

УДК 544.132.2-143:543.554.6

**ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОКСИДА МАГНИЯ В РАСПЛАВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ CsCl-KCl-NaCl**© 2011 Т. П. Реброва<sup>1</sup>

Потенциометрическим методом с использованием мембранного кислородного электрода Pt(O<sub>2</sub>)/ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) определены произведения растворимости MgO в расплаве эвтектической смеси CsCl-KCl-NaCl (0.455:0.245:0.3) при 783 К ( $pK_s=11.9\pm 0.3$  моль<sup>2</sup>·кг<sup>-2</sup>) и 1073 К ( $pK_s=9.5\pm 0.2$  моль<sup>2</sup>·кг<sup>-2</sup>). На основании этих и ранее полученных данных построена зависимость растворимости MgO в расплаве CsCl-KCl-NaCl в интервале температур 783-1073 К, угловой коэффициент которой согласуется со значением, предсказываемым уравнением Шредера. Это дает возможность оценивать растворимость MgO в хлоридных расплавах в окрестностях температур, при которых значения  $pK_{s,MgO}$  известны.

**Ключевые слова:** расплавы, хлориды щелочных металлов, потенциометрическое титрование, растворимость, оксид магния.

**Введение**

Исследования растворимости оксидов в расплавленных галогенидах щелочных металлов являются востребованными на различных высокотехнологичных производствах, в которых используются ионные растворители. Например, последние разработки сцинтилляционных материалов на основе йодида цезия связаны с использованием катионных добавок (Eu<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>), очищающих расплав для выращивания монокристаллов от кислородсодержащих примесей [1]. Оценить эффективность использования той или иной очищающей добавки часто оказывается невозможным вследствие отсутствия данных по растворимости соответствующего оксида.

Эксперименты, проводимые в расплавленных солях, достаточно сложны с точки зрения экспериментального оборудования. Это часто вынуждает исследователей ограничиваться отрывочными исследованиями при одной температуре. В этом случае вопрос о применимости полученных данных для других температур остается открытым. К тому же на выбор расплава-растворителя также налагаются свои ограничения. Это и температуры плавления и испарения, окислительно-восстановительные свойства при высоких температурах (например, йодидные расплавы), гигроскопичность и т.д. Поэтому часто исследования проводятся в определенных «стандартных» расплавах с последующей экстраполяцией полученных результатов на конкретную систему.

Одним из наиболее удобных стандартных ионных растворителей считается эвтектическая смесь CsCl-KCl-NaCl (0.455:0.245:0.30), имеющая достаточно низкую температуру плавления – 753 К, заметное испарение этого расплава начинается при температурах выше 1100 К. В этот температурный интервал входят точки кристаллизации практически всех галогенидных расплавов, используемых для промышленного выращивания монокристаллов.

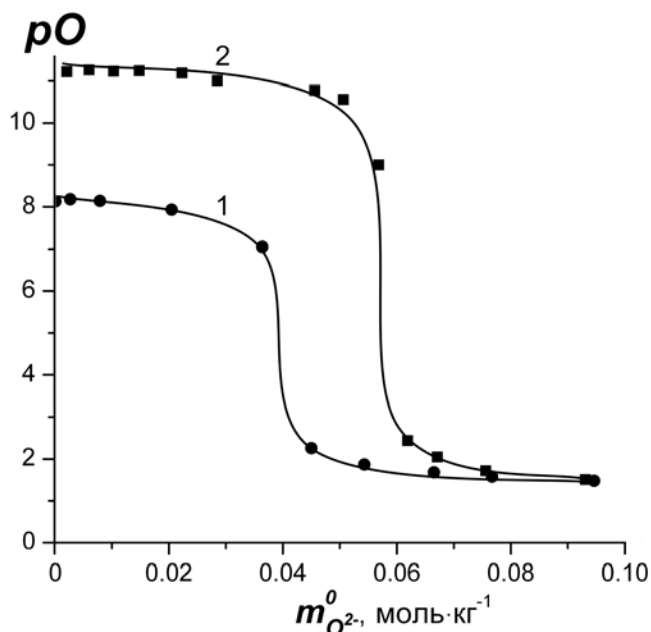
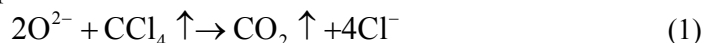
Ранее [2] методом потенциометрического титрования были определены произведения растворимости оксида магния MgO в расплаве CsCl-KCl-NaCl при температурах 873 и 973 К.

