумішах та виявлення загальних закономірностей розчинності оксидів у розтоплених галогенідах лужних металів.

Для досягнення поставленої мети у роботі було необхідно вирішити такі задачі:

- дослідити роботу мембранного кисневого електроду $Pt(O_2)|ZrO_2$ у розтоплених сумішах $CsCl-KCl-NaCl$ та $CsBr-KBr$ з метою з'ясувати можливість його використання як індикаторного при потенціометричних дослідженнях рівноваги з участю оксид-іонів;
- удоскопалити потенціометричний метод визначення розчинності оксидів, метод обробки результатів потенціометричного титрування з метою одержання вичерпної інформації за даними титрування;
- визначити добутки розчинності (P) та константи дисоціації (K) оксидів лужноземельних металів (група ІІа), діади $Zn-Cd$, свинцю (ІІ), елементів 1-го перехідного ряду (Mn, Co, Ni, Cu) таблиці Менделєєва у розтоплених $CsCl-KCl-NaCl$ і $CsBr-KBr$.

Наукова новизна та практичне значення роботи.

1. Вивчено роботу мембранного кисневого електроду у розтоплених сумішах $CsCl-KCl-NaCl$ при $600^\circ C$ та $700^\circ C$ і $CsBr-KBr$ при $700^\circ C$. Показано, що калібровочні залежності мають злам, положення якого залежить від температури, який ділить їх на дві області - з тангенсами кутів нахилу $\frac{2.3RT}{F}$ та $\frac{1.15RT}{F}$.
2. Запропоновано метод визначення добутків розчинності з одночасним використанням металічного та кисневого електродів, який дає

зможу істотно уточнювати одержані дані, оскільки всі рівноважні концентрації учасників реакції визначаються прямим (потенціометричним) методом.

3. Розроблено метод визначення областей існування насиченого та ненасиченого розчинів в процесі титрування та розрахунку параметрів, які описують рівновагу у відповідних умовах.
4. Вперше одержані дані по добуткам розчинності оксидів у розтоплених сумішах CsCl-KCl-NaCl при 600°C та 700°C і CsBr-KBr при 700°C.
5. Встановлено, що залежності добутків розчинності від електронегативності катіонів та температури плавлення оксидів складаються з двох областей - для перехідних та лужноземельних металів відповідно. Показано, що для хімічних аналогів залежності розчинності від температури плавлення мають нахил, що відповідає рівнянню Шредера, температурні коефіцієнти розчинності оксидів у розтоплених хлоридних сумішах близькі до передбачених рівнянням Шредера. Розчинність оксидів у досліджених розтоплених хлоридних сумішах зростає з підвищенням температури.
6. Виявлено, що у вивчених розтоплених сумішах розчинність, S , залежить від радіуса катіона, r_k ; нахил залежностей $-\lg S - \frac{1}{r_k}$ приблизно однаковий для всіх вивчених розтоплених сумішей. Для розтоплених сумішей з однаковим аніоном розчинності приблизно однакові і можуть бути розраховані як функція радіуса катіона.
7. Знайдено, що розчинність оксидів зростає зі зростанням параметру кубічної кристалічної решітки.
8. При переході від хлоридних розтоплених сумішей до бромідних розчинність оксидів (віднесена до 1 молю суміші) та їх дисоціація знижуються.

Положення, внесені до захисту:

1. Мембранний кисневий електрод $Pt(O_2)|ZrO_2$ у досліджених розплавах працює оборотно і може бути рекомендований для досліджень як при високих, так і при низьких значеннях $pO(-\lg m_{O_2}^0)$.
2. Діаграми $E - p\Theta$ можуть бути використані для оцінки насиченості розчину відносно оксиду, що досліджується, в умовах титрування.
3. Розчинність оксидів у розтоплених галогенідах лужних металів практично не залежить від катіонного складу розтопленої суміші.

