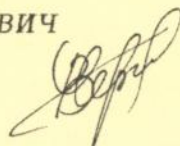


ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

---

На правах рукопису

ЧЕРГИНЕЦЬ ВІКТОР ЛЕОНІДОВИЧ



**КИСЛОТНО-ОСНОВНІ РІВНОВАГИ  
НА ФОНІ РОЗТОПЛЕНИХ ГАЛОГЕНІДІВ  
ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ**

02.00.04 — Фізична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

Харків — 1997

№. 38. 559

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

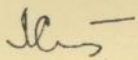
- Офіційні опоненти - доктор хімічних наук,  
професор  
Безуглий Василь Данилович  
Українська інженерно-педагогічна  
академія, м.Харків
- доктор фізико-математичних наук,  
професор  
Кошкін Володимир Моїсейович  
Харківський політехнічний університет
- доктор хімічних наук,  
професор  
Ткаленко Дмитро Анатолійович  
Національний технічний університет  
України "Київський політехнічний інститут"
- Провідна установа - Інститут загальної та неорганічної  
хімії ім.В.І.Вернадського  
НАН України (м.Київ)

Захист відбудеться 14 листопада 1997 р. в 14<sup>00</sup> на засіданні спеціалізованої вченої ради (Д 02.02.14) при Харківському державному університеті (310 077, Харків, пл. Свободи, 4, ауд. 7-80).

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

Автореферат розіслано "16" 09 1997 р.

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради, кандидат хімічних наук,  
доцент

 Л.О.Слета

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00751499 (Z)

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

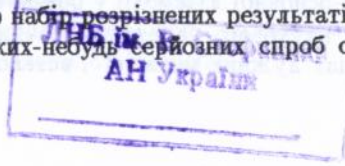
**Актуальність роботи.** Іонні розтопи широко застосовуються в науці та техніці як середовища для проведення різноманітних процесів, таких, як електроліз, електрохімічний синтез, вирощування монокристалів та ін. Практично повна дисоціація такого розчинника на іони, з яких він складається, дозволяє створювати високі щільності струму при електролізі, відсутність окислювачів ( $H^+$ ) дає змогу з розтоплених іонних сумішей виділяти продукти, що несумісні з водними розчинами (наприклад, лужні і лужноземельні метали, субіони та ін.). З точки зору охорони навколишнього середовища розтоплені сольові суміші надзвичайно зручні технологічні розчинники, оскільки їх використання не призводить до накопичування рідких відходів виробництва.

На протікання процесів у розтоплених сольових розчинниках значно впливають домішки, що входять до складу вихідної сольової сировини або утворюються в процесі топлення розчинника внаслідок високотемпературного гідролізу або взаємодії розтопу з контейнером і агресивними компонентами атмосфери. До таких домішок належать катіони металів і різноманітні аніони (сульфати, карбонати, гідроксиди). Вплив останніх на процеси в іонних розтопах залежить, головним чином, від ступеня їх дисоціації з утворенням оксид-іонів.

Кисневі домішки є найбільш поширеними у розтоплених солях і вони впливають, на технологічні процеси, як правило, негативно, бо зв'язують реагенти кислотного характеру з наступним утворенням нерозчинних (суспензії) або малодисоційованих продуктів у розпленому середовищі, що може уповільнити основний процес внаслідок зниження рівноважної концентрації вихідних реагентів, появи включень оксидів у металах, що одержуються електролізом, включень нерозчинних часточок у монокристали, сильної корозії матеріалу контейнера і т.д. Тому кількісні дослідження реакцій за участю оксид-іонів в іонних розтопах мають важливе наукове і практичне значення.

Реакції з переносом оксид-іонів в іонних розтопах найчастіше трактують, як оксокислотні або кислотно-основні за Луксом-Флудом, а кількісною мірою основності є кисневий показник  $pO$ , аналогічний  $pOH$  у водних розчинах. Вимірюючи значення кисневого показника протягом кислотно-основних реакцій у розтоплених солях визначаємо термодинамічні характеристики останніх.

Найбільше число досліджень оксокислотності було проведено у розтоплених нітратах, значно менше даних про кислотно-основні процеси в хлоридах лужних металів з більш високими температурами топлення, а розтоплені броміди і йодиди практично не вивчені. Сьогодні напрям "Оксокислотність" являє собою набір розрізнених результатів, які до того ж протирічають одні іншим, яких небуло серйозних спроб систематизувати



наявні дані до теперішнього часу не було.

Однією з найважливіших властивостей іонних розтопів є їх здатність розчиняти різні речовини, зокрема, метали або оксиди. Дослідження розчинності оксидів у розтоплених галогенідах лужних металів є дуже важливими в таких аспектах. У деяких випадках потрібно, щоб розтоплена суміш добре розчиняла речовину, що обробляється (флюси, суміші для травлення поверхні, розчинники для вирощування оксидних монокристалів). У разі, коли іонний розтоп сам використовується як матеріал для вирощування монокристалів, таких, як акустичні та оптичні ( $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $KBr$ ), сцинтиляційні ( $CsI(Tl)$ ,  $NaI(Tl)$ ) монокристали, то в цьому випадку вимоги протилежні — розчинність сторонніх речовин повинна бути мінімальною.

Як наприклад, дослідження розчинності оксидів у розтоплених галогенідах лужних металів не одержало широкого розвитку, головним чином, внаслідок значної і неясної розбіжності даних, що сягає декількох одиниць  $pP$  у різних авторів ( $pP$  — показник добутку розчинності). Досить значні і технічні труднощі — синтез вихідних галогенідів полівалентних металів, очищення розтопів-розчинників, апаратурне оформлення — ускладнюють визначення характеристик розчинності оксидів у розтоплених солях.

У літературі є уривкові дані для розчинників  $KCl-NaCl$  і  $KCl-LiCl$ . Дотепер не вирішено такі важливі проблеми: як встановити, чи насичений розтоп відносно оксиду, чи є оборотними кисневі електроди при високих  $pO$ . Характеристики розчинності оксидів у розтоплених солях надзвичайно важливі, зокрема, для вирощування монокристалів галогенідів лужних металів — це дозволить посилити контроль за вмістом у сировині деяких металів. Дані про добутки розчинності можуть бути використані при одержанні багатокомпонентних оксидних композитів шляхом співсадження з розтопу.

Практично важливим результатом досліджень оксокислотності у розтоплених галогенідах лужних металів може стати і створення принципово нових технологій, що базуються на використанні розчинів у розтоплених солях.

Викладене свідчить про актуальність досліджень реакцій, що супроводжуються переносом оксид-іонів (оксокислотність, гідроліз, розчинність оксидів) у розтоплених галогенідах лужних металів.

**Метою** даної роботи були:

- розробка нових принципів тлумачення кислотно-основних взаємодій у рідких середовищах для створення витоків узагальненої теорії кислотно-основної взаємодії у розчинах і іонних розтопах;
- розвиток наукового напрямку "Розчинність оксидів у розтоплених галогенідах лужних металів" і встановлення загальних закономір-

ностей розчинності оксидів у розтоплених хлоридах, бромідах та йодидах лужних металів.

Протягом виконання роботи були вирішені такі завдання:

- запропоноване узагальнене визначення кислот і основ для системи розчинників і на його базі розроблені підходи, які з єдиних позицій пояснюють одержані в дисертації результати і літературні дані щодо оксокислотності, вироблені і практично реалізовані нові напрями розвитку досліджень оксокислотності і розчинності оксидів у іонних розтопах;
- визначено умови оборотності індикаторних кисневих електродів у розтоплених галогенідах лужних металів;
- вибрано повністю дисоційовані основи для потенціометричних досліджень у розтоплених солях, визначено характеристики дисоціації донорів оксид-іонів у розтоплених галогенідах лужних металів;
- визначено константи приєднання оксид-іонів для ряду вищих оксидів і оксоаніонів у розтоплених галогенідах лужних металів, вплив аніону розтопа на кислотно-основні процеси, що протікають у ньому, оцінено, як незначний;
- удосконалено методику і визначено добутки розчинності і константи дисоціації оксидів типу  $MeO$  у розтоплених галогенідах лужних металів і з'ясовано закономірності розчинності оксидів у вказаних розтоплених солях.

Щоб вирішити поставлені задачі, проведено дослідження у таких розтопах (дані про склад і температуру топлення запозичені з [1,2]):

- $KCl - LiCl$  - евтектичний (0.415:0.585),  $T_{mn} = 361^\circ C$  досліджено оборотність кисневих електродів, дисоціацію  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ , гідроліз розтопленої суміші при 400 і 500°C;
- $KCl - NaCl$  - еквилярний (0.5:0.5, евтектика тв.розчинів),  $T_{mn} = 658^\circ C$ , досліджено оборотність кисневих електродів, дисоціацію основ, кислотні властивості оксоаніонів та кислотних оксидів, добутки розчинності оксидів, розроблено методики досліджень і обробки результатів;
- $CsCl - KCl - NaCl$  - евтектичний (0.455:0.245:0.30),  $T_{mn} = 480^\circ C$ , досліджено оборотність кисневих електродів, визначено добутки розчинності оксидів;
- $CsBr - KBr$  - з мінімумом температури топлення (0.66:0.34),  $T_{mn} = 586^\circ C$ , виконано дослідження оборотності кисневих електродів, добутків розчинності оксидів;
- $CsI - T_{mn} = 628^\circ C$ , досліджено оборотність кисневих електродів і визначено добутки розчинності оксидів;

-  $NaI - T_{\text{пл}} = 661^{\circ}\text{C}$ , досліджено кислотні властивості аніонів.

