

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
УРАЛЬСКИЙ ЦЕНТР

16

ЭЛЕКТРОХИМИЯ
РАСПЛАВЛЕННЫХ
СОЛЕВЫХ
И ТВЕРДЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ

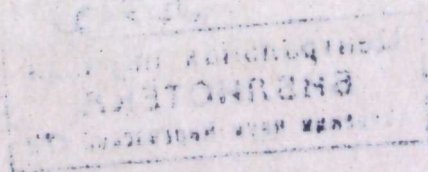
16

СВЕРДЛОВСК, 1970

ЭЛЕКТРОХИМИЯ
РАСПЛАВЛЕННЫХ
СОЛЕВЫХ И ТВЕРДЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА
ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

СВЕРДЛОВСК



УДК 541.134—1.43

М. В. СМЕРНОВ, В. Н. ЧЕБОТИН, В. Е. КОМАРОВ, Ю. В. НАСОНОВ,
А. П. ХАЙМЕНОВ

АКТИВНОСТЬ ИОНОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

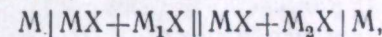
Исходя из предложенной ранее комплексной модели строения расплавленных солей вычислены активности ионов в расплавленной смеси, содержащей несколько сортов ионов.

Подробно рассмотрены системы с общим анионом и двумя или тремя сортами катионов. Показано, что эти системы ведут себя существенно не идеально, если катионы заметно различаются по способности к комплексообразованию.

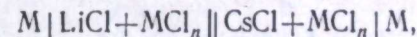
На основании полученных формул для активностей ионов рассчитаны равновесные потенциалы металлических и хлорного электродов для нескольких гальванических элементов с расплавленными солевыми электролитами при предположении, что диффузионный потенциал на диафрагме отсутствует. Результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными, взятыми из литературы, а также с полученными в настоящей работе.

В теоретической электрохимии подробно изучены концентрационные цепи, в полуэлементах которых электролиты (водные растворы) различаются активностями потенциалопределяющих ионов. Термин «концентрационный элемент» не всегда подходит к расплавленным солевым электролитам, поскольку здесь при одинаковой концентрации потенциалопределяющих ионов возможны большие различия их активностей в разных солевых растворителях.

Примером могут служить элементы с металлическими электродами, погруженными в расплавы, в которых их ионы образуют комплексные группировки с заметно различающимися энергиями связи:



где M — исследуемый металл, M_1 и M_2 — щелочные или щелочноземельные металлы. В ячейке такого типа ионы M^{2+} будут переходить из расплава, где их активность больше, в расплав с меньшей активностью, что приведет к возникновению отличной от нуля э. д. с., которая может порой достигать довольно больших значений. Так, в ячейках



содержащих малые концентрации катионов M (одинаковые в обоих полуэлементах), при $1000^\circ K$ она составляет 0,22 в для U^{3+} , 0,30 в для Ti^{3+} [1], 0,36 в для Mo^{3+} [2, 3] и 0,29 в для Zr^{2+} [4, 5].

Еще более специфично для расплавленных солевых электролитов поведение хлорного электрода в чисто хлоридных расплавах, где мольная доля анионов всегда одинакова, а их активность может существенно меняться в зависимости от катионного состава. Э. д. с. нескольких ячеек такого типа,

В сборнике публикуются результаты исследований, выполненных в Институте электрохимии Уральского филиала АН СССР по термодинамике и структуре расплавленных и твердых электролитов и кинетике электроосаждения и коррозии металлов в солевых расплавах.

Большая часть статей посвящается изучению структуры, поверхностных и оптических свойств смесей расплавленных галогенидов щелочных металлов. Приводятся данные по термодинамике расплавов, содержащих галогениды ванадия и железа. Рассматриваются вопросы теории и практики электроосаждения покрытий из расплавленных солей и коррозии металлов в этих средах.

Группа статей описывает результаты измерений электропроводности и исследования структуры оксидных систем на основе оксидов циркония и редкоземельных элементов.

Книга рассчитана на квалифицированных читателей — электрохимиков.

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Уральского филиала АН СССР

Редакционная коллегия:

А. Н. Барабошкин, Н. А. Логинов, С. Ф. Пальгуев, М. В. Смирнов,
Л. Д. Юшина

Ответственный редактор выпуска А. Н. Барабошкин

п 67572
Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

измеренная Белом и Эгеном [6], при достаточных различиях концентраций катионов в обоих полуэлементах достигала десятков милливольт. Столь высокие значения э. д. с. трудно объяснить различными подвижностями катионов по обе стороны диафрагмы. Действительно, в ионных жидкостях типа расплавленных солей разделение зарядов на диафрагме должно уничтожаться за счет миграции ионов соли-растворителя. Экспериментальные [7, 8] и теоретические [9—11] исследования показали, что диффузионный потенциал на пористой диафрагме в расплавленных солях невелик и при небольших различиях в концентрациях находится в пределах ошибок измерений э. д. с.

Поэтому основную причину возникновения э. д. с. в таких ячейках, по нашему мнению, следует искать не в диффузионном потенциале, а в различии активностей анионов хлора в чистом растворителе и в растворе. Эта точка зрения позволяет получить хорошее согласие между измеренными значениями э. д. с. и вычисленными на основании формул для активностей ионов в солевых расплавах при пренебрежении диффузионным потенциалом.

§ 1. Общие уравнения

Предложенная нами ранее модель структуры расплавленных галогенидов щелочных металлов [12] получила качественное подтверждение во многих экспериментах по электропроводности, вязкости и т. п. [13—16]. Сущность этой модели сводится к следующему: Ион с большим ионным моментом (в большинстве случаев катион) связан электростатическими силами с четырьмя ближайшими анионами в более или менее прочный комплекс, который ведет себя как статистически единая квазичастица. Анионы располагаются в узлах тетраэдра и образуют первую координационную сферу катиона, находящегося в центре тетраэдра. Остальные катионы, не вошедшие в состав комплекса, располагаются в промежутках между комплексами, образуя вторую координационную сферу, они гораздо слабее связаны с анионами и рассматриваются как свободные частицы с весьма высокой подвижностью. Таким образом, структура одно- одновалентной соли MX соответствует формуле $(\text{MX}_4)^{-} + 3\text{M}^+$. При добавлении к расплаву многовалентных катионов M^{z+} они вытесняют катионы M^+ из комплексов во вторую координационную сферу, образуя более прочные комплексы $\text{M}^z\text{X}_m^{(m-z)-}$, где координационное число m может быть больше 4.

На основе такой модели были вычислены энтальпии [17] и энтропии [18] плавления и смещения ионных систем типа галогенидов щелочных металлов; результаты вычислений удовлетворительно согласуются с значениями соответствующих величин, полученными экспериментально.

В настоящей работе основное внимание уделяется последовательному учету конфигурационной энтропии расплавленной соли на основе более общей модели, включающей комплексы с произвольной конфигурацией первых координационных сфер.

Рассмотрим расплав, содержащий различные катионы $\text{M}_k^{z_k+}$ с валентностями z_k и различные анионы $\text{X}_a^{z_a-}$ с валентностями z_a . Будем считать, что комплексы образуются только катионами, которые группируют вокруг себя анионы. Каждый комплекс будем характеризовать двумя индексами, k и s . Индекс k указывает, что в центре комплекса $\{k, s\}$ находится катион сорта k . Индекс s нумерует комплексы с различным строением первой координационной сферы; каждому значению s соответствует набор чисел m_a^s , показывающих, сколько анионов сорта a находится в первой координационной сфере комплекса $\{k, s\}$. Так, например, для системы, содержащей анионы хлора и фтора, комплексы можно пронумеровать следующим

образом: $s=1$ относится к комплексу MCl_4 ($m_{\text{Cl}}^1=4, m_{\text{F}}^1=0$); $s=2$ — к комплексу MCl_3F ($m_{\text{Cl}}^2=3, m_{\text{F}}^2=1$); $s=3$ — к комплексу MCl_2F_2 ($m_{\text{Cl}}^3=2, m_{\text{F}}^3=2$) и т. д. Таким способом легко описать систему с произвольным числом любых компонентов — катионов и анионов, а также любых комплексов.

Примем следующие обозначения для концентраций частиц (число частиц на 1 моль расплава).

N_k — число катионов сорта k ;

N_a — число анионов сорта a ;

N_k^s — число комплексов сорта $\{k, s\}$;

n_k — число свободных катионов сорта k , не связанных в комплексы (находящихся во второй координационной сфере).

Введенные переменные не являются независимыми, а связаны условиями:

$$N_k = \sum_s N_k^s + n_k \quad (k=1, 2, \dots) \quad (1.1)$$

$$N_a = \sum_{k,s} m_a^s N_k^s \quad (a=1, 2, \dots) \quad (1.2)$$

При вычислении конфигурационной энтропии системы на основании принятой модели следует учитывать все различные перестановки между положительно заряженными частицами (свободными катионами разных сортов), а также между всеми отрицательно заряженными частицами (комплексами всех сортов). Перестановки же между положительно и отрицательно заряженными частицами следует считать запрещенными, ибо они приводят к сильному возрастанию кулоновской энергии системы. В этом приближении часть свободной энергии, зависящая от конфигурации, запишется в виде

$$F_{\text{конф}} = -kT \left[\ln \frac{(\sum_k n_k)!}{\prod_k n_k!} + \ln \frac{(\sum_{k,s} N_k^s)!}{\prod_{k,s} N_k^s!} \right] \quad (1.3)$$

Остальная часть свободной энергии системы, включающая энтальпию, а также энтропию колебаний ионов, может быть представлена в первом приближении как аддитивная функция концентраций:

$$U - TS_{\text{конф}} = \frac{1}{N} \cdot \left(\sum_{k,s} N_k^s \omega_k^s + \sum_k n_k \omega_k \right), \quad (1.4)$$

где N — число Авогадро; ω_k^s и ω_k включают энтальпию и энтропию колебаний, приходящиеся на один комплекс или свободный катион. Энтропия, обусловленная различными ориентациями комплексов, также может быть включена в первую сумму (1.4).

При дифференцировании выражений (1.3) и (1.4) по всем переменным необходимо учитывать условия связи (1.1) и (1.2). Способ вычисления химических потенциалов при наличии условий связи был подробно описан ранее [19], поэтому здесь мы сразу приводим результаты.

Химический потенциал катионов сорта k определяется выражением

$$\mu_k = \omega_k + RT \ln \frac{n_k}{\sum_k n_k}, \quad (1.5)$$

а химические потенциалы μ_a анионов сорта a , содержащихся в комплексе $\{k, s\}$, связаны уравнением

$$\sum_a m_a \mu_a = \omega_k^s - \omega_k + RT \ln \frac{N_k^s \sum_k n_k}{n_k \sum_{k, s} N_k^s} \quad (1.6)$$

В полученных уравнениях химические потенциалы ионов выражены через концентрации структурных частиц расплава n_k и N_k^s . Поэтому дальнейшее изложение будет посвящено рассмотрению таких сравнительно простых систем, в которых концентрации n_k и N_k^s могут быть связаны с общими концентрациями компонентов расплава.

§ 2. Система с общим анионом и двумя катионами

Рассмотрим систему, содержащую анионы одного сорта X и катионы двух сортов M' и M'' , с абсолютными величинами валентностей, равными соответственно z_X , z_1 и z_2 . Предположим, что подавляющая часть комплексов с катионами M' в центре содержит m_1 анионов, а комплексов с катионами M'' в центре — m_2 анионов. Тогда уравнение (1.6) запишется в виде

$$m_1 \mu_a = \omega_1^{m_1} - \omega_1 + RT \ln \frac{N_1^{m_1} (n_1 + n_2)}{n_1 (N_1^{m_1} + N_2^{m_2})} \quad (2.1)$$

или в виде

$$m_2 \mu_a = \omega_2^{m_2} - \omega_2 + RT \ln \frac{N_2^{m_2} (n_1 + n_2)}{n_2 (N_1^{m_1} + N_2^{m_2})} \quad (2.2)$$

Здесь $N_1^{m_1}$ и $N_2^{m_2}$ — соответственно концентрации комплексов $M'X_{m_1}$ и $M''X_{m_2}$; n_1 и n_2 — концентрации свободных катионов M' и M'' во вторых координационных сферах.

Активности ионов в рассматриваемой системе получаются из формул (1.5) и (2.1)

$$a_{M'} = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \quad (2.3)$$

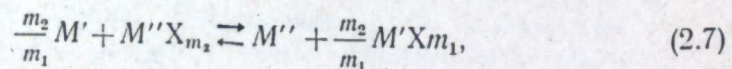
$$a_{M''} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}; \quad (2.4)$$

$$a_X = \left[\frac{N_1^{m_1} (n_1 + n_2)}{n_1 (N_1^{m_1} + N_2^{m_2})} \right]^{1/m_1} \quad (2.5)$$

и выражаются, таким образом, через концентрации комплексов и свободных катионов обоих сортов. Для вычисления этих концентраций поступим следующим образом. Сравнивая (2.1) и (2.2), получаем уравнение

$$\left(\frac{N_1^{m_1}}{n_1} \right)^{\frac{m_2}{m_1}} \cdot \left(\frac{n_2}{N_2^{m_2}} \right) = K \left(\frac{N_1^{m_1} + N_2^{m_2}}{n_1 + n_2} \right)^{\frac{m_2}{m_1} - 1}, \quad (2.6)$$

имеющее смысл закона действия масс в применении к реакции обмена катионами между комплексами



с константой равновесия

$$K = \exp \left(- \frac{\omega_2 - \frac{m_2}{m_1} \omega_1^{m_1} - \frac{m_2}{m_1} \omega_1 - \omega_2^{m_2}}{RT} \right). \quad (2.8)$$

Далее, интересующие нас концентрации комплексов и свободных катионов связаны с суммарными концентрациями катионов обоих сортов N_1 и N_2 и анионов N_X очевидными соотношениями

$$N_1 = N_1^{m_1} + n_1; \quad (2.9)$$

$$N_2 = N_2^{m_2} + n_2; \quad (2.10)$$

$$z_X N_X = z_1 N_1 + z_2 N_2; \quad (2.11)$$

$$N_X = m_1 N_1^{m_1} + m_2 N_2^{m_2}. \quad (2.12)$$

Система уравнений (2.6) и (2.9) — (2.12) в общем виде не решается, поэтому мы рассмотрим сначала частный случай, когда комплексы обоих сортов содержат одно и то же число анионов: $m_1 = m_2 = m$. Очевидно, такое приближение справедливо для системы, в которой катионы обоих сортов обладают сравнимой способностью к комплексообразованию, другими словами, когда константа K не слишком сильно отличается от единицы.

В этом случае решение системы уравнений и последующая подстановка в формулы (2.3) — (2.5) приводят к выражениям для активностей ионов:

$$a_{M'} = \frac{c_1 - s + p}{1 - \xi}; \quad (2.13)$$

$$a_{M''} = \frac{s + p - \kappa}{1 - \xi}; \quad (2.14)$$

$$a_X = \left[\frac{(1 - \xi)(s - p)}{\xi(c_1 - s + p)} \right]^{1/m}. \quad (2.15)$$

Здесь введены следующие сокращения:

$$p = \frac{\kappa}{2} + \frac{z_1}{2mz_X} (\alpha c_2 - 1); \quad (2.16)$$

$$s = \sqrt{p^2 + \xi \kappa c_1}; \quad (2.17)$$

$$\xi = \frac{z_1 c_1 + z_2 c_2}{mz_X}; \quad (2.18)$$

$$\alpha = \frac{mz_X + z_1 - z_2}{z_1}; \quad (2.19)$$

$$\kappa = \frac{K}{1 - K}; \quad (2.20)$$

c_1 и c_2 — соответственно мольные доли катионов M' и M'' в расплаве.

Если катионы обоих сортов энергетически эквивалентны, то константа K близка к единице и формулы (2.13) — (2.15) превращаются в обычные соотношения для идеального раствора:

$$a_{M'} = c_1; \quad a_{M''} = c_2; \quad a_X = 1.$$

В этом легко убедиться, разложив выражения (2.16) и (2.17) в ряд по малому параметру $1/\kappa$. Напротив, при K , заметно отличающемся от единицы, раствор ведет себя существенно не идеально.

Рассмотрим в качестве иллюстрации сильно разбавленный раствор одно-

одновалентных солей ($z_1=z_2=z_X=1$) с тетраэдрической структурой комплексов ($m=4$). В этом случае формулы (2.13)—(2.15) упрощаются до вида:

$$\text{при } c_1=1 \quad a_{M'}=1, \quad a_{M''}=\frac{4Kc_2}{1+3K}, \quad a_X=1; \quad (2.21)$$

$$\text{при } c_2=1 \quad a_{M'}=\frac{4c_1}{3+K}, \quad a_{M''}=1, \quad a_X=K^{1/4}. \quad (2.22)$$

Подобные формулы получаются и для других конкретных систем. Так, для раствора типа $M'X+M''X_2$ ($z_1=z_X=1$; $z_2=2$; $m=4$) отличие состоит лишь в том, что при малых концентрациях одновалентных катионов (при $c_2 \approx 1$) их активность равна

$$a_{M'}=\frac{2c_1}{1-K}, \quad (2.23)$$

остальные формулы совпадают с (2.21) и (2.22).

Решения (2.13)—(2.15) найдены для системы с одинаковой структурой комплексов ($m_1=m_2=m$), в которой катионы обладают сравнимой комплексообразующей способностью. В противоположном случае для системы с двумя сортами катионов, сильно отличающихся в энергетическом отношении, легко может быть найдено приближенное решение уравнений (2.6) и (2.9)—(2.12). Действительно, пусть $m_2 > m_1$. Это может иметь место, если энергия связи комплекса $M'X$ значительно превосходит по абсолютной величине энергию связи комплекса $M''X_{m_1}$ (константа K очень мала по сравнению с единицей). Тогда в расплаве, содержащем сравнительно малую концентрацию катионов M'' , практически все эти катионы будут связаны в комплексы с анионами

$$N_2^{m_2}=N_2, \quad (2.24)$$

а во второй координационной сфере будут содержаться в основном только катионы M' . Сравнивая (2.24) с (2.11) и (2.12), получаем для числа комплексов $M'X_{m_1}$:

$$N_1^{m_1}=\frac{1}{m_1 z_X} [z_1 N_1 + (z_2 - m_2 z_X) N_2]. \quad (2.25)$$

Малая концентрация катионов M'' во второй координационной сфере найдется путем подстановки (2.24) и (2.15) в (2.6), и для активностей ионов получаются выражения

$$a_{M'}=1; \quad a_{M''}=\frac{m_1 z_X K \cdot c_2 (1+\beta c_2)^{m_1}}{z_1 (1-\alpha c_2)^{m_1}}; \quad a_X=\left(\frac{1-\alpha c_2}{1+\beta c_2}\right)^{\frac{1}{m_1}}. \quad \left\{ \begin{array}{l} c_2 < \frac{1}{\alpha} \end{array} \right. \quad (2.26)$$

Здесь параметры α и β равны

$$\alpha=\frac{m_2 z_X + z_1 - z_2}{z_1}, \quad (2.27)$$

$$\beta=\frac{(m_1 - m_2) z_X + z_2 - z_1}{z_1}. \quad (2.28)$$

Активность анионов нормирована на единицу для чистого соединения $M'X_v$, т. е. она равна единице при $c_2=0$, как это видно из уравнения (2.26). При нормировке ее на единицу для чистого соединения $M''X_v$ выражение (2.26) будет содержать дополнительный множитель K^{-1/m_2} (см. также 2.31).