4. Зміна аніона розплава-розчинника істотно впливає на добуток розчинності оксиду. Збільшення асоціації розплаву призводить до зменшення розчинності оксиду.
5. Залежність розчинності оксиду від електронегативності за Оллредом-Роховим складається з двох областей, що пов'язано з різним ефективним зарядом катіонів для s- і d- елементів. При високих температурах вплив ефективного заряду катіона на розчинність зменшується.
6. Підвищення температури розтопленої суміші призводить до руйнування сольватних оболонок катіонів, при цьому відтворюваність лінійної залежності розчинності оксидів від оберненого квадрата радіуса катіона підвищується.

Публікації та апробація роботи.

Основні результати дисертації опубліковані в одинадцяти роботах. Матеріали дисертаційної роботи було докладено на V Міжнародному симпозиумі по розчинності "5th International Symposium on Solubility Phenomena" (Москва, 1992) та X Всесоюзній конференції з фізичної хімії і електрохімії іонних розплавів та твердих електролітів (Єкатеринбург, 1992).

Структура та обсяг роботи.

Дисертація складається із вступу, п'яти глав, висновків, списку цитованої літератури (52 найменувань) і Додатку. Перша глава вміщує огляд та аналіз літературних даних по дослідженню розчинності оксидів металів у розтоплених галогенідах лужних металів. У другій главі описано техніку експерименту (конструкція апаратури, методика вимірів, розрахунок констант рівноваги, статистична обробка експериментальних даних), а також запропоновано метод визначення насиченості розчину відносно оксиду, що досліджується на базі потенціометричних даних. Глава III вміщує результати калібровки кисневого електроду в досліджуваних розтоплених сумішах. Описані особливості кривих потенціометричного титрування катіонів донорами оксид-іонів та запропоновано метод визначення добуток розчинності оксидів з одночасним застосуванням двох індикаторних електродів: металічного та кисневого. У главі IV наведені результати потенціометричного титрування катіонів двоцвалентних металів у досліджуваних розплавах. Глава V присвячена обговоренню одержаних результатів та загальних закономірностей розчинності оксидів у розтоплених галогенідах лужних металів. У Додатку наведені літературні дані про дифузійні потенціали і поправки до потенціалу газового кисневого електроду при зміні зовнішнього тиску.

Робота складається з 104 сторінок машинописного тексту, з яких 16 сторінок займають рисунки, 24 - таблиці(49), 6 - список цитованої лі-

температури, 2 – Додаток.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовується актуальність теми, задачі і мета роботи, її новизна і практичне значення.

В главі 1 проаналізовано стан робіт по дослідженню кислотних властивостей катіонів металів та розчинностей оксидів у розтоплених сумішах галогенідів лужних металів.

У главі 2 наведено метод визначення насиченості розчину відносно оксиду, що досліджується, за потенціометричними даними.

Для встановлення насиченості розчину будували залежність $E - p\Theta$, де

$$p\Theta = -lg|m_{Me^{2+}}^{\circ} - m_{O_2-}^{\circ}|, pO > 3, \quad (1)$$

У табл.1 наведені рівняння, які зв'язують е.р.с. та рівноважні молярності реагентів з параметрами рівноваги у насиченому та ненасиченому розчині.

Таблиця 1.

Зв'язок е.р.с., молярностей реагентів з K та P у насиченому та ненасиченому розчинах.

Насичений розчин	Ненасичений розчин
$P = (m_{Me^{2+}}^{\circ} - m_{O_2-}^{\circ}) \cdot 10^{-pO}$	$K = \frac{(m_{Me^{2+}}^{\circ} - m_{O_2-}^{\circ}) \cdot 10^{-pO}}{m_{O_2-}^{\circ} - 10^{-pO}}$
$pP = -lg m_{Me^{2+}}^{\circ} - m_{O_2-}^{\circ} + pO = pO + p\Theta$	$pK = -lg m_{Me^{2+}}^{\circ} - m_{O_2-}^{\circ} + pO + pm_{O_2-}^{\circ} = pO + p\Theta + pm_{O_2-}^{\circ}$
$\frac{dE}{dp\Theta} = \frac{dE}{d(pO)} \cdot \frac{d(pO)}{dp\Theta} =$ $= \frac{dE}{d(pO)} \cdot \frac{d(pP - p\Theta)}{d(p\Theta)} = -\frac{d(E)}{d(pO)}$	$\frac{dE}{dp\Theta} = \frac{dE}{d(pO)} \cdot \frac{d(pO)}{dp\Theta} =$ $= \frac{dE}{d(pO)} \cdot \frac{d(pK - p\Theta - pm_{O_2-}^{\circ})}{d(p\Theta)} =$ $= -\frac{dE}{d(pO)} \cdot \left(1 - \frac{d(pm_{O_2-}^{\circ})}{d(p\Theta)}\right) =$ $= -\frac{dE}{d(pO)} \cdot \frac{m_{Me^{2+}}^{\circ}}{m_{O_2-}^{\circ}}$