### Наукова новизна і практичне значення роботи.

1. Розроблено нові принципи трактовки кислотно-основної взаємодії у рідких середовищах для створення витоків узагальненої теорії кислотно-основних взаємодій у розчинах та іонних розтопах.
  - 1.1. Сформульовано узагальнене визначення кислотно-основної взаємодії для системи розчинників, у основу якого покладено поділ розчинників на два типи – активні та фонові. Встановлено принципову різницю розтопів безкисневих і тих, що вміщують кисень, як середовищ для кислотно-основної взаємодії за Луксом-Флудом. Перші відіграють роль активного середовища, другі є тільки фоном для кислотно-основної взаємодії. Показано, що в нітратних розтопах (активні середовища) властивості деяких сильних кислот нівельовано. Запропоновано нових підхід до досліджень оксокислотності у іонних розтопах.
  - 1.2. Визначено константи приєднання оксид-іона для різних кисеньвміщуючих аніонів і вищих кислотних оксидів, вивчено вплив аніону розтопа на протікання зазначених кислотно-основних процесів.
  - 1.3. Досліджено рівноваги, які мають місце при гідролізі розтопленої суміші  $KCl - LiCl$ , а також дисоціацію гідроксид-іонів у розтоплених хлоридах; показано, що у відсутність тиску водяної пари над розтопом призводить до повного переходу гідроксид-іонів у оксид-іони. Показано, що хід процесу дисоціації в значній мірі відрізняється від загальноприйнятого. Досліджено дисоціацію деяких основ Лука-Флуда у розтоплених галогенідах лужних металів, показано, що тільки гідроксид-іони можна використовувати як еталонну (повністю дисоційовану) основу у розтоплених галогенідах лужних металів.
  - 1.4. Потенціометричним методом досліджено роботу різних кисневих електродів у розтоплених галогенідах лужних металів, з'ясовано деякі раніше невідомі особливості роботи мембранного і платинового газового кисневих електродів у розтоплених галогенідах лужних металів, які пов'язані зі зміною тангенса кута нахилу залежності  $E - pO$  при зміні концентрації оксид-іонів у розтопах. Показано, що зміна тангенса може бути обумовлена присутністю  $O_2$  у атмосфері над розтопом або у електродному просторі. Вперше досліджено роботу металоксидного електроду  $Ni|NiO$ , показано, що його можна застосовувати для вимірів при низьких  $pO$ .

2. Розроблено новий науковий напрям "Розчинність оксидів у розтоплених галогенідах лужних металів" і встановлені загальні закономірності розчинності оксидів у розтоплених галогенідах лужних металів.
  - 2.1. Розроблено і обгрунтовано методику визначення насиченості розчину відносно оксиду, що досліджується, яка дозволяє розмежувати області ненасиченого і насиченого розчинів для розрахунку константи дисоціації і добутку розчинності.
  - 2.2. Розроблено і застосовано метод визначення добутків розчинності оксидів у ланцюгах з застосуванням двох індикаторних електродів — кисневого і металічного, що дає змогу істотно підвищити точність здобутих даних.
  - 2.3. Вперше систематично досліджено розчинності та константи дисоціації оксидів у розтоплених галогенідах лужних металів, одержано набір добутків розчинності оксидів у розтопах  $KCl - NaCl$ ,  $700^\circ C$ ;  $CsCl - KCl - NaCl$ ,  $600$  і  $700^\circ C$ ;  $CsBr - KBr$ ,  $700^\circ C$ ;  $CsI$ ,  $700^\circ C$ .
  - 2.4. Встановлено, що залежність добутків розчинностей оксидів від  $1/r_k^2$  практично лінійна і може бути використана, щоб оцінити добуток розчинності оксиду на основі радіусу катіона металу,  $r_k$ , що входить до його складу. Знайдено загальні кореляції розчинності оксидів з температурою топлення, електронегативністю і параметром кристалічної решітки. Показано, що для більшості оксидів змінені розчинності з температурою задовільно узгоджена з рівнянням Шредера, що дозволяє на основі одержаних даних оцінювати розчинності оксидів при інших температурах.
  - 2.5. Показано, що добутки розчинності оксидів практично не змінюються зі зміною катіонного складу розчинника у протилежність заміні галогенід-іону. Розчинність і константи дисоціації оксидів суттєво зменшується в ряду галогенід-іонів  $Cl^- \rightarrow I^- \rightarrow Br^-$ . Зміна розчинності пов'язана з впливом асоціації і комплексоутворюючої здатності іонів розтопу, що зростає в ряду  $Cl^- \rightarrow Br^- \rightarrow I^-$ .

До захисту виносяться такі положення.

1. Узагальнене визначення кислот і основ для системи розчинників. Вплив розчинника на кислотно-основну взаємодію залежить від наявності власної рівноваги кислотно-основної аутодисоціації: для активних середовищ така рівновага існує, для фонових — ні. Константи рівноваги реакцій приєднання оксид-іону слід визначати у

фонових розчинниках; параметром, який характеризує активні середовища, є кислотно-основний добуток.

2. Розчинність оксидів у розтоплених галогенідах лужних металів залежить від аніонного складу розтопа-розчинника і кристалохімічного радіуса катіона, що входить до складу оксида. Змінення розчинності оксидів у різних галогенідах лужних металів пов'язане, головним чином, зі зміною взаємодії "катіон розчиненої речовини — аніон розчинника", внаслідок конкуренції процесів асоціації і комплексоутворення у розтопі. Катіонний склад розтопленої галогенідної суміші на добутки розчинності оксидів практично не впливає. Для  $s-$  і  $d-$  елементів можливо достатньо точно оцінити добуток розчинності, знаючи радіус катіона. Залежності  $pP - 1/r_k^2$  практично лінійні у всіх досліджених розтопах, мають близькі тангенси кутів нахилу.
3. Для більшості оксидів зміна розчинності з температурою у розтоплених хлоридах (температурний коефіцієнт розчинності) задовільно узгоджується з розрахунком на базі рівняння Шредера, що дає змогу оцінити добутки розчинності оксидів поблизу температур, при яких розчинність визначалась. Для оксидів елементів-аналогів зміна розчинності з температурою топлення узгоджується з рівнянням Шредера.
4. Калібровочні залежності  $E - pO$  для мембранного кисневого електрода  $Pt(O_2)|ZrO_2(Y_2O_3)$  у розтоплених галогенідах лужних металів розгалужуються на два участки з різними тангенсами кутів нахилу, що може бути пов'язане з утворенням пероксид-іонів на межі поділу платина/кисень/твердий електроліт. Зміщення зламу залежності в область низьких  $pO$  при підвищенні температури і зниженні парціального тиску кисню пов'язана зі зниженням стабільності пероксид-іонів у цих умовах. Платиновий кисневий електрод працює як металооксидний і має верхню межу оборотності до оксид-іонів. Для дослідження рівноваги при низьких  $pO$  (в основних розтопах) може бути запропонований металооксидний кисневий електрод  $Ni|NiO$ .
5. Гідроксид-іони у розтоплених галогенідах лужних металів існують у вигляді димерів  $(OH)_2^{2-}$  і в сухій атмосфері повністю перетворюються у оксид-іони.
6. Кислотно-основне титрування дає змогу одержати константи рівноваги і встановлювати межі існування різних кислотно-основних форм у розтопах.
7. При визначенні розчинності оксидів у деяких випадках можна одночасно розрахувати і константи дисоціації. Дані титрування катіонів можуть бути використані при перевірці оборотності кисневих

електродів при високих  $pO$ . Розроблена методика розмежування областей насиченого і ненасиченого розчинів по даним титрування.

**Особистий внесок автора** полягає в обґрунтуванні, постановці і організації досліджень, розробці детального плану і методик проведення експериментів, участь у одержанні та аналізі розрахункових і експериментальних даних, формулювання висновків і узагальнень.

Експериментальні дослідження були проведені особисто автором або здобувачем О.Г.Хайловою (к.х.н.), яка працювала під його керівництвом.

**Апробація роботи і публікації.** Основні результати роботи представлено на V Міжнародному симпозиумі з розчинності (Москва, 1992), VII всесоюзній конференції з хімії і технології рідких лужних елементів (Апатити, 1988), I Всесоюзній конференції "Жидкофазные материалы" (Іваново, 1990), X Всесоюзній конференції з фізичної хімії і електрохімії розтопів і твердих електролітів (Скатеринбург, 1992), I Українському електрохімічному з'їзді (Київ, 1995), 14 конференції IUPAC з хімічної термодинаміки (Osaka, Japan, 1996), XIV українській конференції з неорганічної хімії (Київ, 1996), Конференції по розтопленим солям (EUCHEM Conference on Molten Salts 1996, Smolenice, Slovakia).

Основний зміст роботи опубліковано у 40 друкованих роботах (25 статей, з яких 6 – одноосібні).

**Об'єм та структура роботи.** Дисертація складається з вступу, 8 глав, висновку, списку цитованої літератури (196 найменувань), містить 30 таблиць і 28 рисунків. Загальний об'єм дисертації — 271 сторінка.

### Основний зміст роботи

У вступі обґрунтовано актуальність теми, задачі і мету роботи, її новизну і практичне значення.

#### Оксокислотність

В першій главі розглянуто визначення кислот і основ, і обговорено дослідження кислотно-основних реакцій за Луксом-Флудом у розтоплених солях.

Запропоноване нове визначення для системи розчинників, яке охоплює як молекулярні, так і іонні розчинники.

Існуючі визначення кислот і основ можна умовно розділити на два типи. У визначеннях першого типу кислотні або основні властивості речовин пов'язуються з їх здатністю генерувати або зв'язувати частку, яка є носієм кислотних ( $H^+$ , визначення Бренстеда-Лоурі) або основних ( $O^{2-}$ , визначення Лукаса-Флуда властивостей. "Носій" вважають кислотою або основою виходячи з визначення Льюїса у вигляді, сформульованому в [3]:

кислотою є акцептор електронної пари, аніона або донор катіона, основою ї донор електронної пари або аніона або акцептор катіона.

Другий тип визначень розмежовує кислоти і основи у залежності від їх дії на розчинник (визначення Ареніуса-Оствальда, сольво-систем Франкліна). Актуальність визначень подібного типу пов'язана з тим, що розчинники – молекулярні або іонні – є звичайними середовищами у яких протікають кислотно-основні процеси.