Формулы (2.26) справедливы в области концентраций c_2 , меньших некоторой критической концентрации $1/\alpha$. При $c_2 > 1/\alpha$ все катионы M'' уже не

могут разместиться в центре комплексов и часть их будет находиться во вторых координационных сферах. В этом случае подавляющая часть катионов M' находится во вторых координационных сферах:

$$n_1=N_1. \quad (2.29)$$

Далее, почти все анионы, количество которых определяется формулой (2.11), будут связаны в комплексы $M''X_{m_2}$, так что число последних равно

$$N_2^{m_2}=\frac{1}{m_2 z_X} (z_1 N_1 + z_2 N_2). \quad (2.30)$$

Поэтому число свободных катионов n_2 равно их суммарному количеству N_2 за вычетом выражения (2.30). Подставляя полученные концентрации в уравнение (2.6) и затем в (2.3)—(2.5), находим для активности ионов:

$$\left. \begin{array}{l} a_{M'}=\frac{m_2 z_X c_1}{z_1 (\alpha - 1) (1 + \gamma c_1)}; \\ a_{M''}=\frac{\alpha c_2 - 1}{(\alpha - 1) (1 - \gamma c_1)}; \\ a_X=\left[\frac{K (\alpha - 1) (1 + \gamma c_1)}{\alpha c_2 - 1}\right]^{\frac{1}{m_2}} \end{array} \right\} \left(c_2 > \frac{1}{\alpha} \right) \quad (2.31)$$

Здесь через γ обозначено отношение

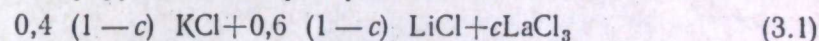
$$\gamma=\frac{z_2 - z_1}{m_2 z_X - z_2}; \quad (2.32)$$

α определяется формулой (2.27).

§ 3. Система с общим анионом и тремя катионами

Для системы, содержащей три сорта катионов, концентрации комплексов и свободных катионов могут быть вычислены аналогично изложенному выше для системы с двумя сортами катионов. Однако общие решения в этом случае будут гораздо более сложными; в частности, они должны содержать две различные константы K , соответствующие реакциям типа (2.7) обмена катионами между комплексами трех сортов. Поэтому анализ экспериментальных данных в общем случае для системы с тремя сортами катионов оказывается довольно сложным.

Тем не менее в ряде случаев сравнительно легко найти приближенные решения для концентраций комплексов и свободных катионов всех трех сортов, если задать достаточно определенную модель строения такой системы. Проиллюстрируем это на примере системы



в области сравнительно малых концентраций лантана: $c < 0,25$.

Так как ионные моменты катионов в этой системе убывают в ряду $\text{La} - \text{Li} - \text{K}$, будем считать, что в этой же последовательности уменьшается и комплексообразующая способность катионов. На этом основании предположим, что в смеси $0,4 \text{ KCl} + 0,6 \text{ LiCl}$ все комплексы содержат в центре ионы лития, а все ионы калия находятся во вторых координационных сферах. Далее, при добавлении к этой смеси хлористого лантана в рассматриваемом интервале концентраций все ионы лантана располагаются в центре комплексов, вытесняя из них ионы лития во вторые координационные сферы. И, на-

конец, положим для числа анионов в комплексах следующие значения [20]:

$$m_K = m_{Li} = 4; \quad m_{La} = 6.$$

На основании такой модели число свободных ионов калия

$$n_K = 0,4(1 - c)N; \quad (3.2)$$

число комплексов $LaCl_6^{3-}$

$$N_{LaCl_6^{3-}} = cN \quad (3.3)$$

(N — число Авогадро). Далее, так как число всех анионов равно $N_{Cl^-} = (3c + 1 - c)N$ и из них $6cN$ связаны в комплексы $LaCl_6^{3-}$, то оставшиеся $(1 - 4c)N$ анионов находятся в комплексах $LiCl_4^{3-}$. Поэтому число последних равно

$$N_{LiCl_4^{3-}} = (0,25 - c)N, \quad (3.4)$$

а остальные ионы лития в количестве

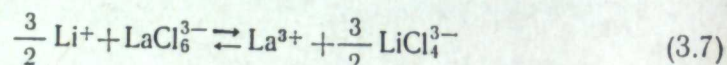
$$n_{Li^+} = 0,4(0,875 + c)N \quad (3.5)$$

находятся во вторых координационных сферах.

Наконец, очень малое число свободных ионов лантана n_{La} можно найти из уравнения (2.6), которое в рассматриваемом случае запишется в виде

$$\left(\frac{N_{LiCl_4^{3-}}}{n_{Li^+}} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{n_{La^{3+}}}{N_{LaCl_6^{3-}}} \right) = K \left(\frac{N_{LiCl_4^{3-}} + N_{LaCl_6^{3-}}}{n_{K^+} + n_{Li^+}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.6)$$

(дробь в правой части есть отношение суммарного числа комплексов к суммарному числу свободных катионов). Здесь K — константа равновесия реакции обмена



в соответствии с принятой моделью $K \ll 1$.

Подставляя выражения (3.2)–(3.5) в (3.6), получаем

$$n_{La} = 0,146KcN \left(\frac{0,875 + c}{0,25 - c} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.8)$$

Активности ионов в рассматриваемой системе находятся теперь из уравнений (1.5) и (1.6) путем подстановки в них выражений (3.2)–(3.5) и (3.8):

$$\left. \begin{aligned} a_K &= 0,534(1 - c) \\ a_{Li} &= 0,534(0,875 + c) \\ a_{La} &= 0,195Kc \left(\frac{0,875 + c}{0,25 - c} \right)^{3/2} \\ a_{Cl} &= 1,65K^{-1/6} \left(\frac{0,25 - c}{0,875 + c} \right)^{1/4} \end{aligned} \right\} (c < 0,25). \quad (3.9)$$

Здесь активность хлора нормирована на единицу для чистого хлорида лантана, т. е. при $c=1$. При нормировке ее на единицу для чистого хлорида лития в последней формуле следует опустить множитель $K^{-1/6}$.

Активности ионов при больших концентрациях лантана ($c > 0,25$) легко рассчитать из тех же уравнений (1.5) и (1.6), если учесть, что в этом случае все комплексы будут содержать в центре исключительно ионы лантана, а во вторых координационных сферах будут находиться катионы всех трех сортов.

§ 4. Сравнение с экспериментом

Во всех рассмотренных выше случаях при вычислении активностей ионов мы ограничивались последовательным учетом конфигурационной энтропии расплава, считая парциальные энтальпии и энтропию колебаний комплексов и свободных катионов постоянными во всем интервале составов. Поэтому при сопоставлении результатов теории с экспериментом следует прежде всего обращать внимание на то, при каких условиях величины ω_k и ω_k^s , содержащиеся в уравнениях (1.5) и (1.6), можно считать постоянными.

Если катион данного сорта k находится в центре комплекса, то его энтальпия и энтропия колебаний (т. е. величина ω_k^s) определяются прежде всего взаимодействием с анионами первой координационной сферы, носящим ярко выраженный ближний характер с большой долей валентной связи. Что же касается его взаимодействия с другими катионами, то оно, по-видимому, не вносит существенного вклада из-за сильного экранирующего действия анионов первой координационной сферы. Поэтому предположение о постоянстве энергий связи комплексов и, следовательно, величин ω_k^s является, вероятно, довольно хорошим приближением.

Этого нельзя сказать об энергиях взаимодействия свободных катионов друг с другом и с комплексами, поскольку оно в гораздо большей степени носит дальний характер. Поэтому концентрационная зависимость парциальных энтальпий должна проявляться в первую очередь в величинах ω_k .

На этом основании следует ожидать, что предположение о постоянстве парциальных энтальпий и энтропий колебаний будет оправдано в таких интервалах концентраций, где происходит только замещение катионов в комплексах, в то время как состав вторых координационных сфер не меняется. В § 2 было показано, что это условие выполняется в системах с общим анионом и двумя катионами, сильно различающимися по их способности к комплексообразованию, в области сравнительно малых концентраций катиона — сильного комплексообразователя ($c_2 < \frac{1}{\alpha}$).

Типичным примером такой системы может служить хлористый цезий с добавками хлористого бериллия, поскольку комплексообразующая способность иона бериллия значительно больше, чем иона цезия (отношение ионных моментов этих ионов около 10).

Полагая $m_{Be} = m_{Cs} = 4$ [21, 22], мы вычислили активность ионов бериллия в расплаве по формуле (2.26) и затем, используя обычное соотношение Нернста, получили выражение для равновесного потенциала бериллиевого электрода в расплаве указанного состава:

$$E_{Be} = E_{Be}^* + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{Be}}{1 - 3c_{Be}} \quad (c_{Be} < \frac{1}{3}). \quad (4.1)$$

Значения потенциала бериллиевого электрода, рассчитанные по этой формуле, изображены сплошными линиями на рис. 1; точками указаны экспериментальные значения [22]. Величины кажущегося стандартного потенциала электрода относительно хлорного электрода сравнения E_{Be} совпадают с определенными в работе [23].

Другой системой, удобной для сравнения, является система $(0,4 KCl + 0,6 LiCl) + LaCl_3$, рассмотренная в § 3. Правда, здесь при добавлении лантана концентрация ионов лития во вторых координационных сферах увеличивается, однако это увеличение сравнительно невелико и вряд ли может существенно изменить значения парциальных энтальпий. Подставляя активность ионов лантана из формулы (3.9) в соотношение Нернста, находим для равновесного потенциала лантанового электрода в расплаве:

$$E_{La} = E_{La}^* + \frac{RT}{3F} \left(\ln c_{La} + \frac{3}{2} \ln \frac{1+1,14c_{La}}{1-4c_{La}} \right) \quad (c_{La} < \frac{1}{4}) \quad (4.2)$$

Значения потенциала, рассчитанные по формуле (4.2), представлены на рис. 2 в сравнении с экспериментальными значениями [20].

Как видно из рис. 1 и 2, отклонения рассчитанных кривых от пунктирных прямых, соответствующих идеальному поведению смесей, довольно

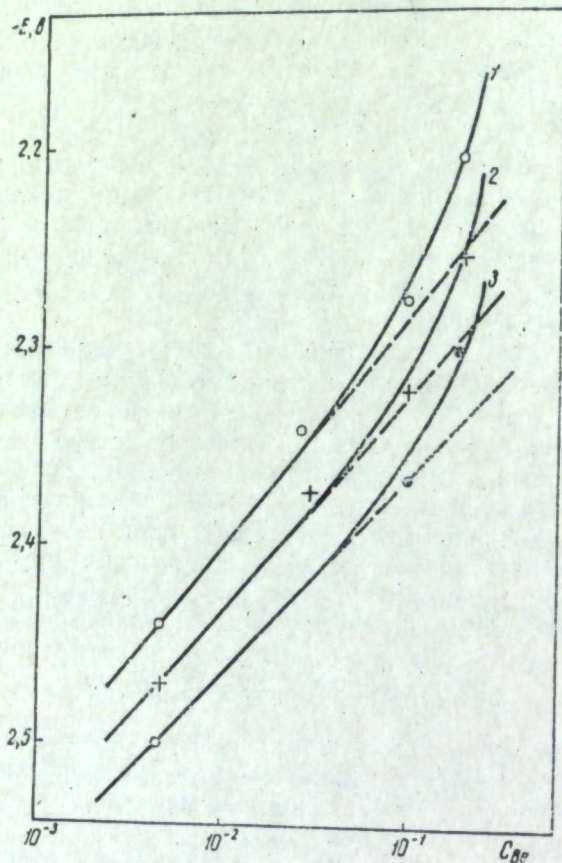
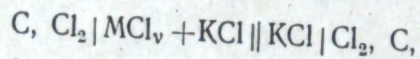


Рис. 1. Потенциал бериллиевого электрода в расплаве $CsCl + BeCl_2$ в зависимости от концентрации бериллия при разных температурах. 1 — 1200, 2 — 1100, 3 — 1000° К.

велики, особенно в области концентраций потенциалопределяющих ионов $c > 10$ мол.%. В то же время согласие между теоретическими и экспериментальными зависимостями вполне удовлетворительно.

Мы также измерили э. д. с. ячеек



где $M — Be^{2+}$ или La^{3+} . В этих опытах использовались хлориды свинца и калия марки «х. ч.» после продолжительной сушки при остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. и сплавления под атмосферой хлористого водорода [24]. Хлорид бериллия готовили из окиси хлорированием четыреххлористым углеродом при 850° с последующей перегонкой [21]. Трихлорид лантана получали из La_2O_3 нагреванием с хлористым аммонием с отгонкой избытка NH_4Cl в вакууме при $300-320^\circ$ [25].

Конструкция хлорного электрода не отличалась принципиально от опи-

санного ранее [26]. В качестве материала диафрагмы применяли асбест. Хлор получали электролизом хлорида свинца. Аппарат изготовляли из прозрачного кварцевого стекла и обогревали в термостатированной печи сопротивлением, температуру в которой поддерживали автоматически около заданного значения с точностью $\pm 1^\circ$.

В опытах использовали одновременно три хлорных электрода. Сначала в них загружали чистый хлорид калия. После того как э. д. с. между электродами достигала постоянного значения меньше 1 мв, в расплав двух электродов вводили необходимое количество примесной соли, а третий оставался в ка-

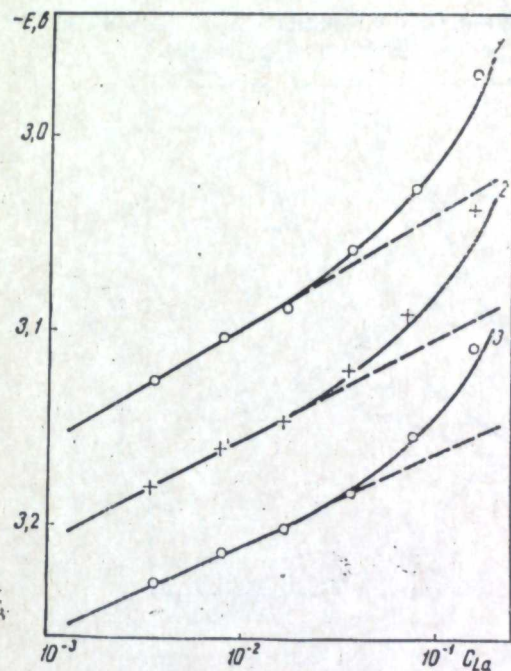


Рис. 2. Потенциал лантанового электрода в расплаве $(0,4KCl + 0,6LiCl) + LaCl_3$ в зависимости от концентрации лантана при разных температурах.

1 — 900, 2 — 800, 3 — 700° К.

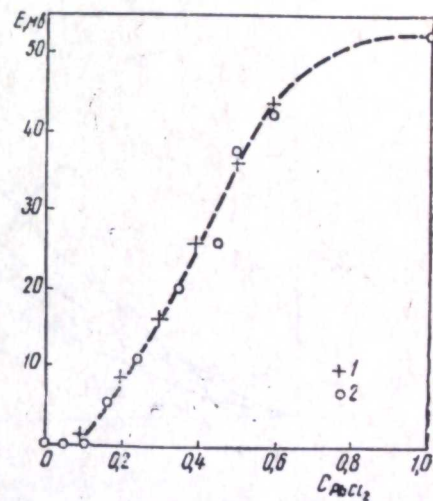


Рис. 3. Равновесные потенциалы хлорного электрода в расплаве $KCl + PbCl_2$ в зависимости от мольной доли хлорида свинца при 825° .

1 — данные Бела и Эгена [6]; 2 — наши данные.

честве электрода сравнения. За равновесное значение э. д. с. принимали ту величину, которая в течение часа оставалась постоянной в пределах ± 1 мв.

Для сопоставления с данными Бела и Эгена [6] мы измерили э. д. с. ячейки $C, Cl_2 | KCl, PbCl_2 || KCl | Cl_2, C$ при температуре 825° . Как видно на рис. 3, результаты обоих измерений практически совпадают.

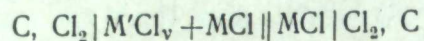
Затем были измерены э. д. с. гальванических цепей, в электролит одного из полуэлементов которых вводили определенное количество $BeCl_2$ или $LaCl_3$. Результаты измерений представлены на рис. 4 пунктирными кривыми. Сплошные кривые дают значения потенциала хлорного электрода в расплавах, вычисленные по формулам

$$E_{Cl}(La) = -\frac{RT}{4F} \ln(1 - 4c_{La}) \quad (c_{La} < 0,25) \quad (4.3)$$

для системы $KCl - LaCl_3$ и

$$E_{Cl}(Be) = -\frac{RT}{4F} \ln \frac{1 - 3c_{Be}}{1 + c_{Be}} \quad (c_{Be} < 0,33) \quad (4.4)$$

для системы $\text{KCl}-\text{BeCl}_2$. Эти формулы получены путем подстановки (2.26) в соотношение Нернста. Здесь, как и на рис. 1 и 2, расхождение между теоретическими и экспериментальными зависимостями в основном лежит в пределах $\pm 10 \text{ мВ}$ и согласие теории с экспериментом можно считать удовлетворительным. Это подтверждает нашу точку зрения о том, что э. д. с. ячеек типа



определяется в основном не диффузионным потенциалом, а различиями в активности анионов хлора в чистом растворителе и в растворе.

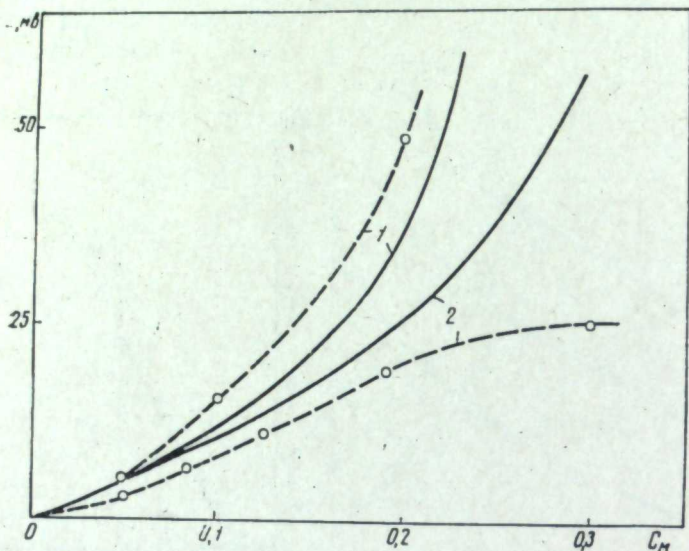


Рис. 4. Равновесные потенциалы хлорного электрода в расплавах $\text{KCl}+\text{LaCl}_3$ (1) и $\text{KCl}+\text{BeCl}_2$ (2) при 825°C в зависимости от мольных долей хлоридов лантана и бериллия. Сплошные кривые — теоретические данные, пунктирные — экспериментальные.

Как было отмечено выше, при больших концентрациях катиона — сильного комплексообразователя, $c_2 > \frac{1}{\alpha}$, становится более заметной концентрационная зависимость парциальных энтальпий свободных ионов и комплексов. Если еще учесть, что в этой области концентраций неидеальность систем, обусловленная конфигурационной энтропией, вообще сравнительно невелика, как видно, например, из формул (2.31), то можно ожидать, что при больших концентрациях катионов с сильной комплексообразующей способностью будет доминировать именно концентрационная зависимость энтальпий, которую мы до сих пор не принимали во внимание.