У ненасиченому розчині залежність $E - p\Theta$ є нелінійною, для неї притаманне різке, що поступово уповільнюється, зниження E (або pO) у початку кривої титрування, тоді як у області насиченого розчину нахил залежності $E - p\Theta$ є незмінним та дорівнює тангенсу кута нахилу калібровочної залежності у відповідному інтервалі pO .

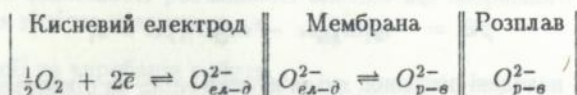
Якщо у процесі титрування значення рівноважного pO менше 3, то використання цього методу неправомірне. В такому разі потрібно будувати залежність $E - p\Theta$, де $\Theta = -lgm_{O_2-}^{\circ}$.

Доцільність такої процедури у тому, що у відсутності сильної взаємодії графік залежності $E - p\Theta$ йде паралельно калібровочній прямій для малодисоційованого оксиду, а у разі повної дисоціації ця залежність

повністю збігається з калібровочною. Початок осадження оксиду супроводжується значним відхилом графіку $E - pO$ від калібровочного. Закінчення процесу характеризується зростанням тангенсу кута нахилу залежності та її асимптотичним наближенням до калібровочної. Внаслідок згаданих вище особливостей на графіку утворюється випуклість, величина якої зменшується зі зростанням розчинності оксиду.

В третій главі досліджена робота мембранного кисневого електроду у розплавах $CsCl-KCl-NaCl$ та $CsBr-KBr$, приведені та проаналізовані криві потенціометричного титрування катіонів у цих розплавах.

Мембранні кисневі електроди відрізняються від газових тим, що електродному процесу передуює стадія переносу оксид-іона крізь мембрану:



і завдяки мембрані контакт металу електрода з розплавом виключено. Електрод працює відповідно до рівняння Нернста, якщо при даній температурі провідність твердого електроліту повністю іонна. Експериментальні значення коефіцієнтів калібровочного рівняння $E = E_0 + k \cdot pO$ наведені в табл. 2.

Усі одержані залежності є аналогічними та складаються з двох частків: один з тангенсом $\frac{\partial E}{\partial pO}$, близьким до $\frac{1.15RT}{F}$, при високих значеннях pO , а другий - з тангенсом $\frac{\partial E}{\partial pO}$, близьким до $\frac{2.3RT}{F}$, при низьких pO .

Електрод $Pt(O_2)|ZrO_2(Y_2O_3)$ є задовільно оборотним у всіх вивчених розплавлених сумішах та може використовуватися для потенціометричних досліджень.

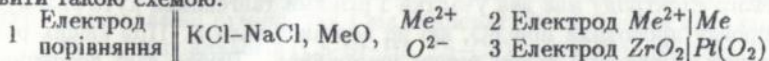
Таблиця 2.

Коефіцієнти калібровочних залежностей $E - pO$.

Розплав	t, °C	E_0 , В	$\frac{\partial E}{\partial pO}$	Прим.
CsCl-KCl-NaCl	600	-0.475 ± 0.010	0.207 ± 0.004	$pO < 4$
		0.005 ± 0.016	0.089 ± 0.004	$pO > 4$
	700	-0.538 ± 0.026	0.235 ± 0.010	$pO < 3$
		-0.151 ± 0.010	0.106 ± 0.020	$pO > 3$
CsBr-KBr	700	-0.454 ± 0.007	0.204 ± 0.004	$pO < 3$
		-0.172 ± 0.010	0.110 ± 0.010	$pO > 3$

У третій главі також запропоновано метод визначення добутоків розчинності оксидів з одночасним використанням двох індикаторних електродів - кисневого та металічного. Цей метод був використаний для визначення добутоків розчинності оксидів міді (I) та нікелю (II).