Згідно з теорією Ареніуса-Оствальда донори протонів є кислотами, а донори гідроксид-іонів – основами, кислотно-основний процес може бути представлений рівнянням:



Очевидно, що таке визначення придатне лише для водних розчинів.

Визначення теорії сольвосистем (Каді, Елсей, Франклін) [4] розмежовує кислоти і основи по відношенню до продуктів аутоіонізації розчинника –



(де L – молекула розчинника,  $I^+$  и  $I^-$  – катіон і аніон розчинника, відповідно) – кислотою виступає речовина, яка підвищує концентрацію власних катіонних часток ( $I^+$ ) розчинника, а речовина, яка підвищує концентрацію власних аніонних часток ( $I^-$ ) розчинника, є основою. Для 20-х років нашого століття це визначення було вичерпним, оскільки у той час іонні розтопи як середовища для донорно акцепторної взаємодії не використовувались. Проте йому властивий ряд істотних недоліків – це визначення не може бути застосоване для повністю іонізованих рідин (іонні розтопи), а також для розчинників, які не утворюють при дисоціації заряджених часток. Іншим недоліком визначення сольвосистем є те, що терміни "кислота" і "основа" ставляться у залежність від процесу аутоіонізації розчинника, і, згідно з цим визначенням, протон не можна вважати кислотою у апротонних розчинниках.

Луксом (1939) було запропоновано варіант рішення проблеми вибору кислот і основ у іонізованих середовищах, згідно з його визначенням донори оксид-іону вважаються кислотами, а акцептори  $O^{2-}$  – кислотами. Очевидно, що визначення Лука-Флуда є часним випадком більш загального визначення Льюїса, проте, з огляду на суттєву відмінність властивостей іонних і молекулярних розчинників, дотепер вважалось, що кислотно-основні взаємодії у згаданих середовищах також суттєво відрізняються. Такий точці зору сприяла і маловідомість досліджень кислотно-основних взаємодій у розтопах.

Автором цієї роботи запропоновано варіант узагальненої концепції сольвосистем, придатної для опису кислотно-основних взаємодій у іонних і молекулярних розчинниках. Причина "принципової відмінності"

кислотно-основної взаємодії у цих типах розчинників полягає у обмеженості попередніх концепцій Ареніуса і Франкліна, де поділ речовин на кислоти і основи проводиться у зв'язку з продуктами дисоціації слабо іонізованого розчинника. В іонних розтопах розчинник повністю іонізований, тому застосування теорії сольвосистем до іонних розтопів не призводить до помітного прогресу. Проте положення про кислотно-основну іонізацію розчинника може бути використане при розробці узагальненої концепції сольвосистем для всіх типів розчинників (не здатні до іонізації, слабо іонізовані, іонні).

Основні положення узагальненої концепції сольвосистем такі:

- розчинник є активним або фоновим середовищем залежно від того, утворюється чи ні відповідна кислота (основа) у процесі кислотно-основної дисоціації його складових частин;
- кислотно-основною аутодисоціацією розчинника може бути довільний (але не окислювально-відновний) процес гетеролітичної дисоціації його складових частин, що призводить до утворення електронодефіцитної частки-кислоти та електронодонорної частки-основи;
- речовини, які підвищують у розчині концентрацію електронодефіцитних (електронодонорних) продуктів кислотно-основної дисоціації розчинника відносно їх концентрації у чистому розчиннику, є кислотами (основами).

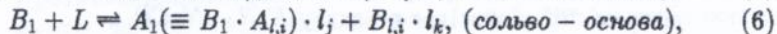
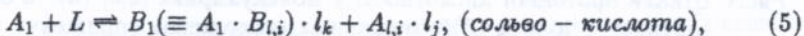
Процеси, які відбуваються у активному розчиннику можуть бути представлені такою схемою:

$$L \rightleftharpoons \sum_i l_i, \quad (3)$$

$$l_i \rightleftharpoons A_{l_i}(\cdot l_j) + B_{l_i}(\cdot l_k), \quad (4)$$

де  $l_i, l_j, l_k$  - складові частини розчинника,  $A_l, B_l$  - кислота та основа розчинника, відповідно (заряд не важливий). З рівнянь (3) та (4) витікає, що одночасно у розчиннику можуть існувати декілька рівноваг.

Процеси, які мають місце у розчинах кислот і основ у активному розчиннику можна записати так:



де  $A_1$  і  $B_1$  спряжена пара кислота-основа. З цієї схеми витікає, що в активних середовищах властивості сильних кислот і основ нівельовано до властивостей  $A_{l_i} \cdot l_j$  і  $B_{l_i} \cdot l_k$ , відповідно. Таким чином, шкали кислотності у активних розчинниках двосторонньо обмежені.

Розглянемо процеси у фонових розчинниках, вважаючи, що вибраний "носій" кислотних властивостей (для "носія" основних властивостей

міркування аналогічні). Складові частини розчинника утворюються внаслідок процесу (3). У розчині кислоти:



зрозуміло, що у цьому випадку складова частина розчинника,  $l_i$ , має основні властивості. Додавання основи призведе до реакції за участю складових частин кислотного характеру, але при цьому концентрація кислоти,  $A$ , не буде змінюватися, оскільки у розчиннику таких часток немає. Властивості сильних кислот у фонових розчинниках нівельовано до  $A \cdot l_i$ , в той час, як властивості основ, хоч і змінюються внаслідок реакції з розчинником, не можуть бути зведені до властивостей якої-небудь загальної основи  $B$ . Тому шкали кислотності у фонових розчинниках обмежені з одного боку – за рахунок нівелювання властивостей вибраної кислоти або основи.

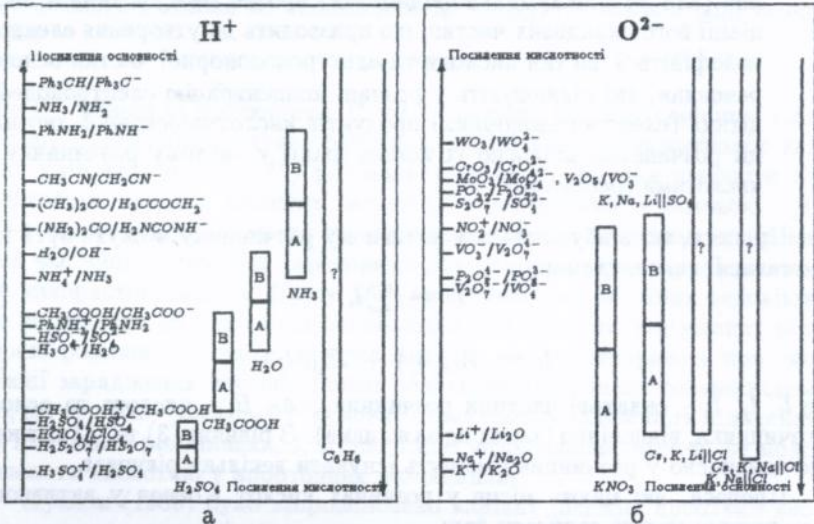


Рис.1 Шкали протонної кислотності у молекулярних [2,5] (а) та оксокислотності в іонних (б) розчинниках (положення спряжених пар на діаграмі "б" відповідає розплаву  $KCl - NaCl$ ).

На рис.1 наведено шкали кислотності для молекулярних та іонних розчинників. Можна бачити, що у активних середовищах ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $KNO_3$ ) коло спряжених кислотно-основних пар, для яких можна визначити константи досить вузьке внаслідок нівелювання кислотних і основних властивостей. Коло досліджень у фонових розчинниках ( $C_6H_6$  [5],  $CCl_4$ , розтоплені хлориди) значно ширше, оскільки шкала кислотно-

сті обмежена лише з одного боку: для протонної кислотності — нівелюванням кислотних властивостей, для оксокислотності — нівелюванням основних властивостей внаслідок утворення продуктів приєднання "носія" кислотності (основності) до складових частин розчинника.

Проте, характерною рисою фоновому молекулярного розчинника є низька діелектрична стала, що призводить до послаблення дисоціації кислот і основ і обмежує застосування одержаних даних для активних середовищ, для яких діелектрична стала звичайно досить висока.

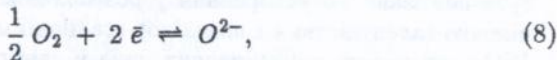
Перевагою розтоплених солей перед молекулярними розчинниками є близькість фізико-хімічних властивостей розтопів з різним аніонним складом, наприклад, оскільки іони  $NO_3^-$  і  $Cl^-$  мають приблизно однакові радіуси (0.165 і 0.167 нм [3, с.72]), то відповідні розтоплені солі лужних металів повинні мати практично однаковий вплив на кислотно-основну взаємодію. Тому застосування даних для спряжених кислотно-основних пар, одержаних у розтопленому фоновому середовищі  $CsCl - KCl - LiCl$  при  $350^\circ C$ , до розтопленого  $KNO_3$  повинне бути значно спрощеним.

Найбільш очевидними напрямками досліджень є побудова загальної шкали кислотності для розтоплених солей (по дослідженням у фонових середовищах) і дослідження кислотно-основних добутоків кисеньвміщуючих розтопів як активних середовищ для оксокислотності. Сформована таким чином наукова база дозволить виробити правильний підхід до подальших досліджень у цьому напрямі.

### Кисневі електроди

В третій главі наведено результати досліджень оборотності мембранного, газового і металоксидного кисневих електродів у розтоплених сумішах  $LiCl - KCl$ ,  $KCl - NaCl$ ,  $CsCl - KCl - NaCl$ ,  $CsBr - KBr$ ,  $CsI$ .

Вважається, що оборотність газового кисневого електрода зв'язана з процесом:



Проте такий електрод не слід застосовувати:

- у розтопах-відновниках (броміди, йодиди) або при дослідженні реагентів, що мають відновні властивості ( $Cu^+$ ), внаслідок їх окислення молекулярним киснем;
- в сильноосновних середовищах — оксид-іони реагують з киснем, утворюючи пероксид-іони, що призводить до порушення оборотності електрода і його корозії;
- у сильнокислих середовищах;

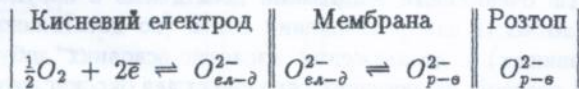
- у розчинах сполук металів, які утворюють сплави з матеріалом електрода ( $Pb^{2+}$ ).

