

УДК 543.362.2-143

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ CsCl-LiCl-YCl₃ В РЕАКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

© 2011 В. Л. Чергинец¹, Т. П. Реброва², Т. В. Пономаренко²

Потенциометрическим методом с использованием мембранного кислородного электрода Pt(O₂)|ZrO₂(Y₂O₃) изучены кислотные свойства расплавов системы CsCl-LiCl-YCl₃ при 700 °С. В последовательности CsCl→2CsCl-LiCl→2CsCl-LiCl-YCl₃ наблюдается монотонное возрастание значения индексов оксоосновности от -0.3 (CsCl) до 4.11 (2CsCl-LiCl) и 5.84 (2CsCl-LiCl-YCl₃) по мере увеличения содержания катиона, обладающего наиболее сильными кислотными свойствами, при этом в трехкомпонентных расплавах в присутствии катиона Y³⁺ кислотные свойства Li⁺ нивелируются. Исследована кинетика очистки расплава 2CsCl-LiCl-YCl₃ от кислородсодержащих примесей в реактивной газовой среде (карбогалогенирование продуктами пиролиза CCl₄). Процесс удаления ионов O²⁻ из расплава при 700 °С имеет частный порядок по оксид-ионам, равный 1, условная константа скорости реакции карбогалогенирования равна $(5.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹. Использование газа-носителя (аргон высокой чистоты) без предварительной осушки с помощью P₂O₅ приводит к значительному замедлению процесса очистки расплава.

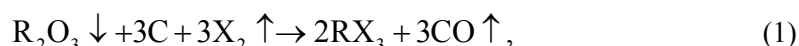
Ключевые слова: хлорид цезия, хлорид лития, хлорид иттрия, оксокислотность, индекс оксоосновности, карбогалогенирование.

Введение

Перспективы современного скинтилляционного материаловедения в значительной степени связаны с гигроскопичными материалами на основе галогенидов редкоземельных металлов (РЗМ). Начало нынешнего тысячелетия связано с бумом в этом направлении, последовавшим за открытием двух материалов – LaCl₃:Ce³⁺ [1] и LaBr₃:Ce³⁺ [2], последний из которых значительно превосходит по эффективности (световыход, энергетическое разрешение) широко используемый скинтиллятор NaI:Tl. Наряду с бинарными твердыми растворами галогенидов РЗМ началась интенсивная разработка материалов на основе химических соединений, образованных, в частности, галогенидами щелочных металлов и РЗМ. Среди этих материалов наибольший интерес вызывают соединения, включающие гадолиний [3] и литий [4] как перспективные детекторы тепловых нейтронов, поскольку указанные элементы обладают высокими значениями сечения поглощения нейтронов.

Хотя упомянутые материалы по скинтилляционным свойствам значительно превосходят традиционные скинтилляторы, у них есть и существенный недостаток – чрезвычайно высокая гигроскопичность. Поэтому процесс их получения довольно сложен, а сами особо чистые безводные хлориды достаточно дороги. Попадание влаги или следов кислорода в шихту на любой из стадий приводит при последующем нагревании к образованию оксогалогенидов или оксидов РЗМ, что отрицательно сказывается на их скинтилляционных параметрах. Очевидно, что переход от исследований этих материалов к производству потребует удешевления технологии получения галогенидной шихты, что подразумевает синтез из оксидов РЗЭ и водных галогеноводородных кислот, и разработки способов ее глубокой очистки от следов кислородсодержащих примесей в случае их образования в процессе сушки.

Одним из наиболее удобных и широко применяемых способов очистки галогенидных материалов является очистка ростового расплава в реактивной газовой атмосфере либо галогеноводородом, либо смесью «углерод + пары галогена», получаемой различными способами (карбогалогенирование):

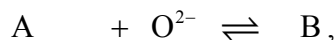


где R и X – общие обозначения РЗМ и галогена, соответственно.