Коло для проведення потенціометричних досліджень можна представити такою схемою:



Перед дослідженням кола 1-2 та 1-3 були відкалібровані додатками Me^{2+} та O^{2-} . При титруванні катіона додатками основи вимірювалися одночасно дві е.р.с. - E_{1-2} та E_{1-3} . Далі на підставі калібровочних даних проводився розрахунок рівноважних молярностей катіонів металу та оксид-іонів.

Порівняння результатів, що були одержані методом потенціометричного титрування та запропонованим методом, показує, що останній дає змогу одержувати набагато точніші результати, оскільки рівноважні молярності учасників рівноваги визначаються прямим (потенціометричним) методом. Проте цей метод можна використовувати тільки тоді, коли з металу, який досліджується, можна виготовити електрод, і якщо метал не схильний до утворення оксидів (або іонів) з проміжним ступенем окиснення.

Потреба зіставлення отриманих результатів вимагає єдиної методики дослідження. Тому незважаючи на перевагу наведеного вище методу, в роботі використовувався звичайний метод потенціометричного титрування.

В четвертій главі наведені дані потенціометричного титрування оксидів двохвалентних металів та міді (I) у розтоплених сумішах CsCl-KCl-NaCl при 600°C та 700°C і CsBr-KBr при 700°C. Добутки розчинності та константи дисоціації досліджених оксидів, розраховані до потенціометричним даним, наведені в табл.3.

Таблиця 3.

Дані по $pP(-lgP)$ та $pK(-lgK)$ вивчених оксидів у розтоплених сумішах галогенідів лужних металів (у молярних долях).

Оксид	CsCl-KCl-NaCl				CsBr-KBr	
	600°C		700°C		700°C	
	pP	pK	pP	pK	pP	pK
BaO	4.75	-	~4.5	-	5.16	2.45
SrO	5.81	2.71	5.54	2.14	6.82	3.76
CaO	7.73	3.71	6.86	2.99	9.93	-
MgO	12.68	-	11.68	-	12.76	-
MnO	9.73	-	9.49	-	10.70	-
CoO	10.92	-	10.50	-	11.33	-
NiO	12.60	-	11.42	-	12.71	-
Cu ₂ O	6.95	3.29	6.35	2.59	-	-
ZnO	8.80	-	8.15	4.07	11.03	-
CdO	7.54	-	7.09	-	9.35	-
PbO	8.21	5.08	7.04	4.03	8.52	5.81

У гл.3 було показано, що калібровочна залежність для мембранного кисневого електроду має два участки з різними тангенсами кута нахилу. Калібровку проводили при pO , які не перевищували 5. При вищих pO проводити калібровку таким чином неможливо. Проте дані потенціометричного титрування катіонів дають змогу оцінити оборотність кисневих електродів при високих pO на підставі розрахунків з табл.1.

Залежності $E - pO$ при високих pO мають тангенс кута нахилу, відповідний до тангенсу кута нахилу для кисневого електроду в цій області. Обробка залежностей методом найменших квадратів дає тангенси кутів нахилу, які є близькими до одержаних калібровкою електродної системи сильною основою. Це свідчить про те, що кисневий електрод $Pt(O_2)|ZrO_2$ працює оборотно до оксид-іонів навіть при високих pO (7-8), які мають місце при надлишку катіонів, що входять до складу всіх досліджених оксидів, і може бути використаний для дослідження рівноваги у цьому інтервалі pO .

В п'ятій главі наведені кореляції розчинностей оксидів у розтоплених сумішах галогенідів лужних металів з фізичними властивостями оксида або катіона металу, який утворює оксид.