Целью данной работы является исследование растворимости оксида магния в расплаве CsCl-KCl-NaCl при температурах 783 и 1073 К, поскольку первая из них находится вблизи точки плавления эвтектики, а вторая близка к верхнему пределу устойчивого состояния расплава. Объединив полученные результаты с данными работы [2], можно получить более полное представление о влиянии температуры на растворимость MgO во всем интервале жидкого состояния расплава CsCl-KCl-NaCl.

**Экспериментальная часть****1. Подготовка расплава и реагентов**

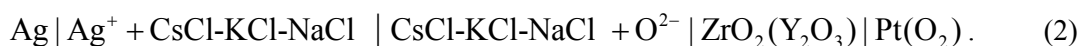
<sup>1</sup> Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, пр. Ленина, 60, Харьков, 61001

Эвтектику CsCl-KCl-NaCl (0.455:0.245:0.3) готовили сплавлением хлорида цезия «хч», хлорида натрия «хч» и хлорида калия «осч(м) 23-3», взятых в соответствующей пропорции. Для удаления кислородсодержащих примесей смесь плавил в кварцевом контейнере и обрабатывали продуктами пиролиза  $\text{CCl}_4$  в токе аргона:



**Рис. 1.** Кривые потенциометрического титрования катионов  $\text{Mg}^{2+}$  добавками  $\text{O}^{2-}$  в расплаве эвтектики CsCl-KCl-NaCl при 783 (1,  $m_{\text{Mg}^{2+}}^0 = 0.038$  моль·кг<sup>-1</sup>) и 1073 К (2,  $m_{\text{Mg}^{2+}}^0 = 0.057$  моль·кг<sup>-1</sup>).

электродом  $\text{Pt}(\text{O}_2) | \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  :



Особенности конструкции высокотемпературных потенциометрических ячеек [3] (значительный температурный градиент) не позволяют работать с расплавами при температурах их плавления вследствие замерзания расплава на электродах и стенках тигля. Поэтому обычно исследования проводят при температурах на 20-30 К выше температуры плавления соответствующего расплава.

Перед проведением титриметрических исследований цепь (2) была предварительно градуирована по известным добавкам KOH, который при высоких температурах полностью диссоциирует в отсутствие паров воды над расплавом по уравнению:



Исследования растворимости MgO проводили следующим образом. В расплав CsCl-KCl-NaCl вводили навеску безводного  $\text{MgCl}_2$  ( $\text{Mg}^{2+}$ , исходная молярность –  $m_{\text{Mg}^{2+}}^0$ ), и образовавшийся раствор титровали гидроксидом калия. После добавления каждой навески (исходная молярность –  $m_{\text{O}^{2-}}^0$ ) измеряли равновесную ЭДС цепи (2), и по данным градуировки определяли равновесную молярность оксид-ионов  $m_{\text{O}^{2-}}$  в расплаве и значение кислородного показателя  $p\text{O} = -\lg m_{\text{O}^{2-}}$ . Расчеты проводили на основании значений  $m_{\text{Mg}^{2+}}^0$ ,  $m_{\text{O}^{2-}}^0$  и  $m_{\text{O}^{2-}}$ . Для статистической обработки использовали точки из верхнего пологого участка на кривой титрования, за исключением первой точки и точки, находящейся непосредственно перед скачком ЭДС ( $p\text{O}$ ).

до тех пор, пока расплав не переставал смачивать стенки контейнера. Считается, что в этом случае достигается количественное удаление кислородсодержащих примесей, а остаточная молярность  $\text{O}^{2-}$  в расплаве примерно равна  $2 \cdot 10^{-4}$  моль·кг<sup>-1</sup> расплава.