¹ Харьковський національний університет імені В. Н. Каразіна, пл. Свободи, 4, Харків, 61022

² Інститут скинтилляційних матеріалів НАН України, пр. Леніна, 60, Харків, 61001

Вариант очистки расплава выбирается в зависимости от его кислотности, т.е., сродства составных частей расплава (прежде всего, его катионной основы) к оксид-ионам, как основанию Лука-Флуда [5]:



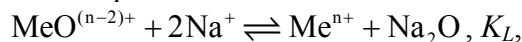
где А и В – обозначения кислоты и основания, соответственно.

В работе [6] было установлено, что расплавы с высокими кислотными свойствами, содержащие, например, катионы Mg^{2+} , не могут быть очищены пропусканием галогеноводорода и для этой цели необходимо применять карбогалогенирование, в то время, как для расплавов, содержащих ионы Li^+ и Ca^{2+} , обработка галогеноводородом вполне приемлема. Указанные оценки были сделаны на основании величин индексов оксоосновности pI_L , являющихся концентрационным аналогом первичного эффекта среды для оксид-ионов. Что касается расплавов на основе смесей галогенидов щелочных металлов и РЗМ, то для них значения pI_L неизвестны, что затрудняет выбор варианта очистки.

Целью настоящей работы является потенциометрическое определение индексов оксоосновности расплавов в последовательности $CsCl \rightarrow 2CsCl-LiCl \rightarrow 2CsCl-LiCl-YCl_3$ при 700 °С, как основы для выращивания монокристаллов $Cs_2LiYCl_6:Ce^{3+}$ [4].

Теоретическая часть

Ранее были разработаны два подхода к описанию относительных кислотных свойств расплавленных солей, в основе которых лежит оценка тем или иным способом первичного эффекта среды для оксид-иона, $\lg \gamma_{0,O^{2-}}$. В качестве стандартного растворителя оба варианта оценки предполагают использование Na^+ -содержащих расплавов ($KCl-NaCl$, $CsCl-KCl-NaCl$), для них значение $\lg \gamma_{0,O^{2-}}$, принимается равным нулю. Таким образом, мерой кислотных свойств ионного расплава служит константа равновесия реакции:



где Me^{n+} – наиболее кислотный катион из основы расплава.

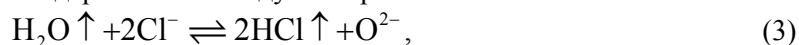
В работе [7] для характеристики кислотных свойств расплава был предложен индекс оксоосновности, $pI_L = -\lg K_L$ как концентрационный аналог $\lg \gamma_{0,O^{2-}}$. Авторы работы [8] предложили в качестве меры кислотности функцию Ω (аналог функции Хаммета для протолитических растворителей), физический смысл которой таков: $\Omega = \lg \gamma_{0,O^{2-}} - \lg a_{L,O^{2-}}$ ($a_{L,O^{2-}}$ – активность оксид-ионов в расплаве состава «L»). Очевидно, что для стандартных растворов значения pI_L и Ω должны совпадать. Что касается расплавов на основе галогенидов РЗМ, то известна всего одна работа, в которой значения Ω были определены для ряда смесей составов $KCl-NaCl$ (1:1)+x $CeCl_3$ [9].

В основе обоих методов лежит использование индикаторных реакций, для которых сумма первичных эффектов среды для всех участников реакции принимается равной нулю. Индекс оксоосновности рассчитывается по разности показателей произведений растворимости оксидов в расплавах:



и в основе подобных расчетов лежит нетермодинамическое допущение $\lg \gamma_{0,Me^{2+}} = 0$ для всех расплавов с одинаковым анионным составом (считается, что основной формой существования ионов Me^{2+} во всех расплавах являются комплексные анионы MeX_4^{2-}).