Простейшим образом эту зависимость можно учесть исходя из модели парного взаимодействия свободных катионов и комплексов. Ограничимся учетом взаимодействия комплекс — свободный катион. Обозначим через u_{jk}^s энергию¹ взаимодействия комплекса $\{j, s\}$ со второй координационной сферой, если в ней содержатся катионы только одного сорта k . Предположим, что число ближайших соседей комплекса во второй координационной сфере пропорционально их концентрации, тогда энергия взаимодействия комплекса $\{j, s\}$ со второй координационной сферой произвольного состава равна

¹ Все энергии относятся к 1 молю соответствующих частиц.

$$\frac{\sum_k n_k u_{jk}^s}{\sum_k n_k}$$

Эту энергию следует прибавить к внутренней энергии связи комплекса $\{j, s\}$ u_j^s (энергии взаимодействия анионов комплекса с центральным катионом), так что для суммарной парциальной энергии комплексов $\{j, s\}$ имеем

$$\omega_j^s = u_j^s + \frac{\sum_k n_k u_{jk}^s}{\sum_k n_k} \quad (4.5)$$

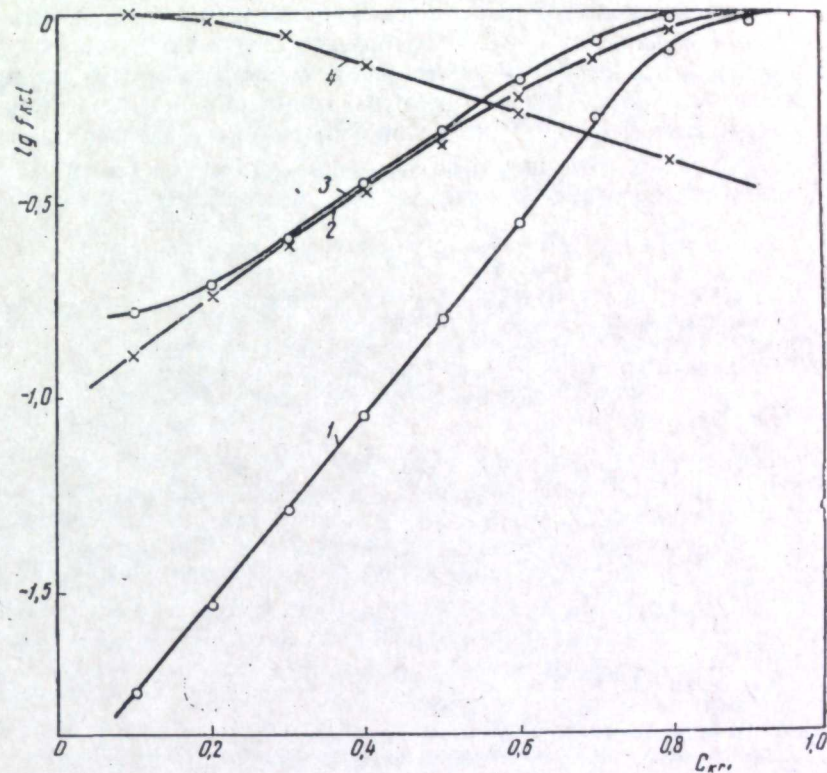


Рис. 5. Коэффициенты активности KCl в системах: $\text{KCl}+\text{MgCl}_2$ (1), $\text{KCl}+\text{CaCl}_2$ (2), $\text{KCl}+\text{PbCl}_2$ (3) — при 825°C и AgCl в системе $\text{KCl}+\text{AgCl}$ (4) при 788° в зависимости от мольной доли KCl .

Так как в этом приближении энергия системы равна

$$U = \sum_{j, s} N_j^s \omega_j^s, \quad (4.6)$$

то для парциальной энергии свободных катионов сорта k получаем

$$\omega_k = \frac{\partial U}{\partial n_k} = \frac{\sum_{j, s} N_j^s u_{jk}^s}{\sum_k n_k} - \frac{\sum_k n_k \sum_{j, s} N_j^s \cdot U_{j, k}^s}{(\sum_k n_k)^2}. \quad (4.7)$$

Легко видеть, что энтропию колебаний ионов можно расписать подобным же образом, так что ее учет не изменит вида формул (4.5) и (4.7).

Из уравнений (4.5) и (4.7) следует, что парциальные энергии (или энтальпии) комплексов и ионов содержат линейные члены (дробь в формуле

(4.5) и первая дробь в формуле (4.7)), и квадратичные члены (вторая дробь в (4.7)) по концентрациям.

Если теперь подставить полученные величины в соотношения (1.5) и (1.6), это приведет к тому, что в выражениях для логарифмов активностей ионов появятся дополнительные слагаемые, соответственно линейные и квадратичные по концентрациям. Этот результат существенно отличается от результатов квазирешеточной теории регулярных растворов [27], которая дает для логарифма активности лишь одно квадратичное слагаемое. Между тем линейные члены в логарифмах активностей ионов могут играть весьма существенную роль. Это хорошо иллюстрируется графиками рис. 5, построенными по данным работ [6, 28]. Как видно из этих графиков, логарифмы коэффициентов активности соединений в области $c_{KCl} < 0,33$ довольно хорошо описываются линейными функциями концентраций, что находится в противоречии с теорией регулярных растворов.

К сожалению, мы не можем в настоящее время провести более подробного анализа экспериментальных данных, поскольку в выражениях (4.5) и (4.7) содержится большое число неизвестных энергетических параметров типа u_{jk}^s . Кроме того, возможно, что в ряде систем существенный вклад вносит взаимодействие свободных катионов, не учтенное в настоящей работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Логинов, М. В. Смирнов, Б. Г. Россохин. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 7, 9 (1965).
2. О. А. Рыжик, М. В. Смирнов. Там же, вып. 7, 21 (1965).
3. М. В. Смирнов, О. А. Рыжик. Там же, вып. 6, 11 (1965).
4. В. Я. Кудяков, М. В. Смирнов. Электрохимия, 1, 143 (1965).
5. М. В. Смирнов, В. Я. Кудяков. Изв. высш. учеб. завед., Цвет. мет., № 5, 82 (1965).
6. W. K. Behl, I. I. Egan. J. Phys. Chem., 71, 1764 (1967).
7. И. Г. Мургулеску, Д. И. Маркидан. Ж. физ. химии, 24, 2534 (1960).
8. I. G. Murgulescu, S. Sternberg. Disc. Faraday Soc., № 32, 107 (1961).
9. М. В. Смирнов, Е. А. Кох. Электрохимия, 2, 814 (1966).
10. Е. А. Кох, М. В. Смирнов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 10, 15 (1967).
11. Е. А. Кох, М. В. Смирнов. Там же, вып. 11, 7 (1968).
12. М. В. Смирнов, О. М. Шабанов, А. П. Хайменов. Электрохимия, 2, 1240 (1966).
13. М. В. Смирнов, В. А. Хохлов, Т. А. Пузанова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 9, 21 (1965).
14. М. В. Смирнов, В. А. Хохлов. Там же, вып. 10, 31 (1967).
15. М. В. Смирнов, О. М. Шабанов. Электрохимия, 2, 953 (1966).
16. М. В. Смирнов, О. М. Шабанов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 9, 55 (1966).
17. А. П. Хайменов, М. В. Смирнов. Там же, вып. 9, 3 (1966).
18. А. П. Хайменов, М. В. Смирнов. Там же, вып. 10, 3 (1967).
19. В. Н. Чеботин, Л. М. Соловьева. Там же, вып. 13, 80 (1969).
20. М. В. Смирнов, Ю. Н. Краснов, Ф. Ф. Хаземов. Там же, вып. 5, 53 (1964).
21. М. В. Смирнов, Н. Я. Чукреев. Ж. неорг. химии, 6, 1361 (1961).
22. М. В. Смирнов, Н. Я. Чукреев, В. Е. Комаров. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 9, 29 (1966).
23. М. В. Смирнов, Н. Я. Чукреев. Там же, вып. 3, 3 (1962).
24. H. A. Laithinen, W. S. Ferguson, R. A. Osteryoung. J. Electrochem. Soc., 104, 516 (1957).
25. В. В. Серебренников. Химия редкоземельных элементов, т. 1. Изд-во Томск. гос. ун-та, 1959.
26. М. В. Смирнов, С. Ф. Пальгуев, Л. Е. Ивановский. Ж. физ. химии, 29, 772 (1955).
27. В. А. Кожеуров. Термодинамика металлургических сплавов, Свердловск, Металлургиздат, 1955.
28. R. Baboin, S. N. Flengas. Canad. J. Chem., 45, 813 (1967).

УДК 541.1—143: 542.3+541.7

М. В. СМОРНОВ, В. П. СТЕПАНОВ, Т. МУКАТОВ

ПЛОТНОСТЬ И МОЛЬНЫЙ ОБЪЕМ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМАХ LiCl — NaCl, NaCl — RbCl, NaCl — CsCl

Измерены методом гидростатического взвешивания плотности расплавленных систем NaCl — CsCl, NaCl — RbCl, LiCl — NaCl во всем интервале концентраций. Из экспериментальных данных рассчитаны молярные объемы и их отклонения от аддитивности при 800 и 850°С. У всех расплавов отклонения молярных объемов от идеальности положительны, причем наибольшие отклонения наблюдаются у расплавов, содержащих от 0 до 75% компоненты с меньшим ионным моментом катиона. Это свидетельствует о том, что основную роль в «разрыхлении» структуры этих расплавов играет вторая координационная сфера.

Галогениды щелочных металлов являются типичными ионными жидкостями. Их структуру можно представить как хаотическую смесь комплексных анионов MeX_4^{3-} и «свободных» катионов Me^+ , взаимное расположение которых неупорядочено и подчиняется законам статистического распределения. Например, хлориды лития, натрия, рубидия и цезия символически отображаются формулами соответственно $Li_3[LiCl_4]$, $Na_3[NaCl_4]$, $Rb_3[RbCl_4]$ и $Cs_3[CsCl_4]$. С увеличением ионного момента центрального катиона возрастает его поляризующее действие на окружающие анионы в комплексах [1].

По этой автокомплексной модели в бинарных растворах именно катионы, имеющие больший ионный момент, выступают в качестве комплексообразователей, а катионы другого компонента вытесняются во вторую координационную сферу. В первой координационной сфере происходит упрочение связи за счет наложения на ион-ионные взаимодействия ион-дипольных взаимодействий. В то же время ослабляется связь входящих в комплекс анионов с катионами во второй сфере в результате увеличения расстояния между ними. Вследствие этой перестройки можно ожидать изменения плотности упаковки. Размер комплексного аниона $NaCl_4^{3-}$ меньше, чем $RbCl_4^{3-}$, и $CsCl_4^{3-}$, но больше, чем $LiCl_4^{3-}$. Поэтому в смесях NaCl — RbCl, NaCl — CsCl, LiCl — NaCl упаковка катионов рубидия вокруг анионов $NaCl_4^{3-}$ и натрия вокруг $LiCl_4^{3-}$ должна быть менее плотной, чем упаковка соответственно рубидия вокруг $RbCl_4^{3-}$, цезия вокруг $CsCl_4^{3-}$ и натрия вокруг $NaCl_4^{3-}$.

Если этот эффект существует, то он должен проявиться в отклонениях молярных объемов бинарных смесей от аддитивности, причем отклонение будет тем больше, чем сильнее различаются радиусы составляющих смесь катионов.



В литературе отсутствуют экспериментальные данные, по которым можно было бы судить об изменениях молярных объемов интересующих нас расплавленных смесей NaCl — LiCl, NaCl — RbCl, NaCl — CsCl. Поэтому целью настоящей работы и является определение плотностей указанных выше систем во всей области концентраций в температурном интервале 650—800° С.

Плотности измеряли методом, который подробно описан в работе [2]. Для исследования брали хлористый натрий марки «х.ч.» Хлориды цезия и рубидия квалификации «х.ч.» многократно перекристаллизовывали. Хлорид лития готовили по методике, предложенной Лейтиненом [3]. Экспериментальные данные, обработанные способом наименьших квадратов, дали уравнения температурной зависимости плотности (табл. 1).

Таблица 1

Температурная зависимость плотности расплавленных систем

Мол. доля второго компонента	$t, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/см^3
LiCl — NaCl		
0	630—800	$d=1,8965-0,0004458 t \pm 0,0005$
0,1	660—850	$d=1,7947-0,0004573 t \pm 0,0015$
0,25	640—850	$d=1,8249-0,0004724 t \pm 0,0020$
0,40	670—860	$d=1,8428-0,0004660 t \pm 0,0010$
0,55	690—850	$d=1,8828-0,0004922 t \pm 0,0003$
0,85	790—860	$d=1,9499-0,0005270 t \pm 0,0003$
1,00	810—910	$d=1,9941-0,0005560 t \pm 0,0003$
NaCl — RbCl		
0,10	780—860	$d=2,1090-0,0006239 t \pm 0,0003$
0,25	750—860	$d=2,2442-0,0006553 t \pm 0,0003$
0,45	750—850	$d=2,4424-0,0007173 t \pm 0,0003$
0,65	770—850	$d=2,6515-0,0008173 t \pm 0,0003$
0,90	760—850	$d=2,8138-0,0008565 t \pm 0,0010$
1,00	775—850	$d=2,8770-0,0008767 t \pm 0,0003$
NaCl — CsCl		
0,10	800—895	$d=2,1523-0,0005905 t \pm 0,0003$
0,25	760—860	$d=2,5065-0,0007634 t \pm 0,0007$
0,40	700—860	$d=2,8064-0,0008699 t \pm 0,0010$
0,55	650—850	$d=3,0648-0,0009941 t \pm 0,0004$
0,70	624—870	$d=3,2150-0,0010021 t \pm 0,0009$
0,85	660—870	$d=3,3705-0,0010179 t \pm 0,0010$
1,00	650—800	$d=3,4949-0,0010474 t \pm 0,0005$

Наши результаты по плотностям индивидуальных хлоридов натрия и рубидия удовлетворительно совпадают с данными других авторов [4—14]. На построенных по экспериментальным данным изотермах плотности расплавов исследуемых систем (рис. 1) наибольшее положительное отклонение от аддитивности наблюдается для системы NaCl — CsCl, несколько меньшее — для NaCl — RbCl. Для системы LiCl — NaCl плотность меняется аддитивно.

Расчитанные для 800 и 850° молярные объемы всех исследованных солевых смесей и их отклонения от аддитивности приведены в табл. 2.

Относительные отклонения молярных объемов исследованных смесей от аддитивности при 800° во всем концентрационном интервале положитель-

ны (рис. 2). Максимальные отклонения наблюдаются в области 75 мол. % NaCl для систем NaCl — RbCl и NaCl — CsCl, когда во вторых координационных сферах один катион натрия замещается соответственно катионом рубидия, цезия, и в области 75 мол. % LiCl для системы LiCl — NaCl, когда во второй сфере катион лития замещается катионом натрия. Численные зна-

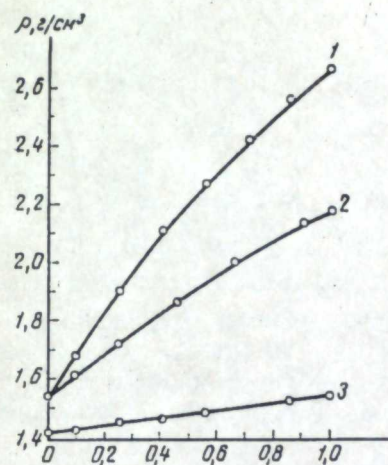


Рис. 1. Изотермы плотности расплавленных смесей при 800° С. 1 — NaCl — CsCl, 2 — NaCl — RbCl, 3 — LiCl — NaCl.

По оси абсцисс отложены молярные доли второго компонента.

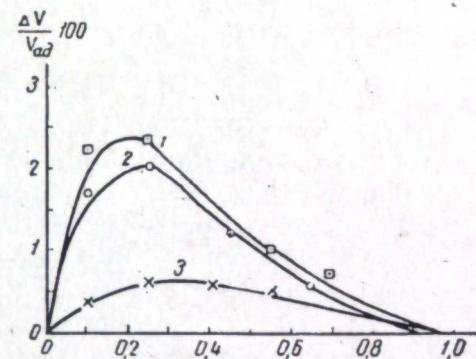


Рис. 2. Отклонение молярных объемов расплавленных смесей от аддитивности при 800° С.

1 — NaCl — CsCl, 2 — NaCl — RbCl, 3 — LiCl — NaCl.

По оси абсцисс отложены молярные доли второго компонента.

Таблица 2

Молярный объем смесей расплавленных солей

Мол. доля второго компонента	800°				850°			
	$V_{\text{эксп}}$	$V_{\text{ад}}$	ΔV	$\frac{\Delta V}{V}, \%$	$V_{\text{эксп}}$	$V_{\text{ад}}$	ΔV	$\frac{\Delta V}{V}, \%$
LiCl — NaCl								
0	29,89	29,89	0	0	30,36	30,36	0	0
0,10	30,79	30,67	0,12	0,39	31,30	31,16	0,14	0,45
0,25	32,06	31,86	0,20	0,63	32,60	32,37	0,23	0,71
0,40	33,21	33,02	0,19	0,57	33,74	33,58	0,16	0,49
0,55	34,39	34,20	0,19	0,55	34,98	34,78	0,20	0,57
0,85	36,65	36,55	0,10	0,28	37,30	37,19	0,11	0,30
1,00	37,72	37,72	0	0	38,41	38,41	0	0
NaCl — RbCl								
0	37,72	37,72	0	0	38,41	38,41	0	0
0,10	40,18	39,50	0,68	1,72	40,98	40,24	0,74	1,84
0,25	43,06	42,19	0,87	2,07	43,90	42,99	0,91	2,12
0,45	46,32	45,76	0,56	1,23	47,23	46,65	0,58	1,24
0,65	49,64	49,33	0,31	0,63	50,63	50,30	0,33	0,60
0,90	53,88	53,79	0,09	0,02	54,98	54,88	0,10	0,02
1,00	55,58	55,58	0	0	56,72	56,72	0	0

Мол. доля второго компонента	$V_{\text{всеп}}$	$V_{\text{ал}}$	ΔV	$\frac{\Delta V}{V}, \%$	$V_{\text{всеп}}$	$V_{\text{ал}}$	ΔV	$\frac{\Delta V}{V}, \%$
	800°				850°			
NaCl — CsCl								
0	37,72	37,72	0	0	38,41	38,41	0	0
0,10	41,32	40,29	1,03	2,55	42,07	41,03	1,04	2,50
0,25	45,32	44,13	1,19	2,70	46,25	44,96	1,29	2,87
0,40	48,52	47,98	0,54	1,12	49,54	48,90	0,64	1,31
0,55	52,39	51,83	0,56	1,08	53,56	52,84	0,72	1,36
0,70	56,10	55,68	0,42	0,75	57,29	56,77	0,52	0,91
0,85	59,41	59,52	0,11	-0,17	60,62	60,70	-0,08	-0,13
1,00	63,37	63,37	0	0	64,64	64,64	0	0

чения этих отклонений возрастают с увеличением разности радиусов катионов $\Delta r = r_i - r_j$, где r_i и r_j — радиусы катионов. Для смесей, содержащих 75—100 мол. % RbCl, CsCl, NaCl, когда образуются комплексы RbCl_4^{3-} , CsCl_4^{3-} , NaCl_4^{3-} , величина мольного объема очень незначительно отличается от аддитивного значения.

Таким образом, наблюдаемые нами положительные отклонения мольных объемов связаны в основном с перестройкой второй координационной сферы.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Смирнов, О. М. Шабанов, А. П. Хайменов. Электрохимия, 2, 1240 (1966).
2. М. В. Смирнов, В. П. Степанов, В. А. Хохлов. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 9, 9 (1966).
3. H. A. Laithson, W. B. Ferguson, R. A. Osterlund. J. Electrochem. Soc., 104, 516 (1956).
4. С. П. Сидяренко, И. Э. Краузе. Ж. физ. хим., 13, № 9 (1939).
5. E. R. Van Artadalen, I. S. Vaffie. J. Phys. Chem., 59, № 2 (1955).
6. H. Bloom, I. W. Knapp, J. J. Molloy, D. Welch. Trans. Faraday Soc., 49, 1458 (1953).
7. В. П. Баранковский. Ж. прикл. хим., 13, 1117 (1940).
8. И. И. Шейко. Укр. хим. зб., 31, 1055 (1955).
9. U. M. Jaeger. Zs. anorg. Chem., 101, 1 (1917).
10. В. Г. Коршунов, В. П. Попов. Изв. высш. учеб. завед. Цвет. мет., № 2, 102 (1961).
11. В. П. Машовцев, Э. Ф. Лундина. Труды НИИС алюминия, 10, 4 (1935).
12. W. Klotz. Zs. anorg. Chem., 152, 235 (1926).
13. I. S. Vaffie, E. R. Van Artadalen. J. Phys. Chem., 60, 1185 (1956).
14. H. Bloom, P. W. D. Boyd, J. L. Laver, J. Wong. Austral. J. Chem., 10, 1591 (1960).