Безводный хлорид магния получали разложением смеси  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в вакууме, постепенно повышая температуру до плавления безводного  $\text{MgCl}_2$  (987 °С). Плав охлаждали и измельчали в сухом боксе.

Гидроксид калия «хч» плавил в токе аргона и выдерживали в течение 1 часа при 873 К для удаления влаги, после чего плав охлаждали и измельчали.

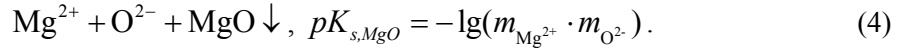
Аргон газообразный высокой чистоты перед подачей в ячейку осушивали, пропуская через колонку с  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

## 2. Методика проведения измерений

Исследования проводили методом потенциометрического титрования. Для этого использовали электрохимическую цепь с индикаторным мембранным кислородным

## Обсуждение результатов

Кривые потенциометрического титрования  $Mg^{2+}$  добавками основания (KOH) при температурах 783 и 1073 К приведены на рис. 1. Они содержат резкий скачок  $pO$  в точке эквивалентности, отвечающий соотношению молярностей реагирующих веществ  $m_{Mg^{2+}}^0 : m_{O^{2-}}^0 = 1$ , что соответствует реакции:



Форма кривых потенциометрического титрования (отсутствие резкого снижения  $pO$  при начальных небольших добавках титранта) показывает, что  $MgO$  относится к оксидам, практически нерастворимым в исследуемом расплаве [4].

Средние значения  $pK_{s,MgO}$  равны  $11.9 \pm 0.3$  моль<sup>2</sup>·кг<sup>-2</sup> при 783 К и  $9.5 \pm 0.2$  моль<sup>2</sup>·кг<sup>-2</sup> при 1073 К, что соответствует значениям 13.8 и 11.4 в молярных долях. Что касается стехиометрии взаимодействия, то в этой связи стоит упомянуть работу [5], авторы которой наблюдали две ступени на кривой титрования  $Mg^{2+}$  в расплаве эвтектики KCl-NaCl при 1000 К (на 70 К выше температуры плавления расплава), первая из которых соответствовала образованию иона  $Mg_2O^{2+}$ , а вторая – осаждению  $MgO$ . Впоследствии подобный эксперимент проводился также в работах [6, 7], однако образования иона  $Mg_2O^{2+}$  авторы указанных работ не наблюдали. Данные рис. 1

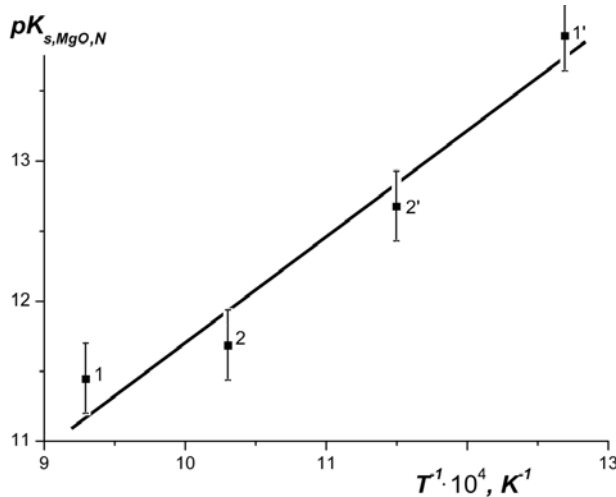


Рис. 2. Зависимость  $pK_{s,MgO,N}$  в расплаве эвтектической смеси CsCl-KCl-NaCl от обратной температуры: 1 и 1' – данные настоящей работы, 2 и 2' – данные работы [2].

подтверждают, что и в расплаве эвтектической смеси CsCl-KCl-NaCl ион  $Mg_2O^{2+}$  не образуется ни вблизи температуры ее плавления, ни при более высоких температурах.