Что касается функции Ω , то она оценивается на основании разности показателей констант равновесия реакции гидролиза в стандартном и исследуемом расплавах:



при этом молярная доля ионов Cl^- в хлоридных расплавах постоянна и равна 1, а H_2O и HCl , считаются идеальными газами. Второе допущение обосновано тем, что для таких исследований газовая смесь H_2O+HCl получается пропусканием инертного газа (аргон или азот) водные рас-

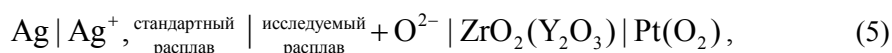
творы HCl с различными концентрациями и парциальные давления обоих газов в этой смеси значительно меньше, чем 0.1 МПа.

Несмотря на достаточную обоснованность допущений, лежащих в основе обоих методов, полученные значения $\lg \gamma_{O^{2-}}$ существенно различаются между собой. Так, для расплава эвтектической смеси KCl-LiCl (0.4:0.6) метод растворимости, основанный на реакции (2), дает значение $pI_{KCl-LiCl} = 3.5$ [7], в то время, как значение Ω , оцененное по реакции (3), приблизительно равно 7.5 [8]. Для оценки $\lg \gamma_{O^{2-}}$ в работе [10] было проведено исследование равновесия:



в расплавах KCl-NaCl и KCl-LiCl. Разность значений рК в обоих расплавах составила 3.66, что свидетельствует в пользу метода растворимости как более точного способа оценки кислотных свойств расплавов. Возможной причиной существенных отклонений значений кислотности расплавов, оцененных по реакции (3), является значительная растворимость воды в расплавах с повышенными кислотными свойствами, которые к тому же образованы очень гигроскопичными галогенидами, при этом растворимость H₂O в таких расплавах не подчиняется закону Генри. В этом случае в присутствии галогеноводорода возможно образование в расплаве ионов оксония, (H₂O)_n · H⁺, т.е., введение индикаторных веществ существенно изменяет состав исследуемого расплава и вызывает значительное усиление его кислотных свойств.

В настоящей работе мы предлагаем другой способ оценки кислотных свойств расплавов, который основан на измерении ЭДС электрохимических цепей с индикаторным кислородным электродом, например, использованной в данной работе цепи с мембранным кислородным электродом Pt(O₂)|ZrO₂(Y₂O₃):



Для этого в исследуемом расплаве следует поддерживать постоянную начальную концентрацию O²⁻ и принять 2 нетермодинамических допущения: об элиминировании диффузионно-фазового потенциала и об одинаковом характере взаимодействия оксид-ионов с катионной основой всех исследуемых расплавов.

В этом случае на основании значений ЭДС в стандартном и исследуемом расплаве можно сразу оценить pI_L по формуле:

$$pI_L = pI_L^* + \frac{E - E^*}{k}, \quad (6)$$

где pI_L и pI_L^* – индексы оксоосновности исследуемого и стандартного расплавов (для стандартных расплавов KCl-NaCl и CsCl-KCl-NaCl $pI_L^* = 0$), E и E^* – значения ЭДС цепи (5) в стандартном и исследуемом расплаве, соответственно k – угловой коэффициент градуировочной зависимости $E = f(-\lg N_{O^{2-}})$ в исследуемом расплаве.

Диффузионно-фазовые потенциалы в хлоридных расплавах невелики и даже для систем, содержащих такие хлориды, как HfCl₄, UCl₃, UCl₄, UF₄ соответствующие значения при 700 °С не превышают 1 мВ [11, стр.59], что существенно ниже погрешности определения углового коэффициента зависимости $E = f(-\lg N_{O^{2-}})$. Последний способ и был использован в данной работе.

Экспериментальная часть

В работе использовались хлориды квалификации «хч». Предварительно их сушили в вакууме (10 Па) при постепенном повышении температуры до 400 °С, после чего плавляли и обрабатывали продуктами пиролиза CCl₄ для снижения концентрации кислородсодержащих примесей до уровня ~10⁻⁴ (молярные доли).