Розчинність речовини у розчинниках при різних температурах розчину та температурах плавлення речовини, що розчиняється, можна оцінити за допомогою рівняння Шредера:

$$\ln N = \frac{\Delta H_{n.a.} \cdot (T - T_{n.a.})}{R \cdot T \cdot T_{n.a.}} \quad (2)$$

Враховуючи $N_{Me^{2+},нас} = \sqrt{pP_{N,MeO}}$ і

$$\Delta H = 25(\pm 4) \cdot T_{n.a.} \left(\frac{Дж}{моль} \right) \approx 3RT_{n.a.}, \quad (3)$$

можно одержати формули, які зв'язують зміну розчинності оксидів з їх температурами плавлення та температурою розтопленої суміші:

$$\lg P = 2.6 - 2.6 \cdot \frac{T_{n.a.}}{T}, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial(\lg P)}{\partial T_{n.a.}} \right)_T = -\frac{2.6}{T}, \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial(\lg P)}{\partial T} \right)_{T_{n.a.}} = \frac{2.6 \cdot T_{n.a.}}{T^2}. \quad (6)$$

Рівняння (5) показує, як повинна змінюватися розчинність оксидів у розтоплених суміші зі зміною їх температур плавлення, ця величина має постійне значення при постійній температурі - 0.004 при 600°C та 0.003

при 700°C. Рівняння (6) - це передбачене рівнянням Шредера значення температурного коефіцієнта розчинності, який залежить як від температури розплавленої суміші, так і від температури плавлення оксиду.

Для хімічних аналогів (Ca-Sr-Ba, Zn-Cd) залежність розчинності від температури плавлення має тангенс кута нахилу, який відповідає рівнянню (5). Зміна розчинності оксидів з підвищенням температури задовільно згоджується з рівнянням Шредера та в більшості випадків може описуватися рівнянням (6). Близькі до теоретичних значення $\frac{dS}{dT}$ свідчать про однакові відхилення властивостей насичених розчинів від ідеальності та про практично однакові зміни цих відхилів з підвищенням температури.

Розчинність оксиду у розтоплених суміші повинна бути зв'язаною з електронегативністю катіона, який входить до його складу, проте зіставлення розчинності оксидів з електронегативністю за Полінгом, Маллікеном та Сандерсоном не дозволяє одержати кореляцій для оксидів перехідних металів, хоч залежність для оксидів лужноземельних металів спостерігається.

Залежність розчинності оксидів від електронегативності за Оллредом-Роховим розгалужується на дві області - для перехідних та лужноземельних металів. Обидві залежності практично лінійні. Оскільки тангенси кутів нахилу близькі, їх розбіжність можна пояснити різницею ефективного заряду для катіонів з різною електронною конфігурацією. На базі цього можна припустити, що у високотемпературних розплавах кореляції розчинності оксидів з їх радіусами значно спрощуються.

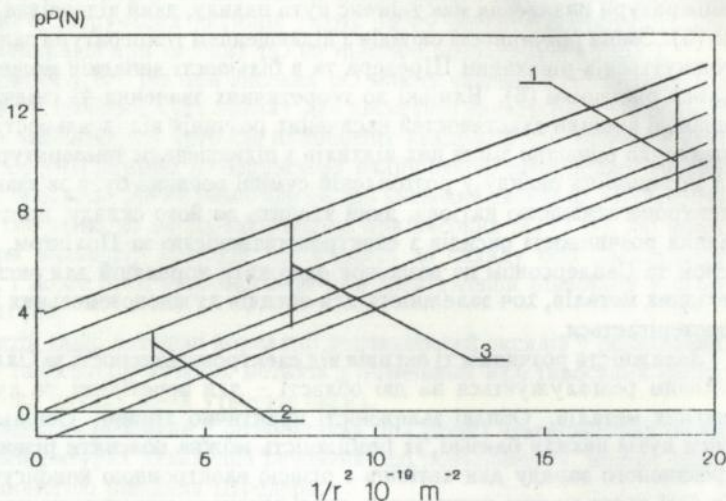
Одержані дані свідчать про те, що залежність розчинності оксидів від радіуса катіона є загальною властивістю для всіх оксидів незалежно від положення елемента в Періодичній системі. У всіх досліджених розтоплених сумішах спостерігається чітка залежність розчинності оксидів від оберненого квадрату радіуса катіона. Точки цієї залежності задовільно лягають на пряму:

$$pP = pP_{N,r=\infty} + \frac{\partial pP}{\partial \left(\frac{1}{r^2}\right)} \cdot \frac{1}{r_k^2} \quad (7)$$

Дослідження, проведені в розтоплених хлоридах, свідчать про те, що у розплавах з однаковим аніоном, а саме KCl-NaCl та CsCl-KCl-NaCl розчинності оксидів близькі між собою. Знайдений факт дає змогу запропонувати одержані залежності як формули для оцінки розчинності оксидів у відповідних розплавах при даній температурі.