Металоксидні електроди є електродами другого роду, залежність потенціалу такого електроду від концентрації іонів  $O^{2-}$  згідно з рівнянням Нернста дорівнює:

$$\varphi_{Me^{2+}} = (\varphi_{Me^{2+}}^0 + \frac{2.303 \cdot RT}{2F} \cdot \lg P_{MeO}) + \frac{2.303 \cdot RT}{2F} \cdot pO, \quad (9)$$

Використання подібних електродів для вивчення рівноваги також обмежене: їх не слід використовувати в сильноокислих середовищах, при вивченні розчинів речовин, що утворюють міцні комплекси з катіонами металу ( $P_2O_7^{4-}$ ,  $F^-$ ,  $B_4O_7^{2-}$ ), окислювачів і відновників.

Мембранні кисневі електроди відрізняються від газових тим, що електродному процесу передують стадія переносу оксид-іона крізь мембрану (твердий електроліт з  $O^{2-}$ -провідністю):



і завдяки мембрані контакт металу електрода з розтопом виключено. Електрод повинен працювати відповідно до рівняння Нернста, якщо при даній температурі провідність твердого електроліту повністю іонна.

Коефіцієнти калібровочних залежностей  $E = E_0 + k \cdot pO$  для кисневих електродів у розтоплених галогенідах лужних металів наведено в табл.1.

Металоксидний нікелевий електрод працює оборотно при низьких  $pO$ , калібровочна залежність лінійна,  $z$ , розраховане за рівнянням Нернста, дещо менше, ніж 2. Таке відхилення тангенсу від теоретичного може бути пов'язане з утворенням у розтоплених суміші іонів нікелю з проміжною валентністю +1 внаслідок взаємодії металічного нікелю з іонами  $Ni^{2+}$ , хоч участь однозарядних іонів у електродному процесі невелика. Цей електрод може бути застосований для вивчення дисоціації основ у розтоплених галогенідах лужних металів.

Платиновий кисневий електрод працює з  $z = 1$ . Це може бути обумовлено утворенням пероксид-іонів у основних розчинах у присутності кисню. Для електродного процесу:



$z = 1$ . Показано, що цей електрод має верхню межу  $pO$  оборотності до оксид-іонів, яка з'являється внаслідок повного розчинення оксидної півки, що утворюється на поверхні платини.

Таблиця 1.

Параметри калібровочних залежностей ( $E = E_0 + k \cdot pO$ ) в досліджених розтопах.

Електрод	Донор $O_2^-$	$E^0$ , В	k, В	$\approx z$	рп
<i>KCl - LiCl, 500°C</i>					
Pt(O <sub>2</sub> ) ZrO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	0.544 ± 0.010	0.174 ± 0.030	1	1 ÷ 4
	NaOH	0.484 ± 0.007	0.157 ± 0.040	1	1 ÷ 4
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.723 ± 0.008	0.078 ± 0.004	2	2 ÷ 4
Ni NiO	Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-0.525 ± 0.015	0.089 ± 0.010	2	1 ÷ 3
Ni NiO	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , P <sub>H2</sub> O	-0.449 ± 0.011	0.095 ± 0.06	2	1 ÷ 3
<i>KCl - LiCl, 400°C</i>					
Ni NiO	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-0.408 ± 0.020	0.062 ± 0.012	2	1 ÷ 3
<i>KCl - NaCl, 700°C</i>					
Pt(O <sub>2</sub> ) ZrO <sub>2</sub>	NaOH	0.0 ± 0.005	0.114 ± 0.010	2	> 3
		-0.307 ± 0.030	0.216 ± 0.030	1	< 3
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.089 ± 0.035	0.101 ± 0.010	2	3 ÷ 4
		0.025 ± 0.030	0.096 ± 0.015	2	3 ÷ 4
		-0.282 ± 0.061	0.209 ± 0.032	1	1 ÷ 3
Pt(O <sub>2</sub> )	NaOH	-0.258 ± 0.070	0.177 ± 0.027	1	1 ÷ 3
Ni NiO	NaOH	-0.947 ± 0.020	0.109 ± 0.010	2	1 ÷ 3
<i>CsCl - KCl - NaCl, 600°C</i>					
Pt(O <sub>2</sub> ) ZrO <sub>2</sub>	NaOH	-0.475 ± 0.042	0.207 ± 0.012	1	< 4
		0.005 ± 0.060	0.089 ± 0.020	2	> 4
<i>CsCl - KCl - NaCl, 700°C</i>					
Pt(O <sub>2</sub> ) ZrO <sub>2</sub>	NaOH	-0.538 ± 0.026	0.235 ± 0.010	1	< 3
		-0.010 ± 0.010	0.100 ± 0.020	2	> 3
<i>CsBr - KBr, 700°C</i>					
Pt(O <sub>2</sub> ) ZrO <sub>2</sub>	NaOH	-0.454 ± 0.007	0.204 ± 0.004	1	< 3
		-0.172 ± 0.010	0.110 ± 0.010	2	> 3
<i>CsI, 700°C</i>					
Pt(O <sub>2</sub> ) ZrO <sub>2</sub>	NaOH	-0.343 ± 0.008	0.223 ± 0.004	1	< 3
		0.006 ± 0.020	0.113 ± 0.060	2	> 3

Для мембранного кисневого електрода всі одержані залежності є аналогічними і складаються з двох частин: одна з тангенсом  $\frac{\partial E}{\partial pO}$ , близьким до  $\frac{1.15RT}{F}$ , при високих значеннях  $pO$ , друга - з тангенсом  $\frac{\partial E}{\partial pO}$ , близьким до  $\frac{2.3RT}{F}$ , при низьких  $pO$ . Таке значення тангенсу може бути пояснене, якщо припустити можливість утворення іонів  $O_2^-$  на межі розділу фаз платина/тв.електроліт/кисень у присутності надлишку оксид-іонів. На користь такого пояснення говорить той факт, що стабільність пероксиду зменшується при зниженні тиску кисню і підвищенні температури. По-

казано, що при підвищенні температури і зниженні тиску  $O_2$  злам залежності зміщується в область низьких  $pO$ , тобто утворення пероксиду в цих умовах менш вигідне і область, у якій має місце процес 10, звужується.

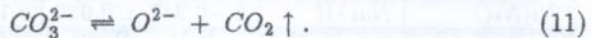
Таким чином, електрод  $Pt(O_2)|ZrO_2(Y_2O_3)$  задовільно оборотний до оксид-іонів у всіх вивчених розтоплених сумішах і може бути використаний для потенціометричних досліджень незалежно від того, який саме потенціаловизначаючий процес на ньому протікає.

### Основи і кислоти Лукса-Флуда

Для дослідження оборотності кисневих електродів і вивчення оксокислотності у розтоплених солях необхідний вибір "стандартного" донора оксид-іонів (основи), який може вважатися таким, що повністю дисоціює з утворенням  $O^{2-}$ . Повнота дисоціації істотно впливає як на потенціалвизначаючий процес на електроді, так і на значення параметрів рівноваги, що розраховуються за потенціометричними даними, одержаними з застосуванням цих основ як титрантів.

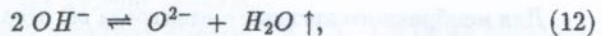
В гл.4 описані результати дослідження дисоціації карбонат- і гідроксид-іонів як основ Лукса-Флуда.

Встановлено, що дисоціація  $CO_3^{2-}$

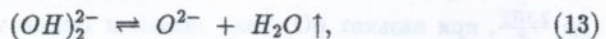


у розтоплених  $KCl-LiCl$  при  $500^\circ C$  і  $KCl-NaCl$  при  $700^\circ C$  протікає на 60-70% навіть у атмосфері, вільній від  $CO_2$ , що спростовує висловлені у літературі припущення про можливість застосування карбонатів як еталонних основ у цих умовах. Приблизно однакова ступінь дисоціації в обох розтопах може бути пояснена сильнішими кислотними властивостями  $Li^+$  у порівнянні з іншими катіонами лужних металів, що приводить до зміщення реакції (11) вправо.

Застосування оригінальної методики дослідження дисоціації гідроксид-іонів (13) у розтоплених  $KCl-LiCl$ ,  $400$  і  $500^\circ C$  і  $KCl-NaCl$ ,  $700^\circ C$  дало змогу встановити, що цей процес суттєво відрізняється від загальноприйнятого:

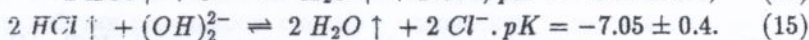


і протікає у відповідності з рівнянням:



внаслідок димеризації іонів  $(OH)^-$  у розтоплених солях. Розраховано константи,  $pK$ , процесу (13): у  $KCl-LiCl$  —  $2.82 \pm 0.25(400^\circ C)$  і  $2.79 \pm 0.15(500^\circ C)$ , у  $KCl-NaCl$ ,  $700^\circ C$  —  $2.22 \pm 0.06$ .

Визначено константи рівноваги реакцій, що відбуваються у процесі гідролізу розтопленого  $KCl - LiCl$  при  $500^\circ C$ :



Показано, що хлороводень є дуже активним хлоруючим агентом для зазначеного розтопу. Вирішено проблему видалення остаточних домішок оксид-іонів у розтопах перед потенціометричними дослідженнями, що надзвичайно важливо при дослідженнях розчинності оксидів. Суть методу полягає у додаванні відповідних галогенідів амонію у розтоп:



Після такої обробки  $pO$  у розтоплених суміші сягає 5.5-6, тобто концентрація оксид-іонів значно зменшується.

Описані вище дослідження і міркування дали можливість створити наукову базу для досліджень оксокислотності у розтоплених галогенідах лужних металів. В гл.5 описані результати досліджень кислотних властивостей вищих оксидів і кисневих аніонів у розтоплених  $KCl - NaCl$  і  $NaI$ , деякі кислоти досліджені вперше.