Приготовление расплавов производилось непосредственно в потенциометрической ячейке добавлением в расплав CsCl навесок LiCl до достижения состава 2CsCl-LiCl. После этого в

расплав последовательно добавляли ряд навесок YCl_3 . После каждой добавки измеряли значение равновесной ЭДС цепи (5).

Конструкция потенциометрической ячейки описана в работе [12], для создания инертной атмосферы в ячейке применяли аргон высокой чистоты. Измерения в работе проводились классическим способом с использованием моста Поггендорфа (потенциометр Р-309).

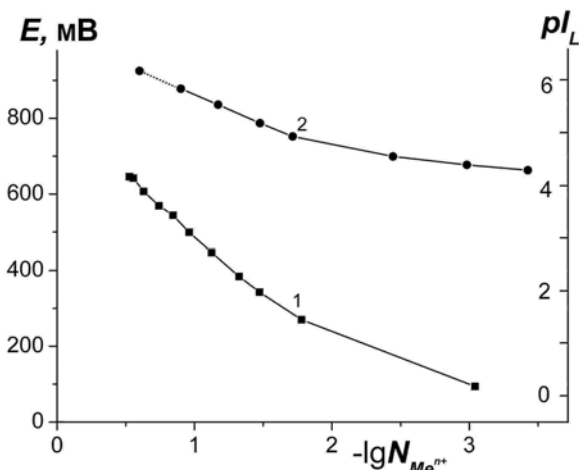


Рис. 1. Зависимость ЭДС (E , В) цепи (5) и индекса оксоосновности (pI_L) хлоридных расплавов на основе CsCl, LiCl и YCl_3 от показателя молярной доли ($-\lg N_{Me^{n+}}$) наиболее кислотного катиона при 700 °С: 1 – $CsCl+xLiCl$ ($Me^{n+} = Li^+$), 2– $2CsCl-LiCl+xYCl_3$ ($Me^{n+} = Y^{3+}$).

этом значение $pI_{2CsCl-LiCl}$ равно 4.1, что несколько выше соответствующего значения для расплава эвтектики KCl-LiCl (0.6:0.4) – 3.5. Переход от расплава $2CsCl-LiCl$ к расплавам $2CsCl-LiCl-xYCl_3$ сопровождается усилением их кислотных свойств по мере увеличения содержания Y^{3+} и при $N_{Y^{3+}}=0.125$ значение индекса оксоосновности становится равным 5.84. Экстраполируя полученную линейную зависимость до значения $-\lg N_{Y^{3+}} = 0.6$ (прерывистая линия на зависимости 2), что соответствует составу сцинтилляционного материала $Cs_2LiYCl_6:Ce^{3+}$ (CLYC), получаем $pI_{CLYC}=6.15$.

Полученные значения pI_L позволяют оценить эффективность галогенирующих агентов для их очистки для расплавов системы CsCl-LiCl- YCl_3 . Так в соответствии с данными работы [6] расплавы, характеризующиеся значениями $pI_L \geq 6$, не могут быть эффективно очищены от кислородсодержащих примесей пропуска-

Обсуждение результатов

1. Индексы оксоосновности расплавов системы $2CsCl-LiCl-YCl_3$ при 700 °С

В качестве стандартного расплава использовался CsCl, для которого $pI_{CsCl} (\equiv pI_L^*) = -0.3$ [13], $E^* = 70$ мВ. Значение углового коэффициента зависимости $E = f(-\lg m_{O^{2-}})$ составляет $k = 139$ мВ для расплава промежуточного состава $2CsCl-LiCl$. Зависимости ЭДС цепи (5) и pI_L от $\lg N_{Me^{n+}}$, где $N_{Me^{n+}}$ – молярная доля добавляемого катиона (Li^+ для расплавов CsCl-LiCl и Y^{3+} для расплавов CsCl-LiCl- YCl_3), приведены на рис.1.