УДК 532.014.2

М. В. СМЕРНОВ, В. П. СТЕПАНОВ

ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ БИНАРНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Из оригинальных и литературных данных по поверхностному натяжению и плотности рассчитаны избыточные свободная энергия, энтальпия и энтропия поверхности сферы мольного объема чистых и бинарных хлоридных расплавов.

Установлено, что поверхности чистых расплавленных хлоридов, близких по своей природе к ионным жидкостям, обладают большими значениями свободной энергии и энтальпии и меньшими величинами энтропии, чем соединения с ковалентным характером связи частиц.

Если смешение компонентов сопровождается образованием комплексных группировок, отклонения изменений свободной энергии и энтальпии с составом от аддитивности отрицательны, причем величина этих отклонений тем больше, чем выше степень комплексобразования в системе. Напротив, увеличение прочности комплексов, образующихся при смешении хлоридов, приводит к положительным отклонениям избыточной поверхностной энтропии от аддитивности, величины которых увеличиваются с ростом разницы ионных моментов катионов.

Поверхностный слой жидкости отличается от объемной фазы как энергетическим запасом, так и составом. С другой стороны, в поведении поверхности должны определенным образом отражаться особенности строения и характер взаимодействия частиц жидкости.

Обычно для сравнения поверхностных свойств расплавов пользуются значениями удельной поверхностной энергии [1—7]. Однако, чтобы более отчетливо выявить влияние структуры расплава на свойства поверхности раздела, целесообразнее оперировать мольными величинами. В качестве структурной единицы была выбрана поверхность сферы, которая охватывает моль расплава. Это было сделано по следующим соображениям. Под поверхностью сферы мольного объема находится вполне определенное количество молекул, влияние которых на поверхностный слой зависит только от характера взаимодействия и плотности упаковки ионов расплава. Кроме того, сферическая поверхность обладает наименьшей площадью, а следовательно, и минимальной избыточной энергией, т. е. является термодинамически предельно устойчивой. При отсутствии гравитационного поля ее самопроизвольно принимает любая жидкость.

Моль расплавленной соли с плотностью ρ_f и молекулярным весом M занимает объем, площадь поверхности сферы которого S_f равна:

$$S_f = \sqrt[3]{\frac{30\pi M^2}{\rho_f^2}} \quad (1)$$

Произведение поверхностного натяжения σ_T и площади S_T представляет собой величину избыточной свободной энергии G_M^s поверхности сферы мольного объема при температуре T . Найденные таким образом значения G_M^s при разных T обрабатывали методом наименьших квадратов, в результате чего получали температурную зависимость избыточной свободной энергии поверхности:

$$G_M^s = H_M^s - S_M^s \cdot T. \quad (2)$$

В этом выражении H_M^s — избыточная энтальпия, а S_M^s — избыточная энтропия поверхности сферы мольного объема.

По уравнениям (1) и (2) рассчитаны избыточные термодинамические функции поверхности бинарных хлоридных расплавов. В расчетах использовали как собственные экспериментальные данные [8—14], так и результаты других авторов [1, 3, 15—29].

Избыточная энтальпия поверхности сферы мольного объема

Величины избыточной энтальпии поверхности сферы мольного объема H_M^s для чистых расплавленных хлоридов отложены относительно ионного момента катиона μ_K на рис. 1. Расплавленные хлориды щелочных, щелочноземельных металлов и лантана, близкие по своей природе к ионным жидкостям, имеют большее поверхностное теплосодержание, чем соединения с ковалентным характером взаимодействия частиц (хлориды висмута, олова, магния, мышьяка, сурьмы, кадмия, серы).

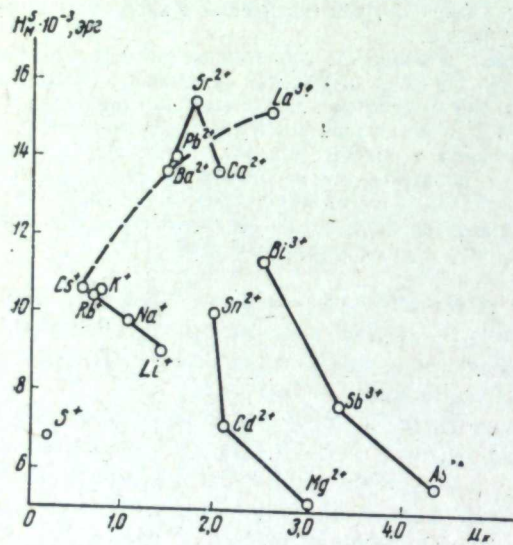


Рис. 1. Зависимость величин избыточной энтальпии поверхности сферы мольного объема чистых хлоридов от ионного момента катиона.

К первой группе относятся хлориды щелочных металлов, поверхностное теплосодержание которых увеличивается от хлорида лития к хлориду цезия. Вторую группу составляют хлориды щелочноземельных металлов, для которых величина H_M^s колеблется от 13 500 эрг для хлоридов бария и кальция до 15 500 эрг для хлорида стронция. Такое незакономерно высокое значение H_M^s расплавленного хлорида стронция объясняется, очевидно, недостаточной точностью измерения его поверхностного натяжения. К третьей группе относятся хлориды редкоземельных металлов. Для трихлорида лантана $H_M^s \approx 15 100$ эрг. Значения избыточного теплосодержания растут с увеличением заряда катиона от первой к третьей группе.

Следовало ожидать, что при увеличении степени комплексообразования при смешении хлоридов величина избыточной поверхностной энтальпии будет уменьшаться. Если отложить значения H_M^s относительно состава смеси, то в системах с ярко выраженным комплексообразованием отклонения H_M^s от аддитивности должны быть отрицательными. Это действительно наблю-

дается на опыте в исследованных нами бинарных хлоридных смесях CsCl — LaCl₃, KCl — LaCl₃, LiCl — LaCl₃, LiCl — CsCl, CsCl — BaCl₂ (рис. 2).

Интересно отметить, что в этих системах мольные объемы отклоняются от аддитивности в сторону больших значений. Подобная зависимость наблюдается и в других расплавленных хлоридных системах, в которых можно ожидать образования комплексных группировок: KCl — CaCl₂ [21], NaCl — BaCl₂ [24], KCl — BaCl₂ [25], NaCl — MgCl₂ [26], PbCl₂ — MeCl [27] (здесь Me — Li, Na, K, Rb, Cs).

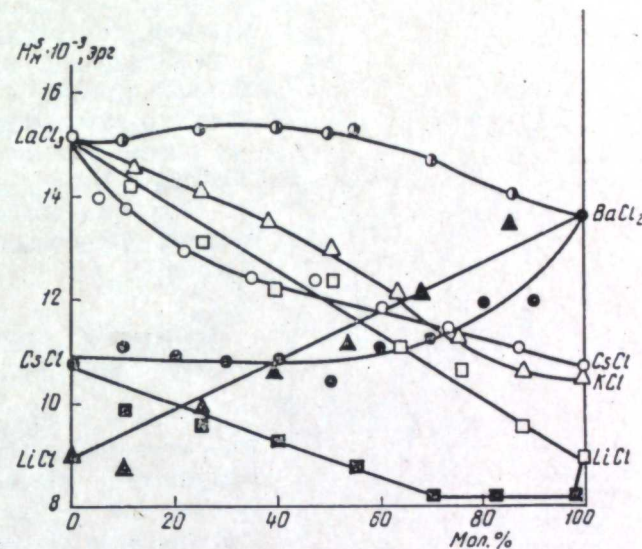


Рис. 2. Зависимость избыточного теплосодержания поверхности сферы мольного объема бинарных хлоридных расплавов от состава.

По другому закону изменяется H_M^s с составом смесей, в которых не происходит увеличения ковалентности связи частиц. Так, для расплавов в системе LiCl — BaCl₂ зависимость H_M^s от состава близка к аддитивности, а в смесях BaCl₂ — LaCl₃ наблюдаются даже положительные отклонения от аддитивности. Мольные же объемы расплавов BaCl₂ — LaCl₃ отклоняются от линейности в сторону меньших значений.

На рис. 3 максимальные отклонения избыточной поверхностной энтальпии от аддитивного хода $\frac{\Delta H_M^s}{(H_M^s)_{ад}}$ отложены относительно разности ионных моментов катионов, входящих в состав бинарного хлоридного расплава. У всех смесей увеличиваются отрицательные отклонения от аддитивности с уменьшением ионного момента катиона щелочного металла, что свидетельствует об увеличении степени взаимодействия компонентов расплава в этом направлении.

Выше было отмечено, что имеется определенная зависимость между концентрационными изменениями избыточного поверхностного теплосодержания и мольного объема. Такое соответствие можно объяснить исходя из структурной модели хлоридных расплавов [30]. Если предположить, что расплавленные хлориды состоят из комплексных ионов, катионов и вакансий во второй координационной сфере, где теряется дальний порядок, то положительные отклонения мольных объемов говорят о менее плотной упаковке частиц во второй координационной сфере, что должно сопровождать-

У расплавов $\text{CsCl} - \text{LaCl}_3$, $\text{KCl} - \text{LaCl}_3$ и $\text{CsCl} - \text{BaCl}_2$ отклонения S_M^s от аддитивности положительны. Подобный характер зависимости S_M^s от состава наблюдается и в системах $\text{NaCl} - \text{BaCl}_2$ [24], $\text{KCl} - \text{MgCl}_2$ [20],

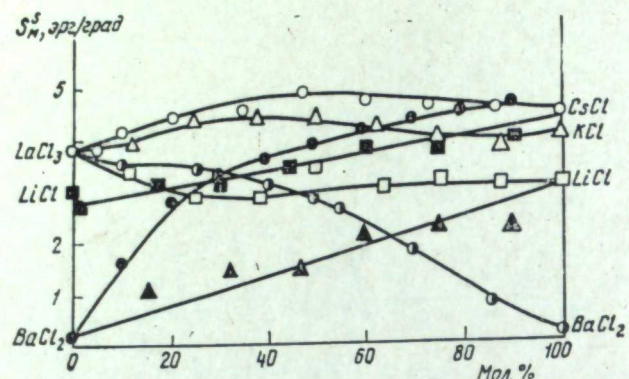


Рис. 6. Изменение избыточной поверхностной энтропии сферы мольного объема с составом бинарных хлоридных смесей.

$\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ [28]; $\text{KCl} - \text{PbCl}_2$, $\text{RbCl} - \text{PbCl}_2$ и $\text{CsCl}_2 - \text{PbCl}_2$ [27], в которых при смешении компонентов происходит увеличение степени ковалентности

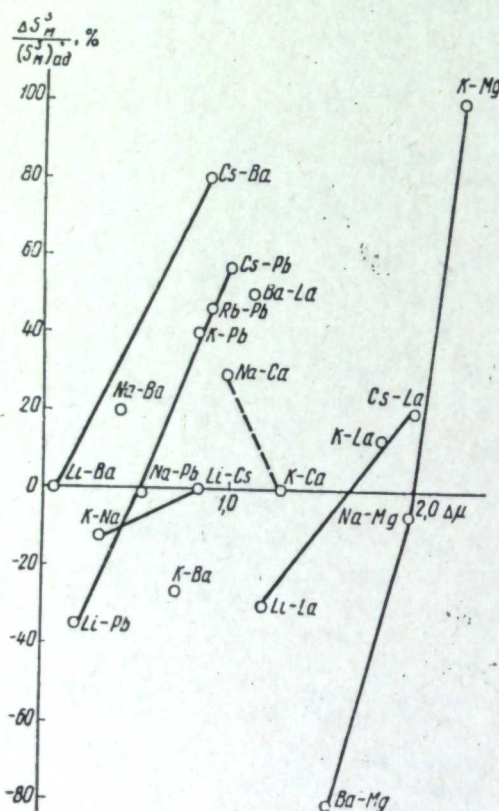


Рис. 7. Изменение максимальных отклонений избыточной поверхностной энтропии сферы мольного объема от аддитивности для бинарных хлоридных смесей с разностью ионных моментов катионов.

связи частиц. Линейное изменение величин S_M^s от состава у смесей $\text{LiCl} - \text{CsCl}$ можно объяснить тем, что при смешении не происходит существенного изменения структуры поверхностного слоя ввиду схожести строения комплексов чистых компонентов.

Отрицательные отклонения от линейного хода и аддитивность зависимости S_M^s от состава наблюдаются в системах $\text{LiCl} - \text{LaCl}_3$, $\text{NaCl} - \text{PbCl}_2$ [27], $\text{LiCl} - \text{BaCl}_2$, $\text{MgCl}_2 - \text{BaCl}_2$ [29] и $\text{LiCl} - \text{PbCl}_2$ [27].

Интересен характер изменения величины S_M^s с составом смесей $\text{BaCl}_2 - \text{LaCl}_3$. Несмотря на то, что в этой системе трудно предположить образование комплексов группировок, в ней наблюдаются большие положительные отклонения S_M^s от аддитивности.

Для изученных нами и описанных в литературе бинарных хлоридных смесей рассчитаны максимальные отклонения поверхностной энтропии от аддитивного хода $\frac{\Delta S_M^s}{(S_M^s)_{ад}}$ и отложе-

ны относительно разности ионных моментов катионов $\Delta\mu$ на рис. 7.

С увеличением значений $\Delta\mu$ растут положительные отклонения S_M^s от аддитивности у смесей хлоридов щелочных металлов с хлоридами бария, свинца, лантана и магния. Обратная зависимость наблюдается в случае расплавов $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ и $\text{KCl} - \text{CaCl}_2$, что связано, очевидно, с недостаточной точностью экспериментальных данных.

Значение $\frac{\Delta S_M^s}{(S_M^s)_{ад}}$ в системе $\text{BaCl}_2 - \text{LaCl}_3$ находится между прямыми, выражающими зависимость отклонений S_M^s от аддитивности с изменением $\Delta\mu$ в рядах $\text{BaCl}_2 - \text{MeCl}$ и $\text{LaCl}_3 - \text{MeCl}$. Во всех этих смесях во второй коорди-

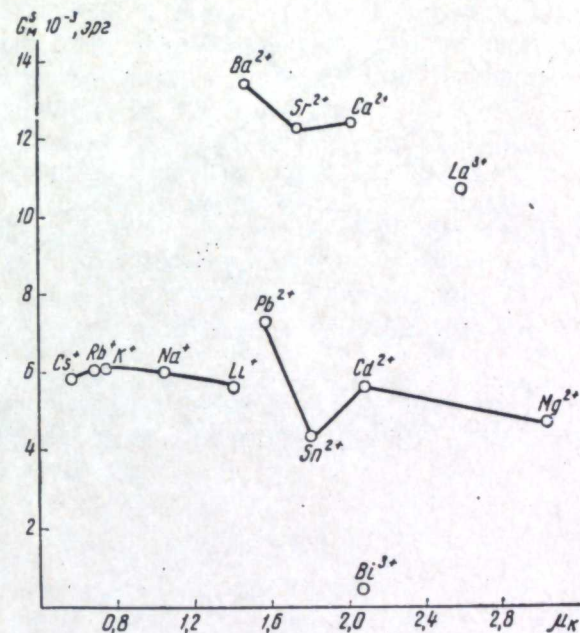


Рис. 8. Зависимость величин избыточной свободной энергии поверхности сферы мольного объема чистых хлоридов при 850°C от ионного момента катиона.

национной сфере располагаются элементарные катионы щелочных металлов, тогда как в расплавах $\text{BaCl}_2 - \text{LaCl}_3$ и вторая координационная сфера составлена из комплексных группировок. Это, по-видимому, сказывается на расположении частиц в поверхностном слое.

Избыточная свободная энергия поверхности сферы мольного объема

Энергия Гиббса представляет собой работу, совершаемую при образовании новой поверхности. Величина этой работы зависит от характера взаимодействия компонентов расплава. Если отложить значение избыточной свободной энергии поверхности сферы мольного объема G_M^s для чистых хлоридов, например, при 850°C относительно ионного момента катиона (рис. 8), то оказывается, что соединения с большой долей ковалентности обладают меньшей избыточной свободной энергией поверхности.

Для расплавленных хлоридов щелочных металлов G_M^s около 6000 эрг . У хлоридов щелочноземельных металлов — $12000 - 13000 \text{ эрг}$, в то время

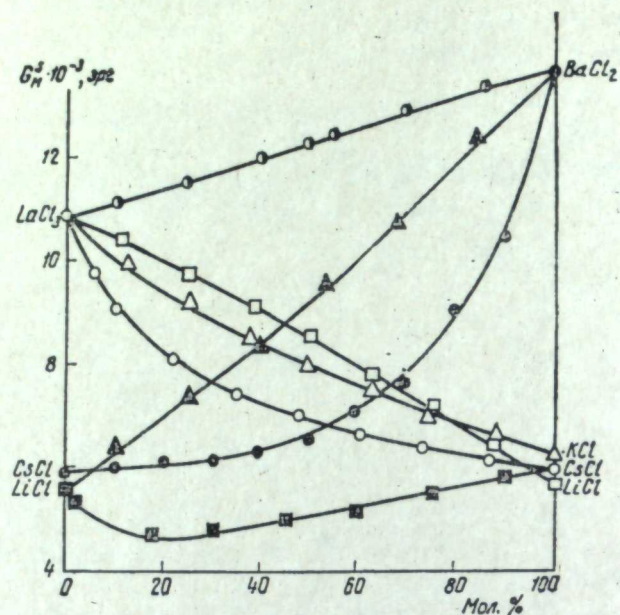


Рис. 9. Избыточная свободная энергия поверхности сферы мольного объема бинарных хлоридных смесей при 850° С.

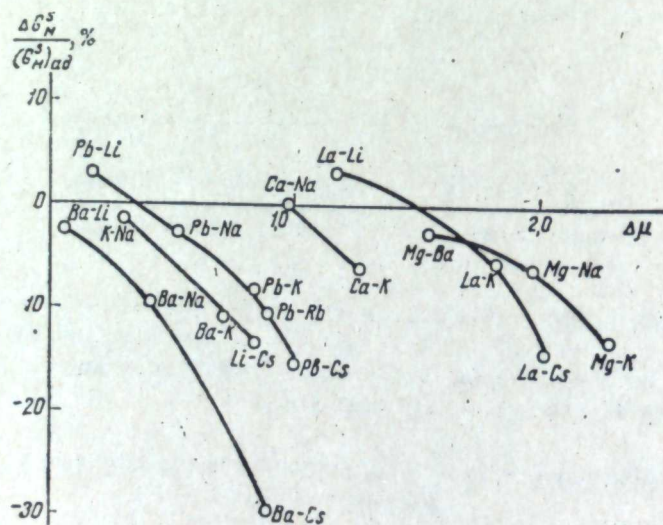


Рис. 10. Изменение отклонений избыточной свободной энергии поверхности сферы мольного объема бинарных хлоридных расплавов эквимольного состава от аддитивности при 850° С с разностью ионных моментов катионов.

как для хлоридов других двухвалентных металлов, таких как PbCl_2 , CdCl_2 , MgCl_2 , SnCl_2 , находится в интервале 4000—7000 эрг. Избыточная свободная энергия поверхности расплава трихлорида лантана 10800 эрг, а хлорида висмута — около 500 эрг.