Запропоновано спосіб уточнення констант кислотно-основної рівноваги, який полягає у застосуванні факторного експерименту. Для вирішення рівнянь матеріального балансу застосовується метод хорд. Спосіб також застосовано для доведення наявності або відсутності ряду процесів у розтоплених солях. Одержані дані зведені в табл.2.

На основі одержаних даних до сильних кислот можуть бути віднесені  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $CrO_3$ ,  $PO_3^-$ , причому  $WO_3$  і  $MoO_3$  реагують з хлорид-іонами з утворенням летких оксогалогенідів, що видаляються з розтопленої суміші.

Спостерігається тенденція елементів V групи до утворення двох'ядерних оксокомплексів, в той час, як елементи VI групи не схильні до утворення аніонів типу  $Cr_2O_7^{2-}$ . Доведено, що останній у розтоплених хлоридах практично повністю розпадається з утворенням рівних кількостей  $CrO_3$  і  $CrO_4^{2-}$ .

Внаслідок утворення поліядерних оксокомплексів кількісне описання кислотно-основних процесів у розтоплених солях дещо ускладнене, оскільки в цьому випадку рівняння матеріального балансу не є лінійними функціями рівноважної молярності кислоти.

Додавання надлишку основи-титранта практично у всіх випадках призводило до утворення основних продуктів приєднання  $O^{2-}$ , в той час як для водних розчинів утворення аналогічних основних продуктів не притаманне внаслідок конкуренції з молекулами води (гідроліз). Причиною

утворення таких продуктів приєднання є координаційна ненасиченість елементів у аніонах по кисню.

Таблиця 2.

Константи кислотно-основних рівноваг у розтоплених  $KCl - NaCl$  і  $NaI$  при  $700^{\circ}C$ .

Рівновага	-pK		
	m	N	мол. %
<i>KCl - NaCl</i>			
$2PO_3^- + O^{2-} \rightleftharpoons P_2O_7^{4-}$	$8.01 \pm 0.1$	10.67	6.67
$PO_3^- + O^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-}$	$5.93 \pm 0.1$	7.26	5.26
$PO_3^- + 2O^{2-} \rightleftharpoons PO_5^{6-}$	$7.24 \pm 0.1$		
$CrO_3 + O^{2-} \rightleftharpoons CrO_4^{4-}$	$8.41 \pm 0.1$	9.77	7.77
$Cr_2O_7^{2-} + O^{2-} \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-}$	$7.18 \pm 0.1$	7.18	7.18
$2CrO_4^{2-} + O^{2-} \rightleftharpoons Cr_2O_9^{6-}$	$1.60 \pm 0.2$	4.26	0.26
$MoO_3 + O^{2-} \rightleftharpoons MoO_4^{2-}$	$8.32 \pm 0.2$	9.65	7.65
$MoO_3 + 2O^{2-} \rightleftharpoons MoO_5^{4-}$	$9.71 \pm 0.3$	11.37	7.37
$WO_3 + O^{2-} \rightleftharpoons WO_4^{2-}$	$9.31 \pm 0.2$	10.64	8.64
$WO_3 + 2O^{2-} \rightleftharpoons WO_5^{4-}$	$10.67 \pm 0.5$	13.33	9.33
$B_4O_7^{2-} + O^{2-} \rightleftharpoons 4BO_2^-$	$4.82 \pm 0.1$	2.16	4.16
$BO_2^- + O^{2-} \rightleftharpoons BO_3^{3-}$	$2.37 \pm 0.2$	3.17	1.70
$V_2O_5 + O^{2-} \rightleftharpoons 2VO_3^-$	$6.95 \pm 0.2$	6.95	6.95
$V_2O_5 + 2O^{2-} \rightleftharpoons V_2O_7^{4-}$	$12.23 \pm 0.1$	14.89	10.96
$V_2O_5 + 3O^{2-} \rightleftharpoons 2VO_4^{3-}$	$12.30 \pm 0.1$	14.96	10.96
$V_2O_5 + 5O^{2-} \rightleftharpoons 2VO_5^{6-}$	$13.88 \pm 0.5$	19.20	11.20
$2GeO_2 + O^{2-} \rightleftharpoons Ge_2O_5^{2-}$	$4.18 \pm 0.4$	6.84	2.84
<i>NaI</i>			
$2VO_3^- + O^{2-} \rightleftharpoons V_2O_7^{4-}$	$5.40 \pm 0.3$	7.10	4.10
$V_2O_7^{4-} + O^{2-} \rightleftharpoons 2VO_4^{3-}$	$1.68 \pm 0.3$	1.68	1.68
$B_4O_7^{2-} + O^{2-} \rightleftharpoons 4BO_2^-$	$5.02 \pm 0.8$	3.37	5.37

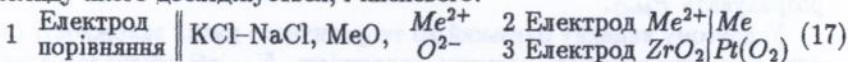
### Розчинність оксидів у розтоплених галогенідах лужних металів

Друга частина дисертації містить результати, покладені автором у розвиток наукового напрямку "Розчинність оксидів у розтоплених галогенідах лужних металів". Огляд наявної літератури і аналіз сучасного стану проблеми і методів дослідження, наведені у гл.6, свідчать, що досліджень розчинності оксидів у розтоплених галогенідах лужних металів виконано небагато, існують тільки уривкові дані для хлоридних розтопів, які характеризуються значною розбіжністю даних (декілька порядків

*pP*). Причини цієї розбіжності дотепер не з'ясовано.

Методична база досліджень розчинності оксидів достатньо не розроблена, що також не сприяє подальшим дослідженням у цій області.

У гл.7 описані методичні розробки автора, що дають можливість уточнити добутки розчинності оксидів з одночасним застосуванням двох індикаторних електродів — оборотного до катіонів металу, розчинність оксиду якого досліджується, і кисневого:



Рівноважні молярності реагуючих речовин визначаються потенціометричним методом за допомогою виміру ЕРС ланцюгів 1-2 і 1-3, які були заздалегідь відкалібровані по відомим наважкам відповідної речовини ( $\text{MeCl}_2$  або  $2\text{NaOH}$ ).

Показано, що застосування описаного вище метода дозволяє істотно уточнити добутки розчинності у порівнянні зі звичайним потенціометричним методом.

У гл.7 міститься також запропонований автором метод розмежування областей ненасиченого і насиченого розчинів оксидів за даними потенціометричного титрування. Рівновага:



може бути описана за допомогою константи дисоціації,  $K_{\text{MeO}}$ , у ненасиченому розчині:

$$K_{\text{MeO}} = \frac{m_{\text{Me}^{2+}} \cdot m_{\text{O}^{2-}}}{m_{\text{MeO}}}, \quad (19)$$

і добутку розчинності,  $P_{\text{MeO}}$ , у насиченому:

$$P_{\text{MeO}} = m_{\text{Me}^{2+}} \cdot m_{\text{O}^{2-}}. \quad (20)$$

Знаючи вказані параметри рівноваги, можна розрахувати і молярність молекулярного оксиду у насиченому розчині:

$$s_{\text{MeO}} = \frac{P_{\text{MeO}}}{K_{\text{MeO}}}. \quad (21)$$

Для розмежування ненасиченого і насиченого розчинів запропоновано будувати залежності  $E - p\Theta$ , де:

$$p\Theta = -lg|m_{\text{Me}^{2+}}^0 - m_{\text{O}^{2-}}^0|, \quad \text{малорозчинні оксиди, } pO > 3, \quad (22)$$

$$p\Theta = -lg m_{\text{O}^{2-}}^0, \quad \text{розчинні оксиди, } pO < 3. \quad (23)$$

Приклади таких залежностей наведені на рис.2.

У першому випадку добре узгодження залежності 1 з теоретичною 3 свідчить про те, що розчин насичений при всіх наванженнях титранта і дістати інформацію про  $K_{MeO}$  неможливо. Крива 2 має область різкого зниження ЕРС — це і є область ненасиченого розчину, де за даними титрування можна розрахувати  $K_{MeO}$ . Область з близьким до теоретичного нахилом — область насиченого розчину, дані з цієї області дають змогу розрахувати  $P_{MeO}$ .

У другому випадку близький до теоретичного нахил залежності свідчить про ненасиченість розчину, залежність  $E - p\Theta$  співпадає з калібровочною  $E - pO$  у разі повної дисоціації оксиду, а в разі неповної — проходить вище неї, за даними з цієї області можна розрахувати значення  $K_{MeO}$ . Початок осадження оксиду супроводжується зменшенням нахилу і графік має випуклість до осі "ординат", яка тим більше, чим менша розчинність оксиду, на основі цих даних можна оцінити  $P_{MeO}$ . У тексті дисертації обидва методи обґрунтовано.

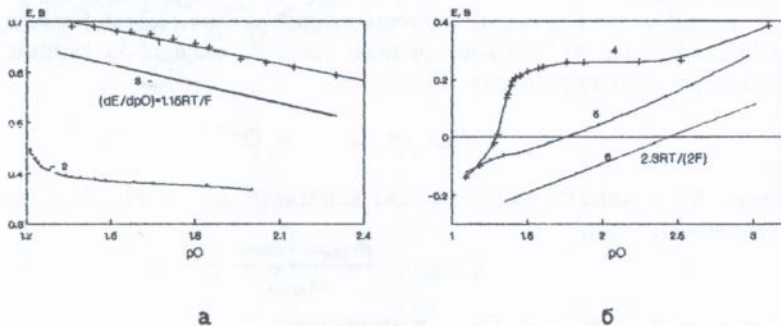


Рис.2 Залежності  $E - p\Theta$  для малорозчинних (а) і розчинних (б) оксидів у розтопленому  $CsBr - KBr$  при  $700^\circ C$ : 1 —  $NiO$ , 2 —  $PbO$ , 4 —  $SrO$ , 5 —  $BaO$ , 3,6 — теоретичні нахили залежностей.