Можно видеть, что во всех случаях наблюдается усиление кислотных свойств расплавленной смеси по мере повышения содержания в ней катиона с наиболее сильными кислотными свойствами (Li^+ и Y^{3+} , соответственно). При

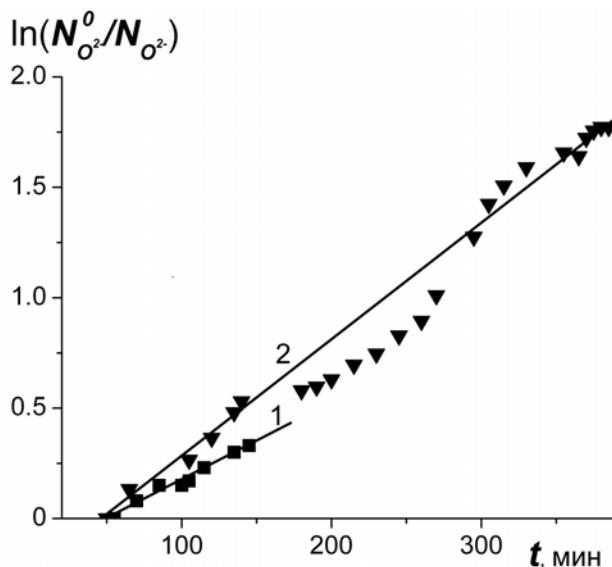


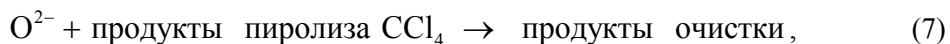
Рис. 2. Зависимость $\ln N_{O_2^0}^0 / N_{O_2^0}$ от времени для процесса очистки расплава $2CsCl-LiCl-YCl_3$ от кислородсодержащих примесей при 700 °С при использовании в качестве газа-носителя аргона высокой чистоты без дополнительной обработки (1) и аргона высокой чистоты, осушенного P_2O_5 (2).

нием галогеноводорода (в данном случае, HCl), и для этой цели необходимо использовать карбогалогенирование. В то же время расплавы системы CsCl-LiCl, для которых $pI_L \approx 4$ должны хорошо очищаться от примесей O²⁻ в токе HCl.

2. Особенности кинетики процесса очистки расплава 2CsCl-LiCl-YCl₃ от кислородсодержащих примесей

Карбогалогенирование солевых расплавов является довольно длительным процессом. Например, расплавы негигроскопичных хлоридов щелочных металлов «осч» требуют 4-5 часовой обработки до количественного удаления кислородсодержащих примесей, которое определяется по отсутствию смачивания стенок кварцевой ампулы очищаемым расплавом. Вполне очевидно, что изучаемые в данной работе расплавы, обладающие повышенным сродством к оксид-ионам, должны очищаться от примесей гораздо медленнее. Считается, что очистку ростового расплава CLYC от кислородсодержащих примесей парами CCl₄ следует проводить в течение 8-10 часов для полного удаления этих примесей. Однако в литературе нет количественных данных, которые позволили бы с достаточной точностью оценить требуемую длительность обработки расплава для его качественной очистки от примесей O²⁻.

Мы провели исследование кинетики очистки расплава 2CsCl-LiCl-YCl₃ продуктами пиролиза CCl₄ в аргоне при 700 °С, измеряя зависимость ЭДС цепи (6) от времени в процессе очистки. Для этого через исследуемый расплав со скоростью 0.2 л·мин⁻¹ пропускали аргон, насыщенный парами CCl₄ при 20 °С. Это позволило создать постоянное давление продуктов пиролиза (в основном это C₂Cl₄ и Cl₂) над очищаемым расплавом. В этих условиях скорость процесса очистки:



принимая во внимание тот факт, что при постоянной температуре и давлении парциальные давления газообразных продуктов пиролиза CCl₄ постоянны, может быть представлена следующим общим уравнением:

$$v = k \cdot p_{\text{нпр}} \cdot N_{O^{2-}}^n = k' \cdot N_{O^{2-}}^n, \quad (8)$$