На рис. 9 значения G_M^s изученных нами смесей при 850° С отложены относительно состава. Для расплавов $\text{CsCl} - \text{LaCl}_3$, $\text{KCl} - \text{LaCl}_3$, $\text{CsCl} - \text{BaCl}_2$ и $\text{LiCl} - \text{CsCl}$ характерны большие отрицательные отклонения G_M^s от аддитивных значений. Подобная картина наблюдается и в системах $\text{KCl} - \text{CaCl}_2$ [21], $\text{NaCl} - \text{BaCl}_2$ [24], $\text{KCl} - \text{MgCl}_2$ [20], $\text{KCl} - \text{BaCl}_2$ [25], $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2$ [26], $\text{PbCl}_2 - (\text{NaCl}, \text{KCl}, \text{RbCl}, \text{CsCl})$ [27], в которых происходит образование комплексных ионов. В расплавленных же смесях $\text{LiCl} - \text{BaCl}_2$, $\text{LiCl} - \text{LaCl}_3$ и $\text{BaCl}_2 - \text{LaCl}_3$, а также в расплавах $\text{LiCl} - \text{PbCl}_2$ [27], в которых при смешении разрушаются автокомплексные группировки, G_M^s аддитивно меняется с составом или наблюдается небольшое положительное отклонение от линейного хода.

Если отложить величины отклонений G_M^s от аддитивности при 850° С для расплавов эквимольного состава относительно разности ионных моментов катионов $\Delta\mu$ (рис. 10), то можно видеть, что с уменьшением ионных моментов катионов во второй координационной сфере увеличиваются отрицательные отклонения значений избыточной свободной энергии поверхности сферы мольного объема для бинарных хлоридных смесей от аддитивности, что говорит об увеличении степени взаимодействия частиц расплава в этом направлении.

Итак, изменения избыточных свободной энергии, энтальпии и энтропии поверхности сферы мольного объема показывают вполне определенную связь между поверхностными свойствами солевых расплавов и характером межчастичного взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. M. Jaeger. *Zs. anorg. Chem.*, **101**, 1 (1917).
2. Б. Ф. Марков, В. Д. Присяжный, С. В. Волков. *Физическая химия и электрохимия расплавленных солей*. Киев, «Наукова думка», 1965, стр. 70.
3. H. Bloom, F. G. Davis, D. W. James. *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1179 (1960).
4. И. Д. Соколова, Н. К. Воскресенская. *Успехи химии*, **35**, 1186 (1966).
5. N. K. Boardman, A. R. Palmer, E. Neumann. *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 277 (1955).
6. G. Bertozzi. *J. Phys. Chem.*, **69**, 2606 (1965).
7. G. Bertozzi, G. Soldani. *J. Phys. Chem.*, **70**, 1838 (1966).
8. М. В. Смирнов, В. П. Степанов, В. А. Хохлов. *Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР*, вып. 9, 9 (1966).
9. М. В. Смирнов, В. П. Степанов. Там же, вып. 9, 15 (1966).
10. М. В. Смирнов, Т. А. Пузанова, В. П. Степанов. Там же, вып. 10, 27 (1967).
11. М. В. Смирнов, В. П. Степанов. Там же, вып. 10, 35 (1967).
12. М. В. Смирнов, В. П. Степанов, С. А. Озорнин. *Ж. прикл. химии*, **42**, 838 (1969).
13. М. В. Смирнов, В. П. Степанов. *Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР*, вып. 12, 3, 9 (1969).
14. В. П. Степанов, М. В. Смирнов. Там же, вып. 14, 58, 62 (1970).
15. E. R. Van Artsdalen, I. S. Yaffe. *J. Phys. Chem.*, **59**, 108 (1955).
16. I. S. Yaffe, E. R. Van Artsdalen. *J. Phys. Chem.*, **60**, 1125 (1956).
17. H. Bloom, P. W. D. Boyd, J. L. Laver, J. Wong. *Austral. J. Chem.*, **19**, 1591 (1966).
18. А. А. Мауритс. *Ж. прикл. химии*, **39**, 1285 (1966).
19. I. S. Yaffe, E. R. Van Artsdalen. *Chem. Semi — Annual Progr. Rept. Oak Ridge Natl. Lab.* **2156**, 77 (1956).
20. О. Г. Десятников. *Труды ВАМИ*, **39**, 452 (1957).
21. С. П. Зезенов, В. А. Ильичев. *Ж. неорг. химии*, **11**, 1750 (1966).
22. R. V. Ellis, J. E. Smith, E. V. Baker. *J. Phys. Chem.*, **62**, 766 (1958).

23. R. V. Ellis, J. E. Smith, W. S. Wilcox, E. H. Grook. J. Phys. Chem. 65, 1186 (1961).
24. И. Д. Соколова, Н. К. Воскресенская. Ж. физ. химии, 36, 955 (1962).
25. J. S. Peake, M. R. Bothwell. J. Amer. Chem. Soc., 76, 2656 (1954).
26. О. Г. Десятников. Ж. прикл. химии, 29, 870 (1956).
27. J. L. Dahl, F. R. Duke. J. Phys. Chem., 62, 1498 (1958).
28. М. Ф. Лантратов. Ж. прикл. химии, 34, 1249 (1961).
29. Н. В. Бондаренко, Х. Л. Стрелец. Ж. прикл. химии, 35, 1271 (1962).
30. М. В. Смирнов, О. М. Шабанов, А. П. Хайменов. Электрохимия, 2, 1240 (1966).

УДК 541.1—143:535

М. В. СМ И Р Н О В, Г. В. Ч Е Н Ц О В А, А. П. Х А Й М Е Н О В

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ NaCl — KCl

Измерены спектры поглощения расплавов в системе NaCl — KCl в области 270—400 нм в зависимости от температуры и состава. Показано, что с повышением температуры полосы поглощения исследуемых расплавов смещаются в длинноволновую сторону, а с изменением состава расплавленных смесей NaCl — KCl наблюдается экстремальный ход с максимальным смещением в коротковолновую область у расплавов, состав которых отвечает мольному отношению 3KCl — NaCl. Установленные закономерности находятся в хорошем соответствии с представлениями о существовании хлоридных комплексов в расплавах хлоридов щелочных металлов.

Изучение спектров поглощения расплавленных солей может дать ценную информацию о природе взаимодействия ионов. В этом отношении особый интерес представляют расплавленные хлориды щелочных металлов, которые чаще всего используются в качестве растворителей для хлоридов других металлов. Кроме того, изучение спектров поглощения в этих солевых средах представляет практический интерес для разработки спектроскопических методов анализа солевых расплавов, находящих применение в промышленности.

Сведения о спектрах поглощения расплавленных хлоридов щелочных металлов ограничиваются тремя работами. Первая из них, Речинского [1], посвящена исследованию влияния температуры и агрегатного состояния на спектры поглощения хлоридов натрия, калия и рубидия. В ней не говорится, при каких условиях определялись края полосы поглощения, поскольку автору не удалось установить положения их максимумов. В более поздней работе Мольво [2] делались попытки установить положение края полосы поглощения в ультрафиолетовой части спектра расплавленных хлорида, бромида и йодида калия. Автор лишь качественно оценил смещение полосы поглощения при плавлении. В работе Сандхейма и Гринберга [3] определено в ультрафиолетовой части спектра положение края полос поглощения расплавленных хлоридов лития и цезия только при одной температуре.

Для того чтобы восполнить недостаток сведений относительно спектров поглощения расплавленных хлоридов щелочных металлов, нами была принята работа по установлению длинноволнового края полос поглощения расплавов в системе NaCl — KCl в зависимости от температуры и состава. Основные результаты исследований приводятся в настоящей статье.

Экспериментальная часть

Измерения проводились на спектрофотометре СФ-4а с водородной лампой ДВС-25. Исходные хлориды натрия и калия (особой и спектральной чистоты) для удаления возможных следов влаги высушивали и переплавляли. Исследуемый солевой расплав помещали в прямоугольные кварцевые кюветы с плоскопараллельными стенками и зазором между ними около 0,1 см, измеряемым с точностью $\pm 0,001$ см. Кювета была снабжена кварцевой трубкой для эвакуации воздуха и заполнения газового пространства над расплавом чистым аргоном. Она находилась в массивном металлическом блоке с двумя сквозными окнами, который обогревался в электрической печи сопротивления. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой и поддерживалась при заданном значении постоянной в пределах $\pm 1^\circ$. Для компенсации эффектов поглощения кварцевыми стенками во второй канал блока помещали аналогичную пустую кювету.

Предварительными опытами было установлено, что коэффициент поглощения быстро возрастает с уменьшением длины волны. Попытки достичь максимума полосы поглощения привели к такому утончению солевого расплава, при котором начали сказываться неточности в определении толщины слоя, поэтому мы ограничились толщиной в 0,1 см. При этом нам удалось достичь областей спектра с коэффициентом поглощения 65 см^{-1} .

Спектры поглощения расплавов в системе NaCl — KCl

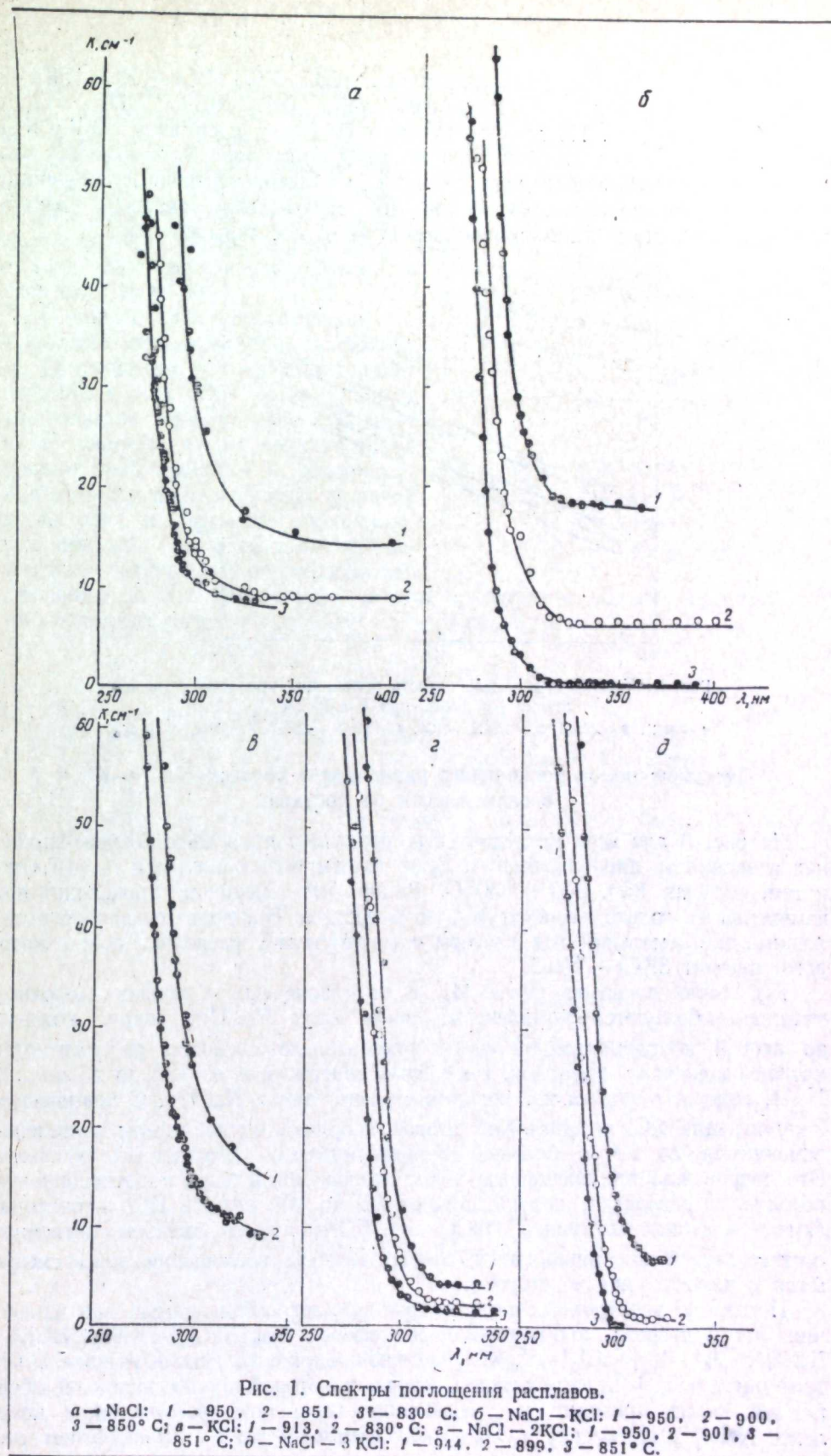
Нами были сняты спектры поглощения чистых расплавленных хлоридов натрия и калия и их смесей в мольном отношении NaCl : KCl 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 в интервале температур $850\text{--}950^\circ\text{C}$. Все исследованные расплавы прозрачны в видимой части спектра. Полоса поглощения лежит в ультрафиолетовой области, причем оптическая плотность среды очень быстро возрастает с частотой.

При выбранной толщине поглощающего слоя нам не удалось достичь максимума полос поглощения. В области более коротких волн, где коэффициент поглощения превышал 65 см^{-1} , разброс экспериментальных данных был настолько велик, что измерения приходилось прекращать. Поэтому были надежно определены лишь длинноволновые края спектров поглощения. Они приведены графически для расплавов NaCl, KCl, NaCl — KCl, NaCl — 2KCl, NaCl — 3 KCl (рис. 1) при указанных температурах. По оси ординат отложены значения коэффициентов поглощения расплавленной солевой среды, а по оси абсцисс — длины волн.

У всех расплавов с повышением температуры полоса поглощения смещается в длинноволновую область. По внешнему виду длинноволнового края можно видеть, что положение полос поглощения зависит также от состава солевой фазы. Для количественной оценки этих эффектов в исследованном интервале длин волн для края полосы поглощения была определена производная $\frac{\partial K}{\partial \lambda}$. У всех исследованных расплавов она достигала максимального значения при $K \approx 45 \text{ см}^{-1}$, что соответствовало перегибу в ходе кривой. Поэтому смещение длинноволнового края полос поглощения сопоставляли при $K=45 \text{ см}^{-1}$.

Смещение длинноволнового края полос поглощения расплавов в системе NaCl — KCl в зависимости от температуры

На рис. 2 представлена температурная зависимость положения длинноволнового края полос поглощения для исследованных солевых расплавов. Экспериментальные точки укладываются на прямых в пределах разброса



$\pm 0,005$ нм/град. Их наклон для расплавов NaCl, KCl, NaCl — KCl, NaCl — 2KCl и NaCl — 3KCl равен соответственно 0,10, 0,11, 0,11, 0,11 и $0,10 \pm 0,005$ нм/град. По данным Речинского [1], у расплавов NaCl и KCl смещение положения длинноволнового края составляет 0,12 нм/град, что вполне удовлетворительно согласуется с результатами наших измерений, которые несколько ниже. Возможно, что расхождение связано с различным фиксированием длинноволнового края полос поглощения.

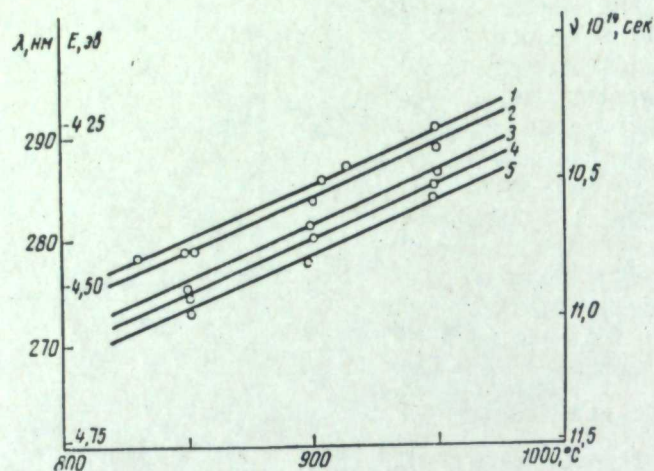


Рис. 2. Температурная зависимость положения края полос поглощения расплавов при $K=45$ см⁻¹.
1 — KCl, 2 — NaCl, 3 — NaCl — KCl, 4 — NaCl — 2KCl, 5 — NaCl — 3KCl.

Смещение полос поглощения расплавов в системе NaCl — KCl в зависимости от состава

На рис. 3 для всех исследованных расплавов приведена концентрационная зависимость длинноволнового края полосы поглощения при $K=45$ см⁻¹ и температурах 850, 900 и 950°С. Видно, что смещение происходит при изменении не только температуры, но и состава. Наблюдается вполне выраженный экстремальный ход изотерм с минимумом у расплава, состав которого отвечает 3KCl — NaCl.

Как было показано ранее [4], в расплавленных хлоридах щелочных металлов образуются комплексные ионы типа $MeCl_4^{2-}$, вокруг которых во второй координативной сфере относительно свободно располагаются катионы щелочных металлов. Расплавы, содержащие от 100 до 25 мол. % NaCl, содержат один и тот же комплексный анион $NaCl_4^{2-}$. С повышением концентрации KCl катионы Na^+ второй координационной сферы постепенно заменяются на K^+ с большей поляризуемостью электронных оболочек. Это сопровождается смещением полос поглощения в более коротковолновую область. У расплавов, содержащих от 75 до 100 мол. % KCl, происходит замена комплексных ионов $NaCl_4^{2-}$ на KCl_4^{2-} при неизменном катионном составе второй координационной сферы. Полосы поглощения здесь смещаются в длинноволновую сторону.

Поведение электронных термов иона-комплексобразователя при изменении во второй координационной сфере $Na_2[NaCl_4] \rightarrow KNa_2[NaCl_4] \rightarrow K_2Na[NaCl_4] \rightarrow K_3[NaCl_4] \rightarrow K_3[KCl_4]$ можно представить, используя модель центрального иона [5]. Замена ионов натрия во второй координационной сфере ионами калия приводит к уменьшению катионного расстояния в комплексе $NaCl_4^{2-}$. Поскольку кулоновское взаимодействие с уменьшением рас-

стояния растет быстрее, чем неточность [5], электронное облако центрального иона расплывается, что приводит к удалению энергетических уровней от основного, причем верхние уровни смещаются обычно больше, чем нижние. Следовательно, при переходе от $Na_2[NaCl_4]$ к $K_3[NaCl_4]$ должно происходить смещение в коротковолновую область спектра, а для $K_3[KCl_4]$ в длинноволновую, что и подтверждается опытом.

С повышением температуры кулоновское взаимодействие ослабляется (увеличиваются в среднем анион-катионные расстояния в комплексе), электронное облако центрального иона сжимается и энергетические уровни приближаются к основному, при этом смещение верхних уровней происходит с большей скоростью, чем нижних. Таким образом, с ростом температуры должно наблюдаться смещение полосы поглощения в длинноволновую область спектра, что также подтверждается экспериментальными данными.

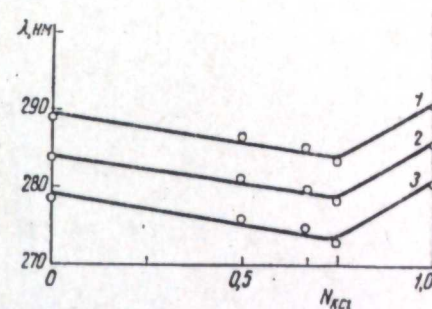


Рис. 3. Концентрационная зависимость положения края полос поглощения расплавов в системе NaCl — KCl при $K=45$ см⁻¹.