У вказаній главі розглянуто особливості кривих потенціометричного титрування для оксидів з різною розчинністю.

У гл.8 наведені і обговорюються результати, одержані при дослідженнях розчинності у розтоплених галогенідах лужних металів.

Залежності  $E - p\Theta$  при високих  $pO$  мають тангенс кута нахилу, відповідний до тангенсу кута нахилу для кисневого електрода в цій області. Обробка залежностей методом найменших квадратів дає тангенси кутів нахилу, близькі 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 досліджених оксидів, і може бути використаний для дослідження рівноваг у цьому інтервалі  $pO$ .

В гл.8 наведено пояснення розбіжностей при визначенні розчинностей оксидів у роботах різних авторів (до 2-х порядків  $pP$ , рис.3), які пов'язані з різним розміром часток оксиду. У стані рівноваги:

$$\mu + \sigma S = \mu^0 + RT \ln m_{MeO} \quad (24)$$

де  $\sigma$  — поверхнева енергія.

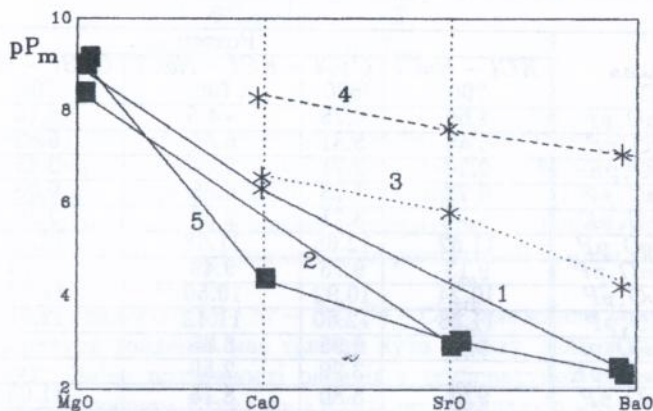


Рис.3 Розчинність оксидів лужноземельних металів у розтопі  $KCl - NaCl$  при 973 К: 1 - [6-8] (1000 К), 2 - [9], 3 - [10], 4 - [11], 5 - власні результати. Методи - ізотермічного насичення - (\*), потенціометричного титрування - (■).

Збільшення площі поверхні осаду внаслідок зменшення радіусів часточок спричиняє підвищення його розчинності згідно з рівнянням Оствальда-Фрейдліха:

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{s_1}{s_2} = \frac{2\sigma}{d} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (25)$$

де  $s_i$  — розчинність кристалів з радіусами  $r_i$ ,  $M$  — молекулярна маса,  $d$  — питома вага,  $\sigma$  — поверхнева енергія.

Метод ізотермічного насичення пов'язаний із застосуванням попередньо відпалених порошоків або таблеток, поверхня яких значно менша ніж у осадів, що утворюються при потенціометричному титруванні, тому значення розчинності оксидів за цим методом набагато нижчі. Тому

для отримання результатів, за якими можна будувати кореляції і здійснювати пошук закономірностей, повинна використовуватись одноманітна методика. Саме таку методику титрування  $\sim 0.05$  моль/кг розчинів катіонів наважками  $2NaOH$  було використано для одержання результатів, наведених в табл.3.

Таблиця 3.

Дані по  $pP_{MeO}$  і  $pK_{MeO}$  для досліджених оксидів у розтоплених галогенідах лужних металів (молярні частки).

Оксид t°С	Розтоп				
	<i>KCl</i> - <i>NaCl</i> 700	<i>CsCl</i> - <i>KCl</i> - <i>NaCl</i> 600	<i>KCl</i> - <i>NaCl</i> 700	<i>CsBr</i> - <i>KBr</i> 700	<i>CsI</i> 700
<i>BaO</i> , <i>pP</i>	4.66	4.75	~4.5	5.16	4.98
<i>SrO</i> , <i>pP</i>	5.44	5.81	5.54	6.82	6.28
<i>SrO</i> , <i>pK</i>	2.30	2.71	2.14	2.45	—
<i>CaO</i> , <i>pP</i>	6.72	7.73	6.86	9.93	7.50
<i>CaO</i> , <i>pK</i>	—	3.71	2.99	3.76	—
<i>MgO</i> , <i>pP</i>	11.62	12.68	11.68	12.76	—
<i>MnO</i> , <i>pP</i>	9.13	9.73	9.49	10.70	—
<i>CoO</i> , <i>pP</i>	10.24	10.92	10.50	11.33	—
<i>NiO</i> , <i>pP</i>	11.38	12.60	11.42	12.71	—
<i>Cu<sub>2</sub>O</i> , <i>pP</i>	6.63	6.95	6.35	—	—
<i>Cu<sub>2</sub>O</i> , <i>pK</i>	—	3.29	2.59	—	—
<i>ZnO</i> , <i>pP</i>	9.28	8.80	8.15	11.03	—
<i>CdO</i> , <i>pP</i>	7.35	7.54	7.09	9.35	8.00
<i>PbO</i> , <i>pP</i>	7.47	8.21	7.04	8.52	7.80
<i>PbO</i> , <i>pK</i>	4.47	5.08	4.03	5.81	—

Потенціометричні дослідження розчинності катіонів у розтоплених бромідах і йодідах значно ускладнені внаслідок сильних відновних властивостей останніх. Навіть глибока очистка аргону і запобігання проникненню кисню у атмосферу потенціометричної ячейки не дали змогу дослідити розчинність найменш розчинних оксидів у йодидних розтопах внаслідок виділення йоду при надлишку катіону.

Знайдено ряд кореляцій розчинності оксидів з деякими їх фізичними характеристиками (гл.8).

Розчинність речовини у розчинниках при різних температурах розчину та температурах топлення речовини, що розчиняється, можна оцінити за рівнянням Шредера:

$$\ln N = \frac{\Delta H_{mn} \cdot (T - T_{mn})}{R \cdot T \cdot T_{mn}} \quad (26)$$

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

$$\Delta H = 25(\pm 4) \cdot T_{mn} \left( \frac{Dж}{\text{моль}} \right) \approx 3RT_{n,l}, \quad (27)$$

можна одержати формули, що зв'язують зміну розчинності оксидів з їх температурами топлення та температурою розтопленої суміші:

$$\lg P = 2.6 - 2.6 \cdot \frac{T_{mn}}{T}, \quad (28)$$

$$\left( \frac{\partial(\lg P)}{\partial T_{mn}} \right)_T = -\frac{2.6}{T}, \quad (29)$$

$$\left( \frac{\partial(\lg P)}{\partial T} \right)_{T_{mn}} = \frac{2.6 \cdot T_{mn}}{T^2}. \quad (30)$$

Рівняння (29) показує, як повинна змінюватися розчинність оксидів зі зміною їх температур топлення, ця похідна має постійне значення для даної температури - 0.004 при 600°C та 0.003 при 700°C. (30) - це передбачене рівнянням Шредера значення температурного коефіцієнта розчинності, який залежить як від температури розтопленої суміші, так і від температури топлення оксида.

Для хімічних аналогів (*Ca - Sr - Ba*, *Zn - Cd*) залежність розчинності від температури топлення має тангенс кута нахилу, який відповідає рівнянню (29). Зміна розчинності оксидів з температурою задовільно узгоджується з рівнянням Шредера і в більшості випадків може описуватися рівнянням (30). Близькі до теоретичних значення  $\frac{dS}{dT}$  свідчать про однаковість відхилення властивостей розчинів оксидів від ідеальності та про практично однакові зміни цих відхилів з температурою. Одержані результати свідчать про те, що підвищення температури призводить як до зростання розчинності оксидів, так і до посилення їх дисоціації, причому ступінь дисоціації зростає сильніше, ніж "повна розчинність".

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

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

Одержані дані свідчать про те, що залежність розчинності оксидів від радіуса катіона є загальною 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:

$$pP = pP_{N,r=\infty} + \frac{\partial pP}{\partial \left(\frac{1}{r_k^2}\right)} \cdot \frac{1}{r_k^2}. \quad (31)$$

Коефіцієнти залежностей наведено у табл.4.

Таблиця 4.

Коефіцієнти залежностей (31) для розтопів  $KCl - NaCl$ ,  $CsCl - KCl - NaCl$ ,  $CsBr - KBr$ ,  $P=0.95$ .

Розтоп	t°C	$pP_{N,r=\infty}$	$\frac{\partial pP}{\partial \left(\frac{1}{r_k^2}\right)}$
$KCl - NaCl$	700	$1.8 \pm 0.9$	$0.053 \pm 0.01$
$CsCl - KCl - NaCl$	600	$1.7 \pm 2.0$	$0.057 \pm 0.01$
— " —	700	$1.7 \pm 0.3$	$0.054 \pm 0.02$
$CsBr - KBr$	700	$3.2 \pm 1.8$	$0.053 \pm 0.01$
$CsI$	700	$2.65 \pm 0.58$	$0.052 \pm 0.01$

Дослідження, проведені в розтоплених хлоридах, свідчать про те, що у розтопах з однаковим аніоном, а саме  $KCl - NaCl$  та  $CsCl - KCl - NaCl$ , розчинності оксидів близькі між собою. Знайдена закономірність дає змогу запропонувати одержані кореляції для оцінки розчинності оксидів у відповідних розтоплених солях при даній температурі.

Встановлено, що розчинність оксидів зростає зі збільшенням параметру кубічної решітки. Це можна пояснити тим, що збільшення сталої решітки "а" призводить до послаблення взаємодії між іонами в кристалах оксиду, що полегшує розчинення і, отже, сприяє підвищенню розчинності.

На рис.4 подано кореляції розчинності оксидів з  $\frac{1}{r_k^2}$  при  $P=0.95$  в досліджених розтопах галогенідів лужних металів.

При однаковій температурі розчинності оксидів у різноманітних розтоплених хлоридах лужних металів практично однакові. 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 кристалокси-

мічного 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  $\frac{1}{r_k^2}$  з підвищенням температури. При високих температурах властивості катіона максимально наближуються до властивостей зарядженої кулі, а вплив сольватації помітно слабшає.