где v – скорость реакции, $p_{\text{нпр}}$ – давление продуктов пиролиза над расплавом, n – частный порядок реакции по оксид-ионам. Поскольку $p_{\text{нпр}}$ и состав продуктов пиролиза при постоянной температуре сохраняется неизменным, давление может быть внесено в константу, что дает значение условной константы скорости k' . На рис.2 представлены зависимости $\ln N_{O^{2-}}^o / N_{O^{2-}}$ от времени, отвечающие использованию в качестве газа-носителя аргона высокой чистоты без дополнительной очистки (содержание влаги около $2 \cdot 10^{-3}$ об.%, зависимость 1) и аргона высокой чистоты, предварительно осушенного пропусканием над P₂O₅ (зависимость 2). Обе зависимости линейны (т.к. r_{xy} значительно превышает соответствующие критические значения), что соответствует $n=1$, т.е. процесс очистки имеет первый порядок по оксид-ионам.

Угловые коэффициенты этих зависимостей являются константами скорости соответствующих процессов, они равны $(3.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹ и $(5.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹, соответственно, а периоды полупревращения могут быть оценены, как 198 и 128 мин.

Полученные результаты являются аргументом в пользу тщательной предварительной подготовки материалов, используемых в процессе очистки кислотных гигроскопичных расплавов. Кроме того, из этих данных можно оценить время, требуемое для уменьшения концентрации кислородсодержащих примесей в расплаве в 10 и 100 раз, они равны 420 мин и 840 мин, соответственно.

Таким образом, на основании проведенных исследований минимальная длительность процессов карбогалогенирования расплавов на основе галогенидов щелочных металлов и РЗМ может быть оценена как 800-900 мин при 700 °С.

В заключение остановимся на корректности распространения полученных результатов на другие смеси «галогенид щелочного металла – галогенид РЗМ». Значение индекса оксоосновности pI_L для расплава 0.9(KCl-NaCl)+0.1CeCl₃ [9] с учетом корреляционной зависимости для разных методов оценки кислотных свойств расплавов, полученной в [6], равно 5.81, а для изученного в данной работе расплава 0.875 (2CsCl-LiCl)+0.125YCl₃ – 5.84. Это означает, что кислотные свойства различных катионов РЗМ в галогенидных расплавах приблизительно одинаковы. Из приведенных результатов также следует, что наличие в таких смешанных системах

катионов лития (наиболее «кислого» из катионов щелочных металлов) не приводит к значимому изменению кислотности расплавов вследствие нивелирования кислотных свойств Li^+ катионами R^{3+} .