Зростання параметру кубічної решітки призводить до підвищення розчинності. Це можна пояснити тим, що збільшення сталої решітки "а" призводить до послаблення взаємодії між іонами або молекулами в кристалах оксиду, що полегшує розчинення і, отже, сприяє підвищенню розчинності.

На рис. подані кореляції розчинності оксидів з $\frac{1}{r^2}$ при $P=0.95$ в досліджених розплавах галогенідів лужних металів.



Залежність розчинності оксидів від $\frac{1}{r^2}$ в розплавах:

1 - CsCl-KCl-NaCl, 600°C; 2 - CsCl-KCl-NaCl, 700°C; 3 - CsBr-KBr, 700°C.

Як було згадано вище, при однаковій температурі розчинності оксидів у різноманітних розтоплених хлоридах лужних металів практично однакові. Слід відзначити, що з підвищенням температури залежність розчинності оксидів від оберненого радіуса катіона стає більш чіткою, про що свідчить звуження інтервалу надійності.

На взаємодію заряджених частинок (Me^{2+} , O^{2-}) у розтоплених сумішах впливає ряд факторів, які ускладнюють опис таких взаємодій. Це перш за все сольватація. При невисоких температурах сольватні оболонки катіонів мають досить значні розміри і загальної кореляції кристалохімічного радіуса (r_k) з радіусом сольватованого катіона (r_s) не спостерігається, оскільки останній залежить від електронної конфігурації металу (катіона). Підвищення температури сприяє руйнуванню сольватних оболонок і наближенню r_s до r_k . Це підтверджується звуженням інтервалу надійності залежності rP від $\frac{1}{r^2}$ з підвищенням температури. При високих температурах властивості катіона максимально наближуються до властивостей зарядженої кулі, а вплив сольватації помітно слабшає.

При переході від хлоридів до бромідів спостерігається значне зниження розчинності всіх досліджених оксидів. Заміна аніону розчинника $Cl^- \rightarrow Br^-$ призводить до зменшення pR на 1-2 порядки, одночасно слабшає дисоціація молекулярного оксиду у насиченому розчині.

Існують дві можливі причини зміни розчинності оксидів у розплавах: зміна комплексоутворюючої здатності аніона та різний ступінь асоціації іонів розплава-розчинника. Перша причина повинна призводити до значного зростання розчинності, друга ж, навпроти, веде до зниження розчинності у розтоплених бромідах порівняно з хлоридними. Експеримент свідчить про те, що внесок асоціації у зміну розчинності оксидів є більш істотним, ніж внесок комплексоутворюючої здатності аніона.

ПІДСУМКИ РОБОТИ

1. Досліджена робота кисневого електроду $Pt(O_2)|ZrO_2$ у розтоплених суміші $CsCl-KCl-NaCl$ (0.455: 0.245: 0.300) при 600 та 700°C і $CsBr-KBr$ (0.67: 0.33) при 700°C. Показано, що цей електрод є задовільно оборотним до оксид-іонів у розтоплених сумішах, при цьому при низьких pO тангенс кута нахилу дорівнює $\frac{2.3RT}{F}$, а при високих pO - $\frac{1.15RT}{F}$. Підвищення температури розтоплених хлоридів веде до зміщення точки зламу калібровочної залежності в область низьких pO . Відтворюваність калібровочних залежностей дає змогу використовувати мембранний електрод для кількісних досліджень рівноваги з участю оксид-іонів у розтоплених хлоридах та бромідах. Залежності $E - pO$, які побудовані за результатами титрування катіонів, підтверджують оборотність мембранного кисневого електроду при високих pO .
2. Запропоновано метод визначення добуток розчинності оксидів у розтоплених сумішах з одночасним використанням металічного і кисневого електродів, що істотно підвищує точність розрахунків внаслідок прямого визначення рівноважних концентрацій іонів. Розроблено метод, який дозволяє тільки за даними титрування відокремити області насиченого та ненасиченого розчинів, в яких рівновага описується добутком розчинності та константою дисоціації відповідно. За допомогою цього методу розраховані розчинності оксидів у розтоплених сумішах, в деяких випадках визначена повна (з урахуванням молекулярного оксиду) розчинність оксидів у досліджених розтоплених сумішах.
3. Вперше визначені добутки розчинності та, в деяких випадках, константи дисоціації оксидів - MgO , CaO , SrO , BaO , MnO , CoO , NiO , Cu_2O , ZnO , CdO , SnO , PbO - у розтоплених хлоридах та бромідах. Показано, що розчинності оксидів (у молярних долях) у різних за