1 — 950, 2 — 900, 3 — 850°С.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Retschinsky. Ann. Phys., 27, 100 (1908).
2. E. Mollwo. Zs. Phys., 124, 118 (1947).
3. B. R. Sundheim, J. Greenberg. J. Chem. Phys., 28, 439 (1958).
4. М. В. Смирнов, О. М. Шабанов, А. П. Хайменов. Электрохимия, 2, 1240 (1966).
5. М. И. Петрашень, Т. Л. Гутман, М. Баларин. Вестн. ЛГУ, вып. 4, № 22, 28 (1958).

УДК 541.1—143:535

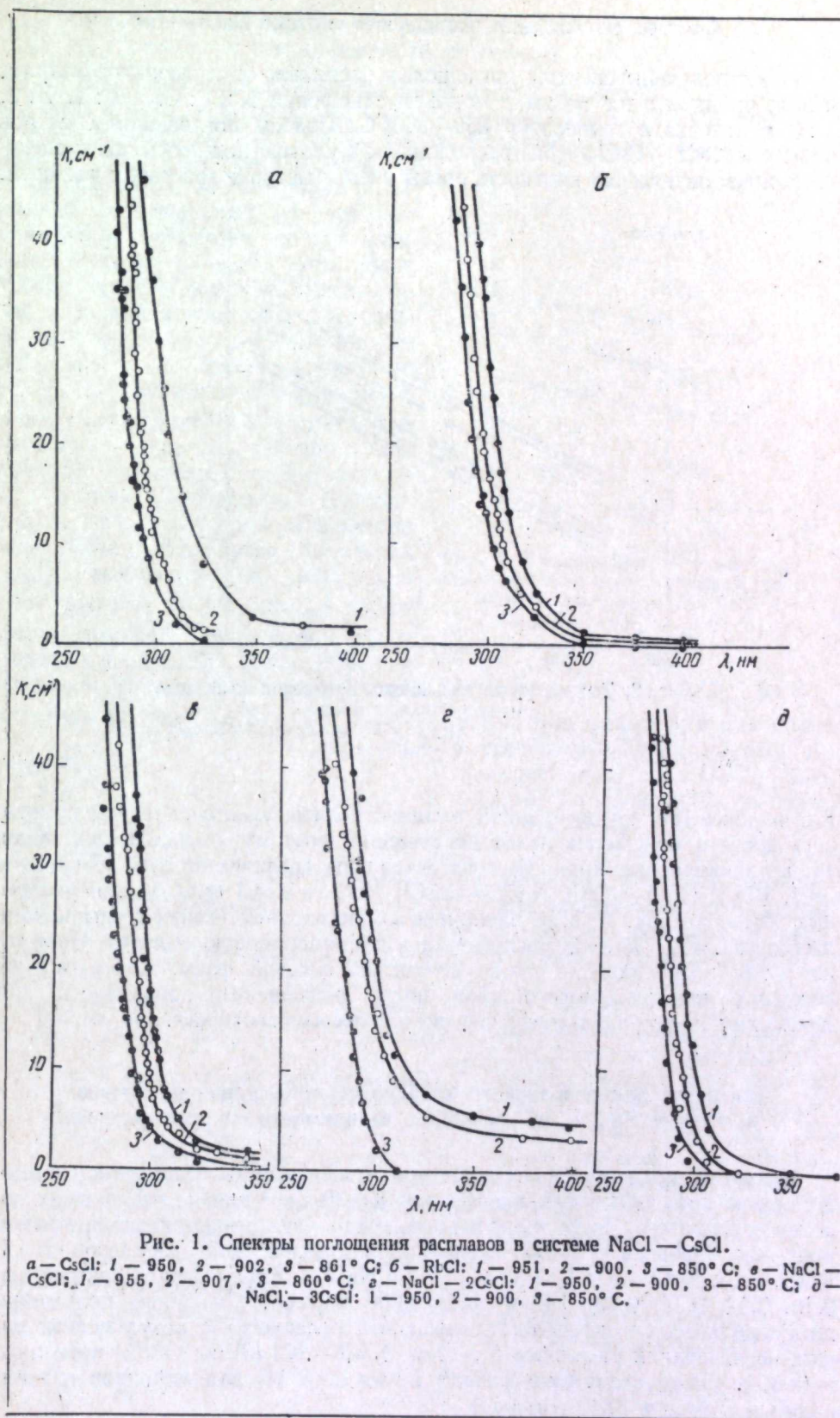
Г. В. ЧЕНЦОВА, М. В. СМЕРНОВ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ NaCl—CsCl И RbCl

На основании результатов исследования спектров поглощения расплавов в системе NaCl—CsCl при температурах 850—950°С установлены закономерности в смещении длинноволнового края полос поглощения в зависимости от состава и температуры. Показано, что с повышением температуры полосы поглощения исследуемых расплавов смещаются в длинноволновую сторону, а с изменением состава расплавленных смесей NaCl—CsCl наблюдается экстремальный ход с максимальным смещением в коротковолновую область у расплавов, состав которых отвечает мольному отношению 3CsCl—NaCl. Это смещение немного больше в системе NaCl—CsCl по сравнению с NaCl—KCl. В индивидуальных хлоридах щелочных металлов NaCl, KCl, RbCl и CsCl при температурах 850—950°С полосы поглощения смещаются в длинноволновую сторону на 3—4 нм, что обусловлено упрочнением связи комплексов в ряду CsCl_4^{3-} — RbCl_4^{3-} — KCl_4^{3-} — NaCl_4^{3-} . Найденные закономерности находятся в хорошем согласии с представлениями о существовании хлоридных комплексов в расплавах хлоридов щелочных металлов.

Поглощение расплавленных хлоридов натрия, цезия и рубидия в ультрафиолетовой области спектра мало изучено. Затруднения в измерении спектров поглощения хлоридов щелочных металлов обусловлены расположением их в далеком ультрафиолете, высокой оптической плотностью поглощающей среды, экспериментальной сложностью получения тонкого слоя расплава. В литературе известны лишь две работы по спектрам поглощения хлоридов натрия, цезия и рубидия. Речинский [1] изучал смещение края полос поглощения хлоридов натрия и рубидия в зависимости от температуры и агрегатного состояния. Санджеймом и Гринбергом [2] определено положение края полосы поглощения хлорида цезия ($\lambda=286$ нм) только при температуре 666°С. В данной статье приводятся результаты исследований по установлению положения длинноволнового края полос поглощения расплавов в системе NaCl—CsCl и RbCl в зависимости от температуры и состава их смесей.

Методика эксперимента и подготовки солей была аналогична описанной в предыдущей работе [3]. Исследование расплавов в системе NaCl—CsCl и RbCl проводилось также при толщине слоя 0,1 см. При этом нам удалось достичь только таких областей спектра, в которых коэффициент поглощения был не более 40—45 см^{-1} .



Спектры поглощения расплавов в системе NaCl — CsCl

Нами получены спектры поглощения расплавленных хлоридов натрия, цезия, рубидия и их смесей в мольном отношении NaCl : CsCl 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 в интервале температур 859—950°С. Полосы поглощения спектров в системе NaCl — CsCl и RbCl расположены в ультрафиолетовой части спектра, причем оптическая плотность среды очень быстро возрастает с частотой.

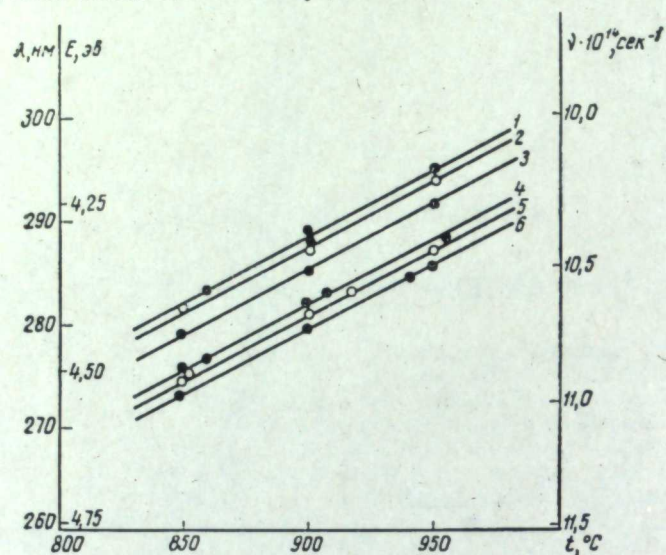


Рис. 2. Температурная зависимость положения края полос поглощения расплавов.
1 — CsCl, 2 — RbCl, 3 — NaCl, 4 — NaCl — CsCl, 5 — NaCl — 2CsCl, 6 — NaCl — 3CsCl.

Как и ранее [3], при выбранной толщине поглощающего слоя нам не удалось достичь максимума полос поглощения, поэтому определялись лишь их длинноволновые края. Они представлены графически для расплавов CsCl, RbCl, NaCl — CsCl, NaCl — 2CsCl, NaCl — 3CsCl (рис. 1) при указанных температурах. У всех расплавов с повышением температуры наблюдается смещение полосы поглощения в длинноволновую область. Положение края полос зависит также от состава солевой фазы. Сопоставление смещения длинноволнового края полос поглощения проводилось при $K=40 \text{ см}^{-1}$, близком к точке перегиба полосы поглощения.

Смещение длинноволнового края полос поглощения расплавов в системе NaCl — CsCl и RbCl в зависимости от температуры

На рис. 2 представлена температурная зависимость положения длинноволнового края полос поглощения при $K=40 \text{ см}^{-1}$ для исследованных солевых расплавов. Экспериментальные точки укладываются на прямых в пределах разброса — 0,005 нм/град. Их наклон для расплавов NaCl, RbCl, CsCl, NaCl — CsCl, NaCl — 2CsCl и NaCl — 3CsCl равен соответственно 0,12, 0,12, 0,14, 0,13, 0,13 и $0,11 \pm 0,005 \text{ нм/град}$. Смещение положения длинноволнового края полос поглощения согласуется с результатами наших исследований расплавов в системе NaCl—KCl [3] (здесь оно несколько выше), а также с данными работы Речинского [1] для хлоридов натрия, калия и рубидия (0,12 нм/град).

Смещение полос поглощения расплавов в системе NaCl — CsCl в зависимости от состава

На рис. 3 для всех исследованных расплавов приведена концентрационная зависимость длинноволнового края полосы поглощения при $K=40 \text{ см}^{-1}$ и температурах 850, 900 и 950°С. Видно, что смещение происходит при изменении не только температуры, но и состава. Наблюдается вполне выраженный экстремальный ход изотерм с минимумом у расплава, состав которого близок мольному отношению 3CsCl — NaCl. У этого расплава во второй координационной сфере находятся катионы цезия, а все катионы натрия входят в состав комплексов NaCl_4^{3-} [4]. Максимальное смещение спектра поглощения в область коротких волн, по-видимому, связано с наибольшим упрочнением связей $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ в этих комплексах. Действительно, при дальнейшем увеличении содержания CsCl, когда комплексы NaCl_4^{3-} заменяются на значительно менее прочные CsCl_4^{3-} , полоса поглощения довольно резко смещается в сторону длинных волн. Разность между энергиями связи комплексов NaCl_4^{3-} и CsCl_4^{3-} еще больше, чем NaCl_4^{3-} , KCl_4^{3-} , поэтому в системе NaCl — CsCl должно происходить смещение в еще более коротковолновую область по сравнению с NaCl—KCl, что и наблюдается на опыте (1—1,7 нм).

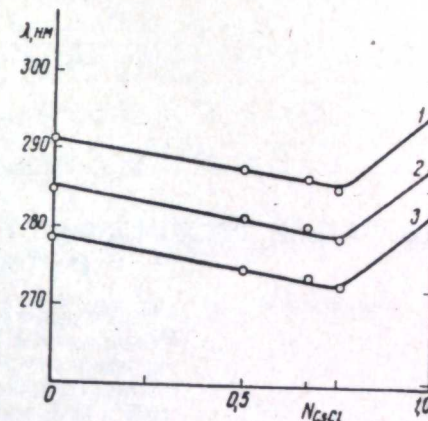


Рис. 3. Концентрационная зависимость положения края полос поглощения расплавов в системе NaCl — CsCl.
1 — 950, 2 — 900, 3 — 850°С.

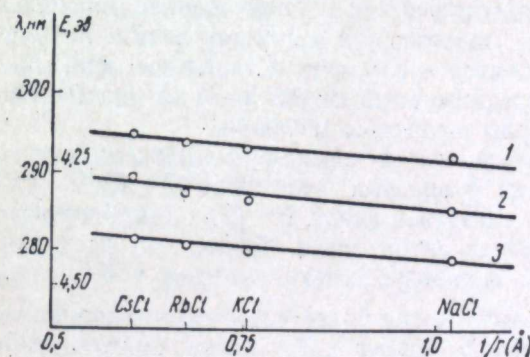


Рис. 4. Смещение края полос поглощения NaCl, KCl, RbCl, CsCl в зависимости от обратной величины радиуса катиона щелочного металла.
1 — 950, 2 — 900, 3 — 850°С.

Смещение спектров поглощения индивидуальных хлоридов щелочных металлов в ряду NaCl, KCl, RbCl и CsCl

Положение края полос поглощения для индивидуальных хлоридов щелочных металлов зависит не только от температуры, но и от катионного состава соли (рис. 4). С увеличением ионного момента при данных температурах спектр смещается в коротковолновую область на 3—4 нм, что обусловлено большей прочностью комплексов NaCl_4^{3-} по сравнению с CsCl_4^{3-} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Retschinsky. Ann. Phys., 27, 100 (1908).
2. В. R. Sundheim, Y. Greenberg. J. Chem. Phys., 28, 439 (1958).
3. М. В. Смирнов, Г. В. Ченцова, А. П. Хайменов. Статья в наст. сборнике, стр. 31.
4. М. В. Смирнов, О. М. Шабанов, А. П. Хайменов. Электрохимия, 2, 1240 (1966).

УДК 546.316:543.45

М. В. СМОРНОВ, Т. МУКАТОВ

ПОКАЗАТЕЛИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ ФТОРИДОВ ЛИТИЯ, НАТРИЯ И КАЛИЯ

По известным радиальным волновым функциям ионов в кристаллическом поле и на основании автокомплексной модели строения расплавленных галогенидов щелочных металлов рассчитаны показатели преломления LiF, NaF, KF при 900, 950 и 1000°. Полученные величины находятся в хорошем согласии с экспериментально найденными. Для расплавленного KF лучшая сходимость расчета с экспериментом наблюдается, когда он сделан исходя из предположения, что в качестве комплексообразователя выступает не катион, а анион F⁻.

В предыдущих наших работах по хлоридам щелочных металлов было показано, что результаты рефрактометрического измерения хорошо описываются автокомплексной моделью этих расплавленных солей. Найденные на основании модельного представления с использованием волновых функций [1] величины показателей преломления хлоридов лития, натрия, калия и их бинарных смесей находятся в согласии с опытными данными. Это позволяет распространить предложенный метод расчета показателя преломления и на другие галогениды щелочных металлов.

В отличие от хлоридных расплавов, где в качестве комплексообразователей выступают только катионы, во фторидных расплавах KF, RbF и CsF в качестве комплексообразователя выступает анион F⁻ [2]. Действительно, например, у фторида калия катион и анион очень близки по размерам, однако сильно различаются своей поляризуемостью, которая у K⁺ равна 1,33, а у F⁻ 0,64 Å³. Поэтому энергетически более устойчивы группировки, в которых анионы фтора «стягивают» вокруг себя более поляризуемые катионы калия. Поляризуемости катионов Rb⁺ и Cs⁺ еще больше, так что устойчивость комплексов типа FMe₃⁺ возрастает в ряду KF — RbF — CsF.

Представляло интерес найти экспериментальное подтверждение автокомплексного строения расплавленных фторидов, а также ожидаемого изменения в структуре комплексных ионов KF. В литературе есть данные по показателям преломления расплавов LiF, NaF и KF [3]. Для этих солей известны и волновые функции ионов, которые позволяют рассчитать показатели преломления на основании автокомплексной модели. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных величин должно ответить на вопрос о возможности применения предложенной модели и на расплавленные LiF, NaF и KF.

Предполагая, что в качестве комплексообразователя выступает катион щелочного металла, образующего ионы MeF₄⁻³, мы рассчитали методом, описанным в предыдущей работе [4], показатели преломления расплавлен-

ных фторидов лития, натрия и калия для температур 900, 950, 1000°. Экспериментальные и рассчитанные величины показателей преломления расплавов LiF и NaF вполне хорошо согласуются между собой (если учесть поправку на длину волны, $n_{\lambda} > n_{\infty}$), несколько завышенным получилось рассчитанное значение для KF (см. таблицу).

Рассчитанный показатель преломления KF (если предположить, что его структура аналогична F₃[FK₄]) для $\lambda = \infty$ при температурах 900, 950 и 1000° получился равным соответственно 1,261, 1,256 и 1,251. С учетом влияния длины волны согласно этих величин с экспериментальной лучше, чем для структуры K₃[KF₄].

Таким образом, автокомплексная модель находит подтверждение и в случае расплавленных фторидов щелочных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Петрашень, И. В. Абаренков, Н. Н. Кристофель. Вестн. ЛГУ, серия физики и химии, вып. 3, № 16 (1960).
2. М. В. Смирнов, О. М. Шабанов, А. П. Хайменов. Электрохимия, 2, 1240 (1966).
3. J. Zagzucki, F. Naudin C. r. Acad. Sci., 256, № 6, 1282 (1963).
4. М. В. Смирнов, Т. Мукатов, А. П. Хайменов. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 14, 73 (1970).

Показатели преломления расплавленных фторидов щелочных металлов

Соль	n _{эксп} для λ=5461 Å			n _{расч} для λ=∞		
	900°	950°	1000°	900°	950°	1000°
LiF	—	1,32	—	1,305	1,300	1,296
NaF	—	—	1,25	—	—	1,242
KF	1,28	—	—	1,294	1,288	1,282

УДК 541.134—143

Л. Е. ИВАНОВСКИЙ, В. А. КОТЕЛЕВСКИЙ, Б. Я. РАСКИН

РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ ВАНАДИЕМ И ЕГО ИОНАМИ В РАСПЛАВЛЕННОЙ СМЕСИ БРОМИДОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ

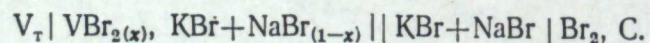
Изучена температурная и концентрационная зависимость равновесного потенциала ванадия в расплавленной смеси бромидов калия и натрия. Найдены значения стандартных потенциалов ванадия относительно его двух- и трехвалентных ионов. Рассчитаны изменения термодинамических величин (ΔG , ΔH и ΔS) реакций образования в расплавах VBr_2 и VBr_3 .

В производстве ванадия высокой чистоты весьма перспективны электрохимические способы и особенно рафинирование черного металла в хлоридных и бромидных расплавах [1—6]. Отсутствие данных по равновесным потенциалам ванадия в бромидных расплавах, естественно, затрудняет рассмотрение электродных процессов, протекающих при их электролизе.

В настоящем сообщении приведены результаты по изучению равновесия ванадия с его ионами в расплавленной смеси бромидов калия и натрия.

Экспериментальная часть

В работе была изучена температурная и концентрационная зависимость э. д. с. гальванического элемента



Опыты проводили в ячейке, устройство которой видно из рис. 1. Газовое пространство левого полуэлемента заполняли чистым аргоном. Эвтектическую смесь бромидов калия и натрия заранее переплавляли и хранили до опытов в закрытых бюксах. Температуру ячейки поддерживали при заданном значении с точностью $\pm 1^\circ$. Э. д. с. измеряли высокоомным потенциометром Р-307 и за достоверные принимали такие ее значения, которые оставались постоянными в пределах ± 1 мВ не менее 1 ч. Необходимое количество ванадия в электролите задавали анодным растворением металла. После окончания опыта расплав анализировали на содержание в нем ванадия.

Измерения были проведены в интервале температур 660—900°С с расплавом, содержащим от 0,034 до 5,67 вес.% V. Результаты опытов представлены на рис. 2. Как видно, для всех исследованных концентраций э. д. с. ячейки линейно меняется с температурой.