На рис. 2 приведена зависимость  $pK_{s,MgO,N}$  (в молярных долях) в расплаве CsCl-KCl-NaCl от обратной температуры с учетом погрешности определения значений показателей произведений растворимости разными авторами и различий в исследованиях ( $\pm 0.5$ ).

С учетом этих погрешностей значения, полученные в работе [2] и данном исследовании, находятся на одной прямой, при этом очевидно, что прямые, мысленно проведенные через точки 1-1' и 2-2', будут практически параллельными.

Поскольку в данной работе речь идет о растворах «подобное в подобном», целесообразно сравнить полученные экспериментальные результаты с предсказанными на основании уравнения Шредера, которое для случая  $MgO$  можно представить в виде:

$$pK_{s,MgO,N} = -2 \lg s_{MgO,N} = -\frac{2 \cdot 0.4343 \Delta H_{nl,MgO}}{R} \left( \frac{1}{T_{nl,MgO}} - \frac{1}{T} \right) = 7960 \cdot \frac{1}{T} - 2.57, \quad (5)$$

с учетом того, что  $\Delta H_{nl,MgO} = 77$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $T_{nl,MgO} = 3100$  К.

Угловой коэффициент зависимости, приведенной на рис. 2, равен  $7200 \pm 1000$ , что удовлетворительно согласуется с аналогичной величиной в уравнении (5), однако экспериментально полученные значения  $pK_{s,MgO}$  больше, чем предсказанные по этому уравнению (при 783 К экспериментальное значение  $pK_{s,MgO} = 13.8$ , а теоретическое  $-7.6$ ). Меньшая растворимость свидетельствует о положительных отклонениях свойств полученных растворов от идеальности, т.е., преобладают процессы разрушения структуры исходных веществ при образовании раствора.

Для практических целей (определение растворимости при температурах, отличных от экспериментальной) удобно пользоваться относительным температурным коэффициентом произве-

дения растворимости  $k = \frac{\partial K_{s,MgO}}{K_{s,MgO} \partial T} = -\frac{2.3 \cdot \partial pK_{s,MgO}}{\partial T}$ , экспериментальное значение которого

равно  $0.021 \pm 0.006$ , что согласуется со значением, предсказываемым уравнением (5) для MgO (0.020). Таким образом, можно утверждать, что, хотя свойства растворов MgO в хлоридных расплавах и отклоняются от идеальности, изменения этих отклонений с температурой невелики. Это позволяет с помощью приведенного температурного коэффициента  $k$  оценивать растворимость оксида магния и вблизи температур, для которых значения  $pK_{s,MgO}$  известны.

### Литература

1. Чергинец В.Л., Дацько Ю.Н., Реброва Т.П., Гончаренко В.Ф., Педаш В.Ю. Влияние катионных кислот на процессы удаления кислородных примесей из расплава и сцинтилляционные свойства монокристаллов CsI // Вісник ХНУ.Сер.Хім.-2010.-Вип.18(41).-С.203-208.
2. Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г. О некоторых закономерностях растворимости оксидов в хлоридных расплавах // Журн.неорг.хим.-1993.-Т.38,№8.-С.1281-1285.
3. Боярчук Т.П., Хайлова Е.Г., Чергинец В.Л. Потенциометрическое исследование растворимости оксидов в расплаве эвтектической смеси хлоридов цезия, калия и натрия при 600°C // Препринт ин-та монокристаллов ИМК-91-17.-1991.-N17.-14с.
4. Cherginets V.L. Studies of the cation-oxide ion interactions in halide melts. The potentiometric control of saturation at different oxide ion concentrations // J.Electroanal. Chem.-2000.-V.493,N1-2.-P.144-147.
5. Combes R., De Andrade F., De Barros A., Ferreira H. Dissociation and solubility variation vs.  $pO^{2-}$  of some alkaline earth oxides in molten NaCl-KCl (at 1000 K) // Electrochim. Acta.-1980.-V.25,№4.-P.371-374.
6. Делимарский Ю.К., Шаповал В.И., Овсянникова Н.Н. Потенциометрическое изучение реакций образования некоторых окислов в расплавах // Укр.хим.журн.-1977.-Т.43,№2.-С.115-119.
7. Чергинец В.Л., Баник В.В. Кислотные свойства катионов и растворимость оксидов в расплаве эвтектики KCl-NaCl при 973 K // Расплавы.-1991.-№1.-С.66-69.