складом розтоплених хлоридів близькі між собою, що свідчить про незначний вплив катіонного складу вивчених розчинників на розчинність оксидів. Знайдено, що розчинність оксидів у розтоплених бромідах значно нижча, ніж у розтоплених хлоридах.

4. Побудовані залежності розчинності оксидів від радіуса катіона для різних температур. Знайдено, що тангенс кутів нахилу залежностей $rP - \frac{1}{r^2}$ для хлоридних і бромідних розплавів практично однакові. Це свідчить про те, що при високих температурах зміна сольватуючої здатності розплава-розчинника по відношенню до різних катіонів однакова. Відтворюваність залежності $rP - \frac{1}{r^2}$ з підвищенням температури зростає, що свідчить про послаблення сольватації з підвищенням температури і зростання внеску електростатичної складової міжіонної взаємодії.
5. Залежність розчинності оксидів від їх температури плавлення розгалужується на дві області – оксидів лужноземельних та перехідних елементів – в обох досліджених розплавах. Це, імовірно, може бути пов'язане з різним ступенем іонності оксидів різних груп. Встановлено, що температурний коефіцієнт розчинності в хлоридних розплавах знаходиться в задовільному узгодженні з теоретичним, одержаним з рівняння Шредера. Показано, що для хімічних аналогів (Ca-Sr-Ba, Zn-Cd) спостерігається залежність розчинності від температури плавлення, нахил цієї залежності співпадає з теоретичним (рівняння Шредера).
6. Кореляція розчинності оксидів з електронегативністю за Олредом-Роховим розгалужується на дві залежності з близькими нахилами. Зміщення залежностей може бути пов'язане з систематичною різницею ефективного заряду катіонів s- (лужноземельні) та d- (перехідні) елементів.
7. Розчинність оксидів з кубічною кристалічною решіткою зростає зі збільшенням параметру решітки для відповідного оксида. Ця залежність виконується для всіх досліджених оксидів з кубічною решіткою, для двох досліджених оксидів з гексагональною решіткою така залежність також просліджується.

Основні результати опубліковані в роботах:

1. Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г. Определение произведений растворимости оксидов в расплаве KCl-NaCl потенциометрическим методом с использованием металлического и кислородного электродов// Журн.неорг.хим.-1991.-Т.36,№5.-С.1277-1289.