Учитывая величину термо-э.д.с. между токоподводами [7], получаем следующие уравнения, описывающие изменения потенциала ванадиевого электрода с температурой при изученных концентрациях:

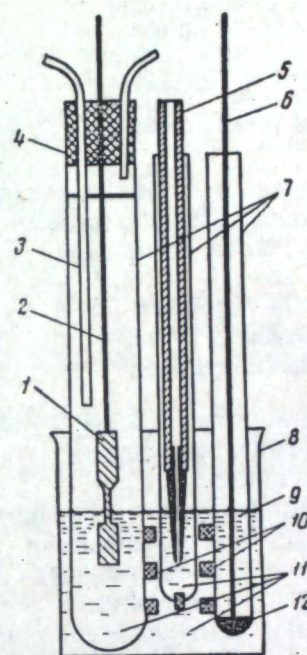


Рис. 1. Ячейка для измерений.

1 — ванадиевый электрод; 2 — молибденовый токоподвод; 3 — стеклянная трубка; 4 — резиновая пробка; 5 — бромный электрод сравнения; 6 — катод; 7 — пробирки из кварцевого стекла; 8 — фарфоровый стакан; 9 — $PbBr_2$; 10 — асбестовые диафрагмы; 11 — электролит; 12 — Pb.

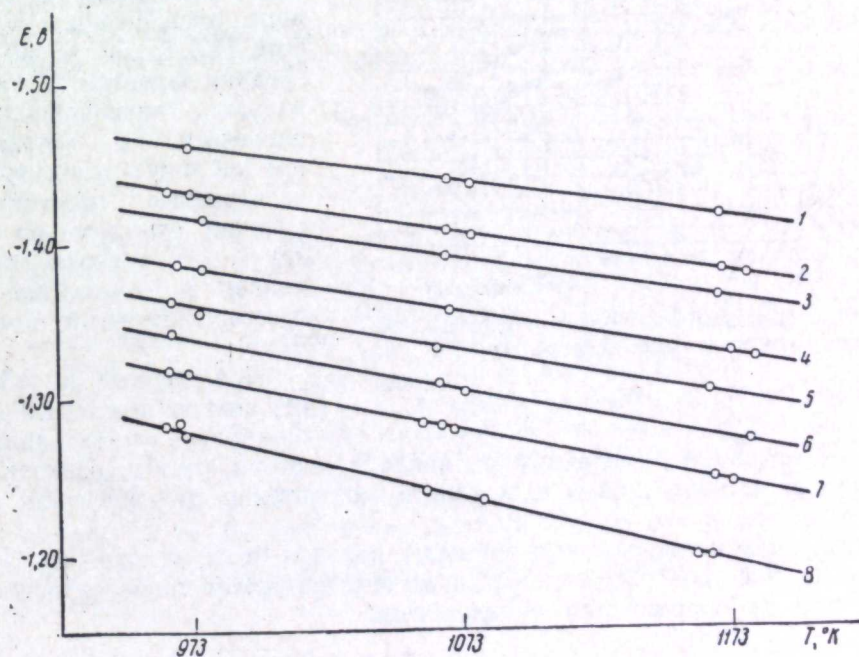


Рис. 2. Температурная зависимость э. д. с. между ванадиевым и бромным электродами в расплавах $KBr - NaBr - VBr_2$.
Концентрация ванадия: 1 — 0,034, 2 — 0,12, 3 — 0,21, 4 — 0,55, 5 — 0,95, 6 — 1,56, 7 — 2,31, 8 — 5,67 вес.%.

[V], вес. %

0,034	$E_1 = -1,742 + 2,73 \cdot 10^{-4} T \pm 0,004$ в
0,12	$E_2 = -1,759 + 3,28 \cdot 10^{-4} T \pm 0,003$ в
0,21	$E_3 = -1,757 + 3,51 \cdot 10^{-4} T \pm 0,003$ в
0,55	$E_4 = -1,767 + 3,97 \cdot 10^{-4} T \pm 0,003$ в
0,95	$E_5 = -1,753 + 4,05 \cdot 10^{-4} T \pm 0,003$ в
1,56	$E_6 = -1,806 + 4,80 \cdot 10^{-4} T \pm 0,003$ в
2,31	$E_7 = -1,793 + 4,89 \cdot 10^{-4} T \pm 0,003$ в
5,67	$E_8 = -1,807 + 5,33 \cdot 10^{-4} T \pm 0,004$ в

На рис. 3 приведены изотермы электродного потенциала для 973, 1073 и 1173°К. Экспериментальные точки, соответствующие низким концентрациям ванадия в расплаве, хорошо укладываются на прямых, описываемых уравнениями:

$$E_{973^\circ\text{К}} = -1,218 + 0,089 \lg [V], \text{ в,}$$

$$E_{1073^\circ\text{К}} = -1,156 + 0,099 \lg [V], \text{ в,}$$

$$E_{1173^\circ\text{К}} = -1,071 + 0,116 \lg [V], \text{ в.}$$

При содержании ванадия в электролите выше 1,5 вес. % зависимость заметно отклоняется от линейной, что, по-видимому, связано с возникновением значительного диффузионного потенциала.

Величины предлогарифмических коэффициентов в уравнениях изотерм, близкие к значению $2,3 RT/2 F$, указывают, что в равновесии с ванадием

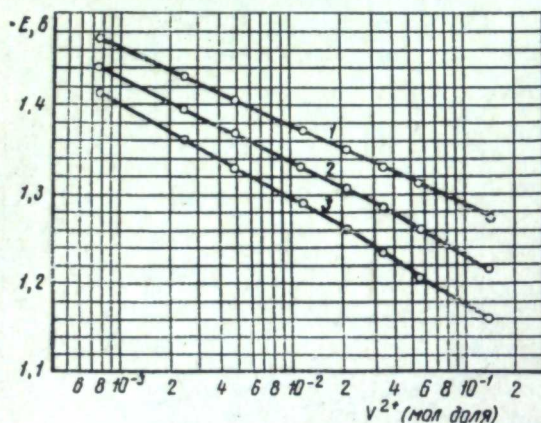


Рис. 3. Изотермы равновесного потенциала ванадиевого электрода относительно бромного электрода сравнения.

1 — 973, 2 — 1073, 3 — 1173° К.

подтверждают вывод, сделанный по наклону изотерм, что в равновесии практически весь ванадий в электролите находится в двухвалентном состоянии.

Стандартные электродные потенциалы ванадия относительно его двух- и трехвалентных ионов в исследованном температурном и концентрационном интервале описываются уравнениями:

$$E_{V/V^{2+}}^0 = -1,883 + 7,15 \cdot 10^{-4} T, \text{ в,}$$

$$E_{V/V^{3+}}^0 = -1,84 + 6,4 \cdot 10^{-4} T, \text{ в.}$$

Следует отметить, что если значения $E_{V/V^{2+}}^0$ получены с точностью ± 3 мв, то для $E_{V/V^{3+}}^0$ — лишь ± 10 мв. Более точно получить расчетные данные при столь малых долях ионов трехвалентного ванадия не удалось.

Окислительно-восстановительный потенциал системы V^{2+}/V^{3+} можно выразить уравнением

$$E_{V^{2+}/V^{3+}} = -1,75 + 6,1 \cdot 10^{-4} T, \text{ в.}$$

Найденные значения электродных потенциалов позволяют рассчитать термодинамику образования ди- и трибромидов ванадия в расплаве и константу равновесия реакции $V + 2V^{3+} \rightleftharpoons 3V^{2+}$.

Предполагая идеальное поведение расплавов $VBr_2 - KBr - NaBr$ и $VBr_3 - KBr - NaBr$ во всем интервале концентраций ванадия, можно найти изменение изобарного потенциала, энтальпии и энтропии реакции:

$$V_{(r)} + Br_{2(r)} = VBr_{2(распл)},$$

$$\Delta G = -86900 + 33,0T \text{ кал/моль;}$$

$$V_{(r)} + 3/2 Br_{2(r)} = VBr_{3(распл)},$$

$$\Delta G = -127000 + 44,0T \text{ кал/моль.}$$

Литературные данные для реакций образования VBr_2 и VBr_3 из элементов [8—9] позволяют оценить термодинамический эффект взаимодействия ди- и трибромидов ванадия при их растворении в расплавленной смеси бромидов калия и натрия

$$\Delta G_{(раств)} VBr_2 = 4000 - 3,0T \text{ кал/моль,}$$

$$\Delta G_{(раств)} VBr_3 = -5000 + 16,0T \text{ кал/моль.}$$

Как видно, в первом случае взаимодействие протекает с поглощением, а во втором случае с выделением тепла, хотя в обоих случаях эффект по величине мал.

Константа равновесия реакции $V + 2V^{3+} \rightleftharpoons 3V^{2+}$, вычисленная из величин стандартных потенциалов, равна

$$\lg K = \frac{1080}{T} - 1,87.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. T. A. Sullivan. J. Metals, 17, 45 (1965).
2. R. S. Dean. Пат. США № 3029193 от 10.IV. 1962; Chem. Abstr., 57, 1987 C (1962).
3. D. H. Baker, J. D. Ramsdell. J. Electrochem. Soc., 107, 985 (1960).
4. D. D. Blue, D. H. Baker. United National Peaceful uses of atomic energie Proc. Secand Internat. Conf. Geneva, Septem. 1958, vol. 4.
5. D. J. Hansen, W. J. West, J. G. Farmer. Пат. США № 3098021 от 15.04.60; Реф. ж. хим., 1965, реф. 2Г185 П.
6. K. P. V. Lei, T. A. Sullivan. J. Less — Common Metals, 14, 145 (1968).
7. M. B. Смирнов, Л. Е. Ивановский. Ж. физ. хим., 31, 802 (1957).
8. С. А. Щукарев, Т. А. Толмачев, В. М. Цинциус. Ж. неорг. хим., 7, 678 (1962).
9. С. А. Щукарев, И. В. Васильков, М. А. Оронская, В. М. Цинциус, Н. А. Субботина. Вестн. ЛГУ, серия физ. и хим., 19, в. 3, 125 (1961).
10. M. B. Смирнов, О. А. Рыжик. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 6, 11 (1965).

УДК 536.77:541.134
541.135.4

М. В. СМЕРНОВ, А. В. ПОКРОВСКИЙ, Н. А. ЛОГИНОВ

ЗАВИСИМОСТЬ КАЖУЩИХСЯ СТАНДАРТНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ Fe(I)/Fe И Fe(II)/Fe И ФОРМАЛЬНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО Fe(II)/Fe(I) ПОТЕНЦИАЛОВ ОТ РАДИУСА КАТИОНА СОЛИ-РАСТВОРИТЕЛЯ В СРЕДЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Приводятся уравнения зависимостей кажущихся стандартных Fe(I)/Fe, Fe(II)/Fe и формального окислительно-восстановительного Fe(II)/Fe(I) потенциалов от температуры и радиуса катиона соли-растворителя в ряду NaCl—(NaCl—KCl)—KCl—CsCl.

Хлоридные расплавы и их смеси находят широкое применение при получении, разделении и рафинировании многих редких металлов. Железо является одной из наиболее часто встречающихся примесей, от которой в ряде случаев желательно освободиться. В последнее время проявляется большой интерес и к электролитическому производству самого железа из расплавленных солевых электролитов, не содержащих водорода. Поэтому изучение электрохимического поведения железа в хлоридных расплавах представляет не только теоретический, но и большой практический интерес.

Ранее нами были измерены в зависимости от температуры и концентрации равновесные потенциалы железа в расплавленных хлоридах натрия, калия, их эквимольной смеси и цезия [1—3]. Показано, что они определенным образом меняются при замене солевой среды в ряду NaCl—(NaCl—KCl)—KCl—CsCl.

Подобное изменение было установлено Кюнлем и Безенбрухом [4], которые исследовали влияние катионов растворителя на термодинамическую активность дихлорида железа в расплавленных хлоридах щелочных и щелочноземельных металлов и показали, что с уменьшением ионного момента катиона соли-растворителя равновесные потенциалы железа смещаются в сторону более электроотрицательных значений. Однако при этом получаются нелинейные зависимости, что неудобно с практической точки зрения, так как затрудняет интерполяцию и экстраполяцию данных в случае тех солевых сред, для которых отсутствуют прямые экспериментальные измерения.

Известно, что величины ионных радиусов и особенно зарядов зависят от типа соли и характера связи (степени ковалентности), причем эффективные заряды ионов, по сравнению с ионными радиусами, могут значительно отличаться от номинальных значений [5, 6]. Именно этим можно объяснить нелинейную зависимость равновесных электродных потенциалов и связанных с ними термодинамических величин от ионного момента, который определяется отношением заряда к радиусу. Когда вместо ионных

моментов берутся их более постоянные множители — обратные величины радиусов ионов — получаются уже линейные зависимости.

Величины кажущихся стандартных электродных потенциалов Fe(I)/Fe и Fe(II)/Fe в среде расплавленных хлоридов натрия, калия, их эквимольной смеси и цезия меняются с радиусом их катионов и температурой согласно эмпирическому линейному уравнению:

$$E_{\text{Fe}^{n+}/\text{Fe}}^* = A + \frac{B}{r_{R^+}},$$

где r_{R^+} — радиус катиона щелочного металла.

Если величины радиусов выразить по Гольдшмиду, то из экспериментальных данных можно рассчитать значения постоянных A и B и тогда

$$E_{\text{Fe(I)}/\text{Fe}}^* = -1,71 + 4,98 \cdot 10^{-4}T + \frac{0,51 - 1,46 \cdot 10^{-4}T}{r_{R^+}} \pm 0,01 \text{ в}, \quad (1)$$

$$E_{\text{Fe(II)}/\text{Fe}}^* = -2,42 + 6,62 \cdot 10^{-4}T + \frac{0,77 - 2,94 \cdot 10^{-4}T}{r_{R^+}} \pm 0,01 \text{ в} \quad (2)$$

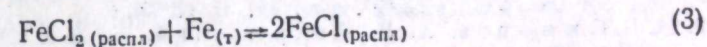
по отношению к хлорному электроду сравнения.

Зная эти функциональные зависимости, легко найти выражение для формального окислительно-восстановительного потенциала системы Fe(II)/Fe(I) по отношению к хлорному электроду сравнения:

$$E_{\text{Fe(II)}/\text{Fe(I)}}^* = -3,13 + 8,26 \cdot 10^{-4}T + \frac{1,02 - 4,42 \cdot 10^{-4}T}{r_{R^+}} \pm 0,01 \text{ в}.$$

По мере увеличения радиуса катиона щелочного металла величины окислительно-восстановительного потенциала в расплаве хлоридов этих металлов принимают более отрицательные значения. Иначе, при переходе от NaCl к CsCl восстановимость Fe²⁺ до Fe⁺ уменьшается.

Об этом же свидетельствует и уравнение зависимости кажущейся константы равновесия реакции



в ряду NaCl—(NaCl—KCl)—KCl—CsCl от обратной величины радиуса катиона соли-растворителя и температуры [7]:

$$\lg K^* = 1,653 - \frac{7163}{T} + \frac{2561}{T \cdot r_{R^+}} - \frac{1,490}{r_{R^+}}.$$

Отсутствие надежных методов отдельного определения содержания одно- и двухвалентного железа непосредственно в солевом расплаве в момент достижения равновесия затрудняет использование уравнений кажущихся стандартных электродных потенциалов для расчета равновесного потенциала металла. Поэтому и были найдены уравнения зависимости потенциала железа от температуры и общей мольно-долевой концентрации его в расплавах:

NaCl [1]

$$E_{\text{Fe}} = -2,132 + 4,14 \cdot 10^{-4}T + 1,984 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot \lg 1/2 \left(\sqrt{1 + \frac{4[\text{Fe}]}{K_1^*}} - 1 \right) \text{ в};$$

NaCl—KCl [1]

$$E_{\text{Fe}} = -2,197 + 3,98 \cdot 10^{-4}T + 1,984 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot \lg 1/2 \left(\sqrt{1 + \frac{4[\text{Fe}]}{K_2^*}} - 1 \right) \text{ в};$$

KCl [1]

$$E_{Fe} = -2,302 + 4,39 \cdot 10^{-4} T + 1,984 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot \lg 1/2 \left(\sqrt{1 + \frac{4[Fe]}{K_3^*}} - 1 \right) \text{ в};$$

CsCl [3]

$$E_{Fe} = -2,561 + 6,02 \cdot 10^{-4} T + 1,984 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot \lg 1/2 \left(\sqrt{1 + \frac{4[Fe]}{K_4^*}} - 1 \right) \text{ в},$$

где K_1^* , K_2^* , K_3^* и K_4^* — константы равновесия реакции (3) в указанных средах.

Уравнения (1) и (2) позволяют рассчитать кажущиеся стандартные электродные потенциалы железа по отношению к хлорному электроду сравнения

в расплавленном хлориде лития, эвтектической смеси $3LiCl - 2KCl$ и хлориде рубидия, для которых они не найдены экспериментально:

LiCl

$$E_{Fe(1)/Fe}^* = -1,06 + 3,1 \cdot 10^{-4} T \text{ в},$$

$$E_{Fe(II)/Fe}^* = -1,43 + 2,9 \cdot 10^{-4} T \text{ в},$$

$3LiCl - 2KCl$

$$E_{Fe(1)/Fe}^* = -1,20 + 3,5 \cdot 10^{-4} T \text{ в},$$

$$E_{Fe(II)/Fe}^* = -1,66 + 3,7 \cdot 10^{-4} T \text{ в},$$

RbCl

$$E_{Fe(1)/Fe}^* = -1,37 + 4,0 \cdot 10^{-4} T \text{ в},$$

$$E_{Fe(II)/Fe}^* = -1,90 + 4,6 \cdot 10^{-4} T \text{ в}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Смирнов, А. В. Покровский, Н. А. Логинов. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 14, 47 (1970).
2. М. В. Смирнов, А. В. Покровский, Н. А. Логинов. Там же, вып. 14, 55 (1970).
3. А. В. Покровский, М. В. Смирнов, Н. А. Логинов. Там же, вып. 15, 89 (1970).
4. H. Kühnl, G. Besenbuech. Zs. anorg. allgem. Chem., 345, N. 5—6, 294 (1966).
5. В. В. Мицкевич. Физика твердого тела, 5, 3500 (1963).
6. А. А. Левин, Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина. Успехи химии, 38, вып. 2, 193 (1969).
7. М. В. Смирнов, А. В. Покровский, Н. А. Логинов. Ж. неорг. хим., 15, вып. 11 (1970).

УДК 621.357.6

А. Н. БАРАБОШКИН

МИКРОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА НА КАТОДЕ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

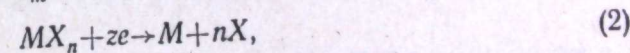
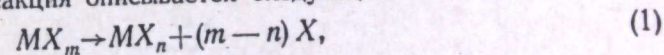
Теоретически исследовано микрораспределение тока на катоде, когда разряду ионов предшествует замедленная химическая реакция. Показано, что замедленная диссоциация комплексных ионов, как и замедленный их разряд, может значительно улучшить микрораспределение тока на катоде. Коэффициент микрораспределения зависит только от соотношения величин константы диссоциации комплекса, констант скоростей реакций диссоциации и комплексообразования, коэффициента диффузии ионов и не зависит от концентрации ионов в электролите и плотности тока.

Комплексные электролиты широко применяются в гальванотехнике, поскольку они обеспечивают получение мелкокристаллических ровных осадков и обладают хорошей рассеивающей способностью. Однако до сих пор нет единой точки зрения, чем обусловлены такие их качества. Ваграньян [1] особое значение придает отсутствию катодного пассивирования в комплексных электролитах. Лайнер и Кабанов [2,3] придерживаются мнения, что определяющим фактором является большая катодная поляризация.