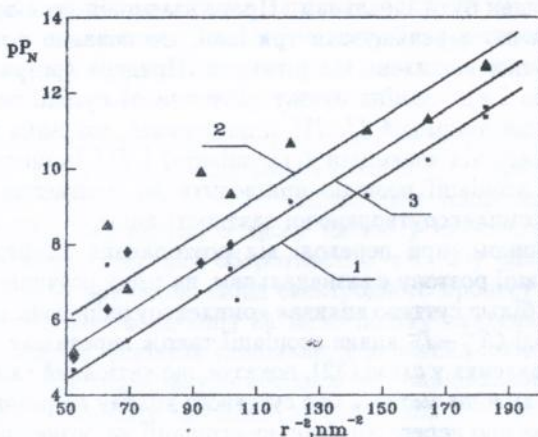


Рис.4 Залежність розчинності оксидів від  $\frac{1}{r_k^2}$  в розтопах:  
1 —  $\text{KCl} - \text{NaCl}$ , 2 —  $\text{CsBr} - \text{KBr}$ , 3 —  $\text{CsI}$  при  $700^\circ\text{C}$ .

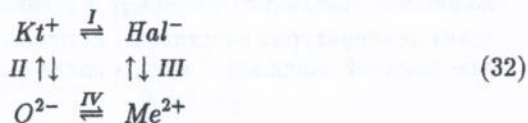
При переході від хлоридів до бромідів спостерігається значне зниження розчинності всіх досліджених оксидів. Заміна аніону розчинника  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^-$  призводить до зменшення  $rP$  на 1-2 порядки, одночасно слабшає дисоціація молекулярного оксиду у насиченому розчині.

Перехід від хлоридних сумішей до йодидних також призводить до зменшення розчинності оксидів, але при цьому розчинність оксидів у розтоплених йодидах залишається вищою, ніж у бромідному розтопі.

Розрахунки показують, що у розтоплених бромідах і йодидах зменшується і концентрація молекулярного оксиду у насиченому розчині, тобто дисоціація оксидів також слабшає, спостерігається зменшення внеску "іонної" складової у "повну розчинність" оксиду.

Існують дві причини зміни розчинності оксидів у розтопах: зміна комплексоутворюючої здатності аніона та різний ступінь асоціації іонів

розтопа-розчинника. Перша причина повинна призводити до зростання, а друга — до зниження розчинності у розтоплених бромідах і йодидах порівняно з хлоридними. Розглянемо схему.



Якщо сила взаємодій *I* – *IV* буде приблизно однаковою, то розчин оксиду повинен бути ідеальним. Проте взаємодія двозарядних іонів *IV* повинна значно перевищувати три інші, що повинно привести до значних негативних відхилень від рівняння Шредера (розрахунки свідчать, що так воно і є). Заміна аніону розтопленої суміші не призводить до суттєвої зміни взаємодій *II*, *IV*, а це означає, що зміна розчинності оксиду залежить від взаємодій *I* (асоціація) і *III* (комплексоутворення). Посилення асоціації повинно призводити до зменшення розчинності, а зростання комплексоутворюючої здатності аніону — до її підвищення.

Таким чином, при переході від розтоплених хлоридів до бромідів вплив асоціації розтопу є визначальним, на зміну розчинності при переході  $Br^- - I^-$  більш суттєво впливає комплексоутворююча здатність аніону. При переході  $Cl^- - I^-$  вплив асоціації також переважає. Аналіз взаємодій, представлених у схемі (32), показує, що катіонний склад розтоплених галогенідів лужних металів має суттєвого впливу на розчинність оксидів.

Висновок про переважний вплив асоціації на розчинність оксидів підтверджується вивченням залежностей  $pP - \frac{1}{T}$  для різних розтоплених сумішей. Дійсно, якщо основна роль у зміні розчинності оксиду належала б комплексоутворенню, при зміні аніона розтопа міцність галогенокомплексів змінювалася б по різному для різних катіонів металів, і, скоріш за все, зростала б від барія до магнію, що призвело б до зменшення тангенса кута нахилу залежності (31). Проте тангенси однакові для всіх досліджених розтоплених солей. З цього витікає, що розчинність оксидів змінюється внаслідок дії причини, яка не залежить від сили взаємодії катіон - галогенід-іон. Найімовірнішою причиною такої зміни розчинності може бути асоціація іонів у розтоплених галогенідах лужних металів.

### Підсумки роботи:

1. Сформульовано узагальнене визначення кислотно-основної взаємодії для системи розчинників, яке може бути застосоване як для молекулярних, так і для повністю іонізованих розчинників. Розчинники слід поділити на активні і фонові середовища у залежності від наявності власної кислотно-основної рівноваги, яка відповідає обраному визначенню кислотності. Показано, що в нітратних розтопах

має місце ефект нівелювання кислотних властивостей для кислот. Подальші дослідження оксокислотності у іонних розтопах запропоновано проводити у двох напрямках: визначення власних кислотно-основних добутоків в кисень-вміщувачих розтопах (активні середовища) та визначення констант приєднання оксид-іону у безкисневих розтопах (фонові середовища).

2. Показано, що газові кисневі електроди  $Pt(O_2)|ZrO_2(Y_2O_3)$  і  $Pt(O_2)$  працюють з тангенсами кутів нахилу залежностей, які приблизно відповідають значенням  $z = 1$  або  $2$ , причому тангенс кута нахилу залежить від концентрації оксид-іонів і парціального тиску кисню. Металоксидні електроди (другого роду,  $Ni|NiO$ ) задовільно оборотні до оксид-іонів,  $z \approx 2$ , і можуть бути застосовані для дослідження рівноваги при низьких  $pO$  у розтопах, до складу яких не входять сильні окислювачі або відновники.

Мембранний кисневий електрод працює оборотно до оксид-іонів, при цьому  $z = 2$  при низьких концентраціях  $O^{2-}$ , при високих концентраціях оксид-іонів  $z = 1$ . Підвищення температури розтопа або зниження парціального тиску кисню у електроді призводить до розширення інтервалу оборотності з  $z = 2$  у область низьких  $pO$ . Імовірно причиною зміни електродного процесу і  $z$  може бути утворення пероксид-іонів на межі поділу платина/твердий електрод/кисень, оскільки стабільність пероксид-іонів зменшується при підвищенні температури або зніженні парціального тиску  $O_2$ .

3. Досліджено рівноваги дисоціації деяких основ Лукса-Флуда, визначено речовини, які можуть бути використані як еталонні (повністю дисоційовані) у розтоплених галогенідах лужних металів. Досліджено процеси дисоціації гідроксид-іонів і реакції гідролізу хлоридного розтопа  $KCl - LiCl$ , показано, що гідроксид-іони знаходяться у розтоплених галогенідах лужних металів, головним чином, у вигляді димерів.
4. Проведено вивчення кислотних властивостей ряду вищих кислотних оксидів і оксоаніонів у хлоридному і йодидному розтопах. Запропоновано метод уточнення констант кислотно-основних рівноваг. Встановлено, що елементи V групи здатні утворювати двоядерні оксокомплекси у розтопах, в той час, як елементи VI групи поліядерних комплексів не утворюють.
5. Розроблено метод розрахунку добутоків розчинності оксидів, який базується на одночасному незалежному визначенні концентрацій іонів  $Me^{2+}$  і  $O^{2-}$  у розтоплених галогенідах лужних металів. Це дозволяє одержувати значення добутоків розчинності з підвищеною точністю. Запропоновано методику, яка дозволяє на базі потенціометричних даних встановлювати насиченість розчину відносно

досліджуваного оксиду і розраховувати відповідні параметри рівноваги як для розчинних, так і для малорозчинних оксидів.

6. Вперше проведено систематичне дослідження розтоплених галогенідів лужних металів як розчинників для оксидів типу  $MeO$ . Вперше визначені добутки розчинності і, у деяких випадках, константи дисоціації оксидів —  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ,  $MnO$ ,  $CoO$ ,  $NiO$ ,  $Cu_2O$ ,  $ZnO$ ,  $CdO$ ,  $SnO$ ,  $PbO$  — в хлоридних, бромідних і йодидних розтопах. Знайдено ряд кореляцій розчинності оксидів з деякими фізичними характеристиками оксидів. Підвищення температури призводить до зростання розчинності оксидів у хлоридних розтопах. Розчинності оксидів у хлоридних розтопах з різним катіонним складом близькі між собою, що свідчить про незначний вплив катіонного складу досліджених розчинників на розчинність оксидів.
7. Знайдено лінійну залежність добутків розчинності оксидів від радіуса катіона у вигляді  $pP - \frac{1}{r^2}$ , показано, що у всіх досліджених розтоплених галогенідах лужних металів при однаковій температурі тангенси кутів нахилу приблизно однакові. Це може служити свідченням того, що при високих температурах зміна сольватуючої здатності розтопа-розчинника по відношенню до різних катіонів однакова. З підвищенням температури ступінь кореляція  $pP - \frac{1}{r^2}$  підвищується, що свідчить про послаблення сольватації з підвищенням температури і зростанні внеску електростатичної складової міжіонної взаємодії. Зазначені залежності можуть бути запропоновані для оцінки добутків розчинності оксидів у відповідних розтоплених галогенідах лужних металів, виходячи з радіуса катіона, що входить до складу оксида.
8. Встановлено, що температурний коефіцієнт розчинності у хлоридних розтопах знаходиться у задовільному узгодженні з теоретичним, вирахованим на базі рівняння Шредера. Показано, що для хімічних аналогів ( $Ca - Sr - Ba$ ,  $Zn - Cd$ ) спостерігається залежність розчинності оксидів від їх температури топлення, нахил цієї залежності співпадає з розрахованим на основі рівняння Шредера.
9. Показано, що при зміні аніонного складу суміші галогенідів лужних металів  $Cl^- - I^- - Br^-$  розчинність оксидів зменшується. Це може бути пояснене конкуруючою дією процесів комплексоутворення і асоціації. При переході від хлоридних розтопів до бромідних домінує вплив асоціації, при переході  $Br^- - I^-$  більш значним є вплив комплексоутворюючої здатності аніона.