Литература

1. Van Loef E.V.D., Dorenbos P., Kramer K.W., Gudel H. U. Scintillation properties of $\text{LaCl}_3:\text{Ce}^{3+}$ crystals: Fast, efficient, and high-energy resolution scintillators//IEEE Trans.Nucl.Sci.-2001.-V.48, №3,Pt.1.-P.341-345.
2. Van Loef E.V.D., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Krämer K.W., Güdel H.U. Scintillation properties of $\text{LaBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ crystals: fast, efficient and high-energy-resolution scintillators // Nucl. Instr. Meth.-2002-V.A486, №2.-P.254-258.
3. Rooh G., Kim H.J., Park H., Kim S. $\text{Cs}_2\text{LiGdCl}_6$ (Ce): New scintillation material// J.Cryst.Growth.-2010.-V.312, №15.-P.2243-2246.
4. Higgins M.W., Glodo J., Shirwadkar U., Churilov A., Van Loef E., Hawrami R., Ciampi G., Hines C., Shah K.S. Bridgman growth of $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6:\text{Ce}$ and ^6Li -enriched $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6:\text{Ce}$ crystals for high resolution gamma ray and neutron spectrometers// J.Cryst.Growth.-2009.-V.312, №8.-P.1216-1220.
5. Lux H. «Sauren» und «basen» im schmelzfluss: die bestimmung der sauerstoffionen-konzentration//Z. Elektrochem.-1939.-V.45,№4.-P.303-309.
6. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Ponomarenko T.V., Dolzhenko Yu.I. Interaction of hygroscopic halides with reactive gas atmosphere at elevated temperatures//Functional Materials.-2008.-V.15,№2.-P.288-292.
7. Cherginets V.L., Demirskaya O.V., Rebrova T.P. Oxobasicity index as a measure of acidic properties of ionic melts: definition and methods of acidity estimation//Molten salts forum.-2000.-V.7.-P.163-166.
8. Combes R., Tremillon B., De Andrade F., Lopes M., Ferreira H. Definition and use of an oxoacidity function Ω for the comparison of acidity levels at 1000 K of some chloride melts involved in electrometallurgic process//Anal.Lett.-1982.-V.15(A),№20.-P.1585-1600.
9. Combes R., Levelut M.N., Tremillon B. Oxoacidity and its influence in the electrochemical properties in molten mixtures of CeCl_3 and equimolar NaCl-KCl at 1000 K//Electrochim. Acta.-1978.-V.23,№12.-P.1291-1295.
10. Чергинец В.Л., Реброва Т.П. Кислотные свойства дихромата калия в расплавах хлоридов щелочных металлов//Расплавы.-2001.-№1.-С.81-84.
11. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах.-М.:Наука, 1973.-248 с.
12. Боярчук Т.П., Хайлова Е.Г., Чергинец В.Л. Потенциметрическое 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.
13. Чергинец В.Л., Реброва Т.П. Шкалы кислотности ионных растворителей на основе галогенидов щелочных металлов//ДАН.-2004.-Т.394,№4.-С.506-509.

References

1. Van Loef E.V.D., Dorenbos P., Kramer K.W., Gudel H. U. Scintillation properties of $\text{LaCl}_3:\text{Ce}^{3+}$ crystals: Fast, efficient, and high-energy resolution scintillators//IEEE Trans.Nucl.Sci.-2001.-V.48, №3,Pt.1.-P.341-345.
2. Van Loef E.V.D., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Krämer K.W., Güdel H.U. Scintillation properties of $\text{LaBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ crystals: fast, efficient and high-energy-resolution scintillators // Nucl. Instr. Meth.-2002-V.A486, №2.-P.254-258.
3. Rooh G., Kim H.J., Park H., Kim S. $\text{Cs}_2\text{LiGdCl}_6$ (Ce): New scintillation material// J.Cryst.Growth.-2010.-V.312, №15.-P.2243-2246.
4. Higgins M.W., Glodo J., Shirwadkar U., Churilov A., Van Loef E., Hawrami R., Ciampi G., Hines C., Shah K.S. Bridgman growth of $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6:\text{Ce}$ and ^6Li -enriched $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6:\text{Ce}$ crystals for high resolution gamma ray and neutron spectrometers// J.Cryst.Growth.-2009.-V.312, №8.-P.1216-1220.