2. Боярчук Т.П., Хайлова Е.Г., Чергинец В.Л. Потенциометрическое исследование растворимости оксидов в расплаве эвтектической смеси хлоридов цезия, калия и натрия при 600°C //Препринт ин-та монокристаллов ИМК-91-17.-1991.-N17.-14с.
3. Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г. Взаимодействие катионов Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} с оксид-ионами в расплаве эвтектической смеси CsCl-KCl-NaCl //Журн.неорг.хим.-1991.-Т.35,N12.-С.3205-3207.
4. Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г. Растворимость оксидов щелочноземельных металлов в расплаве эвтектической смеси CsCl-KCl-NaCl при 600°C // Журн.физ.хим.-1992.-Т.66,N6.-С.1654-1655.
5. Boyarchuk T.P., Khailova E.G., Cherginets V.L. Potentiometric measurements in molten chlorides. The oxide solubility in molten CsCl-KCl-NaCl at 600°C //Electrochimica Acta.-1993.-V.38,No10, P.1481-1485.
6. Хайлова Е.Г., Лысенко Т.А., Чергинец В.Л. Растворимость оксидов двухвалентных металлов в эвтектическом расплаве CsCl-KCl-NaCl при 700°C // Журн.неорг.химии.-1993.-Т.38,N1.-С.175-179.
7. Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г. О некоторых закономерностях растворимости оксидов в хлоридных расплавах// Журн.неорг.химии.-1993.-Т.38,N8.-С.1281-1285.
8. Cherginets V.L., Khailova E.G. On the solubilities of bivalent metal oxides in molten alkaline chlorides//Electrochim. Acta.-1994.-V.39,N6-P.823-829.
9. Cherginets V.L., Banik V.V., Blank A.B., Boyarchuk T.P., Khailova E.G. Studies of oxide solubility in molten chlorides//5th Int. Symp. Solubility Phenomena, 8-10.07.1992, Moscow.-Moscow:1992.-P.66.
10. Чергинец В.Л., Боярчук Т.П., Хайлова Е.Г., Лысенко Т.А. Растворимость оксидов в расплаве эвтектической смеси CsCl-KCl-NaCl //Тез.докл. X Всесоюз. конф. ф/х и электрохимии ионных распл. и тв. электролитов, Екатеринбург, 27-29.10.92.-Екатеринбург:1992.-Т.1.-С.67.
11. Бланк А.Б., Демирская О.В., Хайлова Е.Г., Чергинец В.Л. Потенциометрическое титрование катионов металлов основаниями Лукас-Флуда в расплаве CsBr-KBr при 700°C //Препринт ИМК-94-1 ин-та монокристаллов.-1994.-N1.-12с.

Хайлова Е.Г. Растворимость оксидов в расплавах галогенидов щелочных металлов.

Диссертация - на правах рукописи - на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04. - физическая химия, Харьковский государственный университет, Харьков, 1994.

Защищается 11 научных работ, в которых приведены результаты потенциометрических исследований растворимости оксидов - MgO, CaO, SrO, BaO, MnO, CoO, NiO, Cu₂O, ZnO, CdO, SnO, PbO - в расплавах CsCl-KCl-NaCl(0.455:0.245:0.30) при 600 и 700°C и CsBr-KBr(0.67:0.33) при 700°C. Рассмотрены корреляции растворимости изученных оксидов с их температурой плавления, радиусом и электроотрицательностью катиона, с параметрами кристаллической решетки. Показано, что влияние катионного состава растворителя на растворимость оксидов незначительно; при замене же аниона, т.е. при переходе от хлоридных расплавов к бромидным, растворимость оксидов существенно уменьшается. Температурный коэффициент растворимости в хлоридных расплавах находится в удовлетворительном соответствии с теоретическим, предсказанным на основании уравнения Шредера.

Khailova E.G. Oxide solubilities in molten alkaline halogenides.

Cand.Sci.Chem.Thesis (manuscript) on physical chemistry (02.00.04), Kharkov State University, Kharkov, 1994.

11 papers containing results of the potentiometric investigations of solubilities of oxides - MgO, CaO, SrO, BaO, MnO, CoO, NiO, Cu₂O, ZnO, CdO, SnO, PbO - in molten CsCl-KCl-NaCl (0.455:0.245:0.300) at 600 and 700°C and CsBr-KBr (0.67:0.33) at 700°C are defended. Correlations between solubilities of the oxides and their melting points, cation radii, electronegativities and lattice parameters have been stated. The effect of cation composition of solvents on oxide solubilities is revealed to be negligible, but the substitution of the anion of solvent, e.g. at the transition from molten chlorides to bromides solubilities of oxides are efficiently decreased. Temperature coefficients of solubility in chloride melts have been found to be closed to those predicted on the base of Shreder's equation.

Подписано к печати 14.10.94. Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.
Уч. изд. л. 1, 0. Усл. п. л. 1, 0. Тираж 80 экз. Зак. 28

Ротапринт Института монокристаллов. Харьков, пр. Ленина, 60.
Тел. 30-70-97.

454607

AB 31.155

AB 31.155