### References

1. Cherginets V.L., Datsko Yu.N., Rebrova T.P., Goncharenko V.F., Pedash V.Yu. // Visn. Hark. nac. univ., 2010, Ser. Him., issue 18(41), P. 203-208. [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2010/26.pdf>] [in Russian]
2. Cherginets V.L., Khailova E.G. // Zhurn.neorg.khim.-1993.-V.38, №8.-P.1281-1285. [In Russian]
3. Boyarchuk T.P., Khailova E.G., Cherginets V.L. // Preprint ISC-91-17, Kharkov: Institute for Single Crystals.-1991.-N17.-14p. [In Russian]
4. Cherginets V.L. Studies of the cation-oxide ion interactions in halide melts. The potentiometric control of saturation at different oxide ion concentrations // J.Electroanal. Chem.-2000.-V.493,N1-2.-P.144-147.
5. Combes R., De Andrade F., De Barros A., Ferreira H. Dissociation and solubility variation vs.  $pO^{2-}$  of some alkaline earth oxides in molten NaCl-KCl (at 1000 K) // Electrochim. Acta.-1980.-V.25,№4.-P.371-374.
6. Delimarsky Yu.K., Shapoval V.I., Ovsyannikova N.N. // Ukr.khim.zhurn.-1977.-V.43, №2.-P.115-119. [In Russian]
7. Cherginets V.L., Banik V.V. // Rasplavy.-1991.-№1.-P.66-69. [In Russian]

Поступила в редакцию 30 июля 2011 г.

Т. П. Реброва. Вивчення розчинності оксиду магнію у розплаві евтектичної суміші CsCl-KCl-NaCl.

Потенціометричним методом з застосуванням мембранного кисневого електроду Pt(O<sub>2</sub>)|ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) визначено добутки розчинності MgO у розплаві евтектичної суміші CsCl-KCl-NaCl (0.455:0.245:0.3) при 783 K ( $pK_s=11.9\pm 0.3$  моль<sup>2</sup>·кг<sup>-2</sup>) та 1073 K ( $pK_s=9.5\pm 0.2$  моль<sup>2</sup>·кг<sup>-2</sup>). Виходячи з цих і раніше одержаних даних побудовано залежність розчинності MgO у розплаві CsCl-KCl-NaCl в інтервалі температур 783-1073 K, кутовий коефіцієнт якої узгоджується зі значенням, завбаченим рівнянням Шредера. Це дає можливість оцінювати значення розчинності MgO у хлоридних розплавах поблизу температур, при яких значення  $pK_{s,MgO}$  відомі.

**Ключові слова:** розплави, хлориди лужних металів, потенціометричне титрування, розчинність, оксид магнію.

T. P. Rebrova. Magnesium oxide solubility in molten eutectic mixture CsCl-KCl-NaCl.

The solubility products  $pK_s$  of MgO in molten eutectic mixture CsCl-KCl-NaCl (0.455:0.245:0.3) at 783 and 1073 K are determined to be  $11.9\pm 0.3$  mol<sup>2</sup>·kg<sup>-2</sup> and  $9.5\pm 0.2$  mol<sup>2</sup>·kg<sup>-2</sup> respectively. On the basis of the obtained and previously known data, the  $pK_{s,MgO}-T^{-1}$  dependence in molten CsCl-KCl-NaCl is constructed. The slope of this dependence in the 583-1073 K temperature range is in a good agreement with the value predicted by Shreder's equation. This allows to estimate the MgO solubility in molten chlorides in the vicinities of the temperatures at which  $pK_{s,MgO}$  values are known.

**Key words:** melts, alkali metal chlorides, potentiometric titration, solubility, magnesium oxide.

Kharkov University Bulletin. 2011. № 976. Chemical Series. Issue 20(43).