## Література

1. Janz G.J. Molten salts handbook.-N.Y.-London:Academic Press, 1967, 588 p.
2. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы/Под ред. Посыпайко В.И. и Алексеевой Е.А.-М.: Химия,1977.-328 с.
3. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность./Пер.с.англ.под ред.Б.Д.Степина, Р.А.Лидина.-М:Химия,1987,696 с.
4. С.П.Мискиджьян, А.Д.Гарновский, Введение в современную теорию кислот и оснований, Вища школа, Киев, 1979, 153 с.
5. Неводные растворители/Под ред.Т.Ваддингтона.-М:Химия,1971.-376с.
6. R.Combes,F.De Andrade,A.De Barros,H.Ferreira, *Electrochim.Acta*, **25**, 371 (1980)
7. R.Combes,J.Vedel,B.Tremillon,*Anal.Lett.*,**3**,523(1970)
8. R.Combes,J.Vedel,B.Tremillon,*Electrochim.Acta.*,**20**,191(1975)
9. Ю.К.Делимарский,В.И.Шаповал,Н.Н.Овсянникова, *Укр.хим. журн.*, **43**, 115 (1977)
10. D.Naumann,G.Reinhardt,*Z.Anorg.Allgem.Chem.*,**343**,165(1966)
11. А.В.Волкович,*Расплавы*,**N4**,24(1991)

### Основні результати опубліковані в роботах:

1. Чергинец В.Л.,Баник В.В. Потенциометрическое исследование кислотных свойств метафосфат- и тетраборат-ионов и оксида ванадия (V) в эвтектике KCl-NaCl при 973 К//Расплавы.-1990.-N6.-С.92-96.
2. Чергинец В.Л. О работе некоторых кислородных электродов в расплаве эвтектики KCl-NaCl при 973 К//Расплавы.-1991.-N1.-С.62-65.
3. Чергинец В.Л.,Баник В.В. Кислотные свойства катионов и растворимость оксидов в расплаве эвтектики KCl-NaCl при 973 К//Расплавы.-1991.-N1.-С.66-69.
4. Чергинец В.Л.,Баник В.В. Кислотные свойства дихромат-иона, оксидов молибдена(VI) и вольфрама(VI) в расплаве эвтектики KCl-NaCl при 973 К// Расплавы.-1991.-N2.-С.118-120.
5. Чергинец В.Л.,Баник В.В. Взаимодействие расплава эвтектической смеси KCl-LiCl с газообразными HCl и H<sub>2</sub>O при 773 К//Расплавы.-1991.- N4.-С.98-101.
6. Чергинец В.Л.,Бланк А.Б. Растворимость оксидов металлов в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия//Укр.хим.журн.-1991.-Т.57,N9.-С.936-939.

7. Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г. Определение производений растворимости оксидов в расплаве KCl-NaCl потенциометрическим методом с использованием металлического и кислородного электродов// Журн. неорган.хим.-1991.- Т.36, N5.-С.1277-1289.
8. 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.неорган.хим.-1991.-Т.35, N12.-С.3205-3207.
9. Боярчук Т.П., Хайлова Е.Г., Чергинец В.Л. Потенциометрическое титрование дихромата калия в расплаве эквимольной смеси KCl-NaCl при  $700^{\circ}C$ // Укр.хим.журн.-1992.-Т.58, N9.-С.758-760.
10. Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г. Растворимость оксидов щелочноземельных металлов в расплаве эвтектической смеси CsCl-KCl-NaCl при  $600^{\circ}C$ // Журн.физ.хим.-1992.-Т.66, N6.-С.1654-1655.
11. Хайлова Е.Г., Лысенко Т.А., Чергинец В.Л. Растворимость оксидов двухвалентных металлов в эвтектическом расплаве CsCl-KCl-NaCl при  $700^{\circ}C$ //Журн.неорган.химии.-1993.-Т.38, N1.-С.175-179.
12. Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г. О некоторых закономерностях растворимости оксидов в хлоридных расплавах//Журн.неорган.химии.-1993.-Т.38, N8.-С.1281-1285.
13. Boyarchuk T.P., Khailova E.G., Cherginets V.L. Potentiometric measurements in molten chlorides. The oxide solubility in molten CsCl-KCl-NaCl at  $600^{\circ}C$ //Electrochim.Acta.-1993.-V.38, No10, P.1481-1485.
14. Чергинец В.Л., Баник В.В. Потенциометрическое изучение кислотных свойств метаванадата и тетрабората натрия в расплаве иодида натрия при  $700^{\circ}C$ //Журн.физ.хим.-1994.-Т.68, N1.-С.145-147.
15. 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.
16. Демирская О.В., Хайлова Е.Г., Чергинец В.Л. Потенциометрическое определение растворимости оксидов в бромидном расплаве при  $700^{\circ}C$ // Журн.физ.химии.-1995.-Т.69, N9.-С.1658-1660.
17. Cherginets V.L., Khailova E.G., Demirskaya O.V. On the solubilities of metal oxides in ionic melt  $2CsBr \cdot KBr$  at  $700^{\circ}C$ // Electrochim.Acta.-1996.-V.41, N3.-P.463-467.
18. Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г. Влияние аниона галогенидного расплава на растворимость оксидов//Укр.хим.журн.-1996.-Т.62, N2.-С.90-92.
19. Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г. Исследование дисоциации некоторых оснований Лукса-Флуда в расплавах галогенидов щелочных металлов// Журн.неорган.химии.-1996.-Т.41, N5.-С.734-736.

Чергинець В.Л. Кислотно-основні рівноваги на фоні розтоплених галогенідів лужних металів.

Дисертація - на правах рукопису на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 — фізична хімія. Харківський державний університет, Харків, 1997.

До захисту подається 25 наукових робіт з тематики: кислотність (загальні питання), кислотно-основні взаємодії, оборотність кисневих електродів, дисоціації основ Лукса-Флуда і розчинності оксидів у розтопах хлоридів, бромідів и йодидів лужних металів.

Запропоновано узагальнене визначення для системи розчинників і поділ останніх на активні і фонові середовища залежно від наявності власної кислотно-основної рівноваги, придатне для опису як молекулярних, так і іонних розчинників.

У межах наукового напрямку "Розчинність оксидів у розтопах галогенідів лужних металів" створено методичну базу для досліджень розчинності оксидів, вперше одержано дані по розчинності оксидів в розтоплених галогенідах лужних металів, знайдено загальні закономірності розчинності оксидів.

20. Cherginets V.L. Acid-base equilibria in ionic melts. The generalized definition of acids and bases in liquid media (Review)//Functional Materials.-1996.-V.3,N2.-P.233-247.
21. Cherginets V.L. Oxide ion electrodes and oxide ion donors in molten alkaline halogenides. A consideration of potentiometric studies//Electrochim.Acta.-1997.-V.42,N10.-P.1507-1514.
22. Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г., Демирская О.В. Растворимость оксидов в расплаве CsI при 700°С//Журн.физ.хим.-1997.-Т.71,N2.-С.371-373.
23. Cherginets V.L. Some correlations between physical characteristics of oxides and their solubilities in molten alkali chlorides// Functional Materials.-1997.-V.4,N1.-P.109-113.
24. Чергинец В.Л. Узагальнене визначення кислот і основ для системи розчинників//Доповіді НАН України.-1997.-N1.- С.158-161.
25. Чергинец В.Л. Оксокислотность в ионных расплавах//Успехи химии. 1997.-Т.66,N7.-С.661-677.

Чергинец В.Л. Кислотно-основные равновесия на фоне расплавленных галогенидов щелочных металлов.

Диссертация - на правах рукописи на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия. Харьковский государственный университет, Харьков, 1997.

Защищается 25 научных работ, посвященных проблемам кислотности (общие вопросы), кислотно-основных взаимодействий, работы кислородных электродов, диссоциации оснований Лукса-Флуда и растворимости оксидов в расплавах хлоридов, бромидов и иодидов щелочных металлов.

Предлагается обобщенное определение для системы растворителей, основанное на разделении последних на активные и фоновые среды в зависимости от наличия собственного кислотно-основного равновесия, пригодное для описания как молекулярных, так и ионных растворителей.

В рамках научного направления "Растворимость оксидов в расплавах галогенидов щелочных металлов" создана методическая база для исследований растворимости оксидов, впервые получен набор данных по растворимости оксидов в расплавах галогенидов щелочных металлов, найдены общие закономерности растворимости оксидов.

434494

Cherginets V.L. Acid-base equilibria on the background of molten alkaline halogenides.

The thesis (manuscript) is submitted for a Doctor of Science Degree in Chemistry (code - 02.00.04, physical chemistry), Kharkov State University, Kharkov, Ukraine, 1997.

25 scientific works devoted to problems of acidity, acid-base interactions, oxygen electrode work, Lux bases' dissociation and oxides' solubilities in molten alkaline chlorides, bromides and iodides are defended.

A generalized definition for solvents' system, based on division of latters to active or background media dependently on the existence of their own acid-base equilibrium. This definition is available both for molecular and ionic media.

In the frames of the scientific direction "Oxides' solubilities in molten alkaline halogenides" it has been created the methodic base for oxide solubilities' studies; the base of the mentioned data for alkaline halogenides with different anions has been obtained at first. General laws of oxides' solubilities in molten alkaline halogenides have been found.

**Ключові слова:** кислоти, основи, оксокислотність, кисневі електроди, розчинність, іонні розтопи, галогеніди лужних металів, оксиди лужноземельних та 3d-елементів.

Відповідальний за випуск к.х.н.Веліхов Ю.М.

Підписано до друку 27.06.1997.Формат А5.Друк трафаретний.  
Ум.друк.арк.2,0.Тираж 100 екз.Замовл N

Видавництво "КіПі-РІЗО", 310166, Харків, пр.Леніна, 17а.  
Тел.45-21-33