5. Lux H. «Sauren» und «basen» im schmelzfluss: die bestimmung der sauerstoffionen-konzentration//Z. Elektrochem.-1939.-V.45,№4.-P.303-309.
6. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Ponomarenko T.V., Dolzhenko Yu.I. Interaction of hygroscopic halides with reactive gas atmosphere at elevated temperatures//Functional Materials.-2008.-V.15,№2.-P.288-292.
7. Cherginets V.L., Demirskaya O.V., Rebrova T.P. Oxobasicity index as a measure of acidic properties of ionic melts: definition and methods of acidity estimation//Molten salts forum.-2000.-V.7.-P.163-166.
8. Combes R., Tremillon B., De Andrade F., Lopes M., Ferreira H. Definition and use of an oxoacidity function Ω for the comparison of acidity levels at 1000 K of some chloride melts involved in electrometallurgic process//Anal.Lett.-1982.-V.15(A),№20.-P.1585-1600.
9. Combes R., Levelut M.N., Tremillon B. Oxoacidity and its influence in the electrochemical properties in molten mixtures of CeCl₃ and equimolar NaCl-KCl at 1000 K//Electrochim. Acta.-1978.-V.23,№12.-P.1291-1295.
10. Cherginets V.L., Rebrova T.P.//Raspilavy.-2001.-№1.-P.81-84.[In Russian]
11. Smirnov M.V. Electrode potentials in molten chlorides.-Moscow:Nauka, 1973.-248 p. [In Russian]
12. Boyarchuk T.P., Khailova E.G., Cherginets V.L. Potentiometric investigation of solubility of oxides in molten eutectic mixture of cesium, potassium and sodium chlorides// Preprint IMK-91-17.-1991.-N17.-14p.
13. Cherginets V.L., Rebrova T.P. Scales of Acidity of Ionic Solvents Based on Alkali-Metal Halides//Doklady Physical Chemistry.-2004.-V.394,Pt.2.-P.42-45.

Поступила в редакцию 25 июля 2011 г.

В. Л. Чергинець, Т. П. Реброва, Т. В. Пономаренко. Особливості поведінки розплавів системи CsCl-LiCl-YCl₃ у реактивному газовому середовищі.

Потенціометричним методом з використанням мембранного кисневого електрода Pt(O₂)|ZrO₂(Y₂O₃) досліджено кислотні властивості розплавів системи CsCl-LiCl-YCl₃ при 700 °С. У послідовності CsCl→2CsCl-LiCl→2CsCl-LiCl-YCl₃ спостерігається монотонне зростання значень індексів оксоосновності від -0.3 (CsCl) до 4.11 (2CsCl-LiCl) та 5.84 (2CsCl-LiCl-YCl₃) в міру підвищення вмісту катіону, що має найсильніші кислотні властивості, при цьому у трьохкомпонентних розплавах у присутності катіону Y³⁺ кислотні властивості Li⁺ нівелюються. Досліджено кінетику очищення розплаву 2CsCl-LiCl-YCl₃ від кисеньвмісних домішок у реактивному газовому середовищі (карбогалогенування продуктами піролізу CCl₄). Процес видалення іонів O²⁻ з розплаву при 700 °С має частинний порядок по оксид-іонам, що дорівнює 1, умовну константу швидкості реакції карбогалогенування оцінено як $(5.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$. Використання газу-носія (аргон високої чистоти) без попереднього осушування за допомогою P₂O₅ спричиняє значне уповільнення процесу очищення розплаву.

Ключові слова: хлорид цезію, хлорид літію, хлорид ітрію, оксокислотність, карбогалогенування.

V. L. Cherginets, T. P. Rebrova, T. V. Ponomarenko. Peculiarities of the behavior of melts of CsCl-LiCl-YCl₃ system in the reactive gaseous medium.

Oxoacidic properties of the CsCl-LiCl-YCl₃ system at 700 °C are studied by the potentiometric method using Pt(O₂)|ZrO₂(Y₂O₃) membrane oxygen electrode. Oxobasicity indices of the melts are found to increase monotonously in the sequence CsCl→2CsCl-LiCl→2CsCl-LiCl-YCl₃ from -0.3 (CsCl) to 4.11 (2CsCl-LiCl) and 5.84 (2CsCl-LiCl-YCl₃) with the increase of the content of the most acidic cation of the melt. As for ternary melts, the presence of Y³⁺ leads to the levelling acidic properties of Li⁺. The investigation of the kinetics of the removal of oxygen-containing admixtures from the melts by products of CCl₄ pyrolysis shows that this process is characterized by 1st partial order with respect to oxide ions, the conditional rate constant at 700 °C is estimated to be $(5.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. The use of the supporting gas (argon of high purity) without preliminary drying by P₂O₅ causes the considerable retarding of the purification process.

Key words: cesium chloride, lithium chloride, yttrium chloride, oxoacidity, carbohalogenation.