В настоящей работе показано, что улучшение микрораспределения тока при осаждении из комплексных электролитов может быть вызвано как активационной поляризацией, так и замедленной диссоциацией преобладающей в электролите формы ионов на ионы, непосредственно разряжающиеся на катоде.

Как и ранее [4], рассматривается модель поверхности осадка пологого синусоидального профиля, амплитуда A и длина волны которого L , меньше эффективной толщины диффузионного слоя δ . В этих условиях распределение тока на внешней границе диффузионного слоя ($y = \delta$) можно считать равномерным.

Пусть электродная реакция описывается следующей схемой:



где MX_m — комплексный ион, преобладающий в растворе, не разряжающийся непосредственно на катоде, MX_n — диссоциированная электроактивная форма, M — металл, X — лиганд. Обе стадии электродной реакции могут быть заторможены. Считаем, что электролиз ведется при большом избытке фонового электролита, вследствие чего миграционный перенос не учитывается.

Распределение концентраций в диффузионном слое

Для решения поставленной задачи предварительно найдем стационарное распределение концентраций в диффузионном слое для катода с плоской поверхностью. Запишем дифференциальные уравнения линейной диффузии для веществ MX_m и MX_n :

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial y^2} - k_f C_m + k'_b C_n C_x^{(m-n)}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 C_n}{\partial y^2} + k_f C_m - k'_b C_n C_x^{(m-n)}, \quad (4)$$

в которых C_m , C_n , C_x и D_m , D_n — концентрации и коэффициенты диффузии веществ MX_m , MX_n и X соответственно, k_f и k'_b — константы скорости химических реакций диссоциации и комплексообразования.

Решение системы уравнений (3) — (4) ищем для стационарных условий электролиза. Кроме того ограничимся случаем, когда концентрация свободного лиганда, C_x , в электролите велика и реакцию комплексообразования можно считать реакцией псевдопервого порядка. Тогда система (3) — (4) сводится к

$$D_m \frac{d^2 C_m}{dy^2} - k_f C_m + k_b C_n = 0, \quad (5)$$

$$D_n \frac{d^2 C_n}{dy^2} + k_f C_m - k_b C_n = 0, \quad (6)$$

где $k_b = k'_b C_x^{(m-n)}$.

Граничные условия для системы (5) — (6) в соответствии со схемой (1) — (2) можно записать в виде

$$\left(\frac{dC_m}{dy}\right)_{y=0} = 0, \quad (7)$$

$$\left(\frac{dC_n}{dy}\right)_{y=0} = \frac{i}{zFD_n}, \quad (8)$$

где i — плотность тока.

Поскольку коэффициенты диффузии различных ионов отличаются не очень значительно, для простоты решения примем $D_m = D_n = D$. Следуя Деллахею [5], введем новые функции:

$$C = C_m + C_n, \quad (9)$$

имеющую смысл суммарной концентрации ионов осаждаемого металла, и

$$\psi = C_m - \frac{k_b}{k_f} C_n = C_m - \frac{C_n}{K}, \quad (10)$$

имеющую смысл превышения концентрации ионов MX_m над равновесной ($K = k_f/k_b$ — формальная константа диссоциации комплекса по реакции (1) при $C_x = \text{const}$). Тогда система (5) — (6) преобразуется в два уравнения:

$$\frac{d^2 C}{dy^2} = 0 \quad (11)$$

с граничными условиями из (7) и (8)

$$\frac{dC}{dy} = \frac{i}{zFD} \quad \text{при } y=0, \quad (12)$$

$$C = C^0 \quad \text{при } y=\delta \quad (13)$$

и

$$D \frac{d^2 \psi}{dy^2} - (k_f + k_b) \psi = 0 \quad (14)$$

с граничными условиями

$$\frac{d\psi}{dy} = -\frac{k_b}{k_f} \frac{i}{zFD} \quad \text{при } y=0, \quad (15)$$

$$\psi = 0 \quad \text{при } y=\delta. \quad (16)$$

Из (11) — (16) получаем

$$C = C^0 - \frac{i(\delta - y)}{zFD}, \quad (17)$$

$$\psi = \frac{k_b}{k_f} \frac{i}{zFD^{1/2} (k_f + k_b)^{1/2} (1 + e^{-2\delta\alpha})} \cdot [e^{-y\alpha} - e^{-2\delta\alpha} \cdot e^{y\alpha}], \quad (18)$$

где $\alpha = (k_b + k_f)^{1/2} / D^{1/2}$.

В зависимости от величины α распределение концентрации вещества MX_n в диффузионном слое различно.

При $2\delta\alpha > 1$

$$C_n = \frac{1}{1 + k_b/k_f} \left(C^0 - \frac{i(\delta - y)}{zFD} - \frac{k_b}{k_f} \frac{i \exp(-y\alpha)}{zFD^{1/2} (k_f + k_b)^{1/2}} \right); \quad (19)$$

при $2\delta\alpha < 1$

$$C_n = \frac{1}{1 + k_b/k_f} \left(C^0 - \frac{i(\delta - y)}{zFD} \right). \quad (20)$$

Микрораспределение тока на катоде

При соотношении $2\delta\alpha < 1$, отвечающем очень малой скорости диссоциации комплекса, разряжающийся на катоде ион, как видно из уравнения (20), доставляется к электроду только за счет диффузии и в диффузионном слое распределение его концентрации линейно. Этот случай не отличается от рассмотренного нами ранее [4] и микрораспределение тока аналогично таковому при осаждении из некомплексных электролитов, поэтому рассмотрим лишь микрораспределение тока при условии $2\delta\alpha > 1$.

Из соотношений, приводимых в предыдущих работах [4], легко показать, что распределение тока на электроде пологого синусоидального профиля при линейном распределении концентрации в диффузионном слое (на достаточном удалении от поверхности электрода) можно выразить уравнением

$$\frac{di}{dy_s} = \frac{2\pi}{L} \left(i_{cp} - zFD \frac{dC^s}{dy_s} \right), \quad (21)$$

в котором y_s — координаты точек на поверхности катода, C^s — концентрация диффундирующего вещества у поверхности катода.

В одной из предыдущих работ было показано, что для пологого синусоидального профиля при осаждении металла микрораспределение тока описывается выражением [4]:

$$\frac{di}{dy_s} = \frac{(2\pi/L) i}{1 + (2\pi/L) \sigma_s \beta_a}. \quad (a)$$

Отсюда

$$\frac{di}{dy_s} = \frac{2\pi}{L} \left(i - \sigma_s \beta_a \frac{di}{dy_s} \right). \quad (6)$$

Из условия эквипотенциальности поверхности металла и внешней (плоской) границы диффузионного слоя при большом избытке фонового электролита, обеспечивающего высокую электропроводность расплава,

$$\frac{d\varphi}{dy_s} = 0. \quad (в)$$

Поскольку

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_n^s - \beta_a i, \quad (г)$$

то

$$\beta_a \frac{di}{dy_s} = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{C_n^s} \cdot \frac{dC_n^s}{dy_s}. \quad (д)$$

Учитывая, что [4]

$$\sigma_a = \frac{z^2 F^2 D C_n^s}{RT}, \quad (е)$$

получаем из (б), (д), (е)

$$\frac{di}{dy_s} = \frac{2\pi}{L} \left(i_{cp} - zFD \frac{dC_n^s}{dy_s} \right).$$

Как видно из уравнения (17), суммарная концентрация с расстоянием меняется линейно, поэтому для нее можно применить уравнение (21). Требуется только определить величину $\frac{dC_n^s}{dy_s}$.

Дифференцированием (9) и (10) получаем

$$\frac{dC_n^s}{dy_s} = \frac{dC_n^s}{dy_s} \left(1 + \frac{k_b}{k_f} \right) + \frac{d\psi^s}{dy_s}. \quad (22)$$

Изменение концентрации электроактивных ионов у поверхности электрода находим из уравнения электродного потенциала

$$\varphi = \varphi^* + \frac{RT}{zF} \ln C_n^s - \beta_a i, \quad (23)$$

где $\varphi^* = \varphi^0 - \frac{nRT}{zF} \ln C_X^s = \text{const}$ в принятых нами условиях большого избытка свободного лиганда в растворе, $\beta_a \equiv \frac{d\eta_a}{di}$ — активационная поляризуемость катода. Вследствие эквипотенциальности поверхности металла

$$\frac{d\varphi}{dy_s} = 0 \quad (24)$$

и из (23) получаем

$$\frac{dC_n^s}{dy_s} = \frac{zFC_n^s \beta_a}{RT} \cdot \frac{di}{dy_s} \approx \frac{zF\beta_a C_n^s (cp)}{RT} \cdot \frac{di}{dy_s}. \quad (25)$$

Второе слагаемое уравнения (22), имеющее смысл изменения отклонения концентрации недиссоциированной формы ионов от равновесной с высотой точек микропрофиля, находим дифференцированием уравнения (18), полагая в нем $y=0$ и $\exp(-2\delta\alpha)=0$

$$\frac{d\psi^s}{dy_s} = \frac{d\psi^s}{di} \cdot \frac{di}{dy_s} = \frac{k_b}{k_f zFD^{1/2} (k_b + k_f)^{1/2}} \cdot \frac{di_s}{dy_s}. \quad (26)$$

Из уравнений (21), (22), (25) и (26) получаем

$$\frac{di}{dy_s} = \frac{2\pi i/L}{1 + \frac{2\pi}{L} \left[(1 + k_b/k_f) \beta_a \sigma_a + \frac{k_b}{k_f} \frac{D^{1/2}}{(k_b + k_f)^{1/2}} \right]}, \quad (27)$$

где $\sigma_a = \frac{z^2 F^2 D C_n^s}{RT}$, а C_n^s в свою очередь определяется из уравнения (19) при $y=0$:

$$C_n^s = \frac{1}{1 + k_b/k_f} \left[C^0 - \frac{i\delta}{zFD} - \frac{k_b i}{k_f zFD^{1/2} (k_b + k_f)^{1/2}} \right]. \quad (28)$$

Как видно из уравнения (27), улучшение микрораспределения тока при осаждении из комплексных электролитов обеспечивается не только замедленным разрядом, но и заторможенной диссоциацией преобладающих в растворе неэлектроактивных комплексных ионов. Ток распределяется тем равномернее, чем меньше константа диссоциации комплекса, K , и чем меньше α . Однако, как было показано выше, предел уменьшения величины α ограничивается условием $2\delta\alpha > 1$. Типичные значения для расплавов $\delta \approx 10^{-3}$ см, $D \approx 10^{-5}$ см²/сек. Отсюда для выполнения условия $2\delta\alpha > 1$ нужно, чтобы $\alpha > 100$ см⁻¹, а $(k_b + k_f) \gg 10^{-1}$ сек⁻¹. Верхний предел величины $k_b + k_f$ устанавливается тем, что толщина реакционного слоя [6], в котором происходит диссоциация, не может быть меньше размера комплексного иона, т. е. $\delta_p = 1/\alpha > 10^{-8}$ см. Отсюда $\alpha < 10^8$ см⁻¹, $(k_b + k_f) < 10^{11}$ сек⁻¹.
Далее, из уравнения (27) видно, что заторможенность диссоциации будет оказывать существенное влияние на микрораспределение тока, когда

$$\frac{2\pi}{L} \cdot \frac{k_b}{k_f \alpha} > 1. \quad (29)$$

В таком случае (и в отсутствие активационной поляризации) независимо от формы и размеров профиля

$$\frac{di}{dy_s} = Kai = \frac{k_b}{k_f} \sqrt{\frac{k_b + k_f}{D}} \cdot i. \quad (30)$$

При $L = 10^{-3}$ уравнение (30) хорошо применимо, когда

$$Ka < 10^3. \quad (31)$$

Даже при очень быстрых реакциях ($k_b + k_f = 10^{11}$ сек⁻¹) заметное улучшение микрораспределения тока будет, если $K < 10^{-5}$. Обращает на себя внимание факт, что слагаемое в уравнении (27), характеризующее замедленность диссоциации, не зависит ни от концентрации ионов (пока от нее не зависят постоянные D , K , k_b , k_f), ни от плотности тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Ваграмян. Электроосаждение металлов. М., Изд-во АН СССР, 1950.
2. В. И. Лайнер. Современная гальванотехника. М., «Металлургия», 1967.
3. Б. Н. Кабанов. Электрохимия металлов и адсорбция. М., «Наука», 1966.
4. А. Н. Барабошкин, М. И. Брайнини. Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 11, 13 (1968).
5. P. Delahay, T. Bergzins. J. Amer. Chem. Soc., 75, 2486 (1953).
6. П. Делаксей. Новые приборы и методы в электрохимии. М., Изд-во иностр. лит., 1957.

УДК 621.357.7

А. Н. БАРАБОШКИН

МИКРОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА ПРИ ОСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

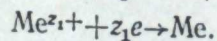
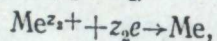
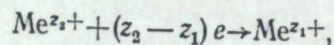
Теоретически исследовано микрораспределение тока при осаждении металлов переменной валентности.

Показано, что улучшение микрораспределения тока будет наблюдаться, если заторможен разряд до металла как низших, так и высших валентных форм ионов. При электролизе слегка неравновесного с металлом расплава при заторможенных перезаряде и разряде до металла ионов высшей валентности может происходить сглаживание поверхности растущего осадка. Даны численные оценки параметров электрохимических реакций, при которых эти эффекты становятся существенными.

Ряд характерных особенностей процессов в расплавленных солях обусловлен одновременным существованием в равновесии с металлом нескольких валентных форм его ионов. Как показано в настоящей работе, это оказывает влияние и на микрораспределение тока на катоде.

Основные закономерности микрораспределения, как и ранее [1], исследуются здесь на модели пологого синусоидального микропрофиля, амплитуда и длина волны которого меньше толщины диффузионного слоя. Поверхность металла считается энергетически однородной. Полагается также, что концентрация фонового электролита велика настолько, что можно пренебречь миграционным переносом электроактивных ионов.

Схема электродных реакций:



Считаем, что в общем случае в объеме электролита присутствуют ионы как высшей, так и низшей валентности, а на электроде одновременно могут идти все три электродные реакции, каждая из них характеризуется своим коэффициентом активационной поляризуемости (β). Схема потоков веществ через диффузионный слой и двойной слой показана на рисунке.

Кинетика электродных процессов

Из схемы, представленной на рисунке, следуют такие соотношения между потоками:

$$j_{11} + j_{21} = j_{10}, \quad (1)$$

$$j_{22} = j_{21} + j_{20}. \quad (2)$$

Далее, записываем уравнение потока зарядов:

$$z_1 F j_{11} + z_2 F j_{22} = i, \quad (3)$$

где i — плотность тока,

уравнения для потенциала катода:

$$\varphi = \varphi_{21}^0 + \frac{RT}{(z_2 - z_1)F} \ln C_2^s - \frac{RT}{(z_2 - z_1)F} \ln C_1^s - \beta_{21} (z_2 - z_1) F j_{21}, \quad (4)$$

$$\varphi = \varphi_{20}^0 + \frac{RT}{z_2 F} \ln C_2^s - \beta_{20} z_2 F j_{20}, \quad (5)$$

$$\varphi = \varphi_{10}^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln C_1^s - \beta_{10} z_1 F j_{10}, \quad (6)$$

и, наконец, выражения для потоков ионов через диффузионный слой:

$$j_{11} = D_1 \frac{C_1^0 - C_1^s}{\delta}, \quad (7)$$

$$j_{22} = D_2 \frac{C_2^0 - C_2^s}{\delta}. \quad (8)$$

Совместное решение уравнений (1) — (8) позволяет найти поляризационную характеристику катода, т. е. зависимость $\varphi - i$, и все потоки участвующих в процессе веществ. В общем случае коэффициенты поляризуемости (β) являются функциями плотностей тока.

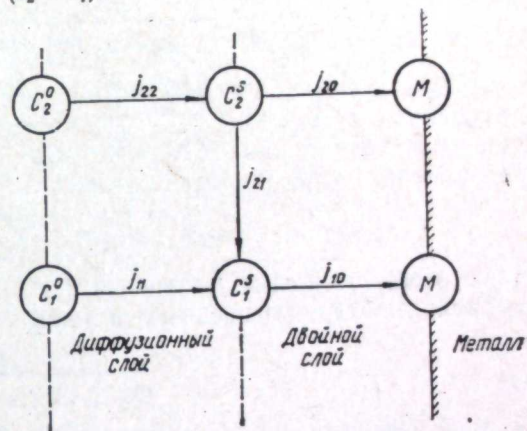


Схема потоков ионов низшей (1) и высшей (2) валентных форм к катоду.

Микрораспределение тока

При исследовании микрораспределения тока будем считать, что нами уже вычислены по уравнениям (1) — (8) средние потоки ионов низшей и высшей валентных форм. В этом разделе ставится лишь задача найти микрораспределение потока осаждаемого вещества на катоде в зависимости от величин потоков j_{11} и j_{22} .

Как видно из рис. 1, полный поток осаждаемого вещества

$$j_0 = j_{10} + j_{20}. \quad (9)$$

Следовательно, нам требуется вычислить величину

$$\frac{dj_0}{dy_s} = \frac{dj_{10}}{dy_s} + \frac{dj_{20}}{dy_s}, \quad (10)$$

где y_s — высота точек профиля поверхности катода.

Прежде всего запишем уравнения для распределения потоков веществ через диффузионный слой [2, 3]:

$$\frac{dj_{11}}{dy_s} = \frac{2\pi}{L} \left[j_{11} - D_1 \frac{\partial C_1^s}{\partial y_s} \right], \quad (11)$$

$$\frac{dj_{22}}{dy_s} = \frac{2\pi}{L} \left[j_{22} - D_2 \frac{\partial C_2^s}{\partial y_s} \right]. \quad (12)$$

Далее из условия эквипотенциальности поверхности металла и внешней границы диффузионного слоя (ее можно считать плоской, поскольку толщина

слоя предполагается много большей, чем размеры шероховатостей на поверхности катода) следует, что

$$\frac{d\varphi}{dy_s} = 0. \quad (13)$$

На основании этого из (4) — (6) получаем:

$$\frac{RT}{(z_2 - z_1) FC_2^s} \frac{dC_2^s}{dy_s} - \frac{RT}{(z_2 - z_1) FC_1^s} \frac{dC_1^s}{dy_s} - \beta_{21}(z_2 - z_1) F \frac{dj_{21}}{dy_s} = 0, \quad (14)$$

$$\frac{RT}{z_2 FC_2^s} \frac{dC_2^s}{dy_s} - \beta_{20} z_2 F \frac{dj_{20}}{dy_s} = 0, \quad (15)$$

$$\frac{RT}{z_1 FC_1^s} \frac{dC_1^s}{dy_s} - \beta_{10} z_1 F \frac{dj_{10}}{dy_s} = 0. \quad (16)$$

Кроме этого, поскольку уравнения (1) и (2) выполняются в каждой точке профиля, то будут справедливы и такие выражения

$$\frac{dj_{11}}{dy_s} + \frac{dj_{21}}{dy_s} = \frac{dj_{10}}{dy_s}, \quad (17)$$

$$\frac{dj_{22}}{dy_s} = \frac{dj_{21}}{dy_s} + \frac{dj_{20}}{dy_s}. \quad (18)$$

Из уравнений (10) — (18) получаем

$$\frac{dj_0}{dy_s} = \vartheta \cdot \frac{[1 + \vartheta D_1(A - B)] j_{22} + [1 + \vartheta D_2(Q - P)] j_{11}}{[1 + \vartheta D_1 A + \vartheta D_2 Q + \vartheta^2 D_1 D_2 (AQ - BP)]}, \quad (19)$$

где

$$\vartheta = 2\pi/L, \quad (19a)$$

$$A = \frac{aeg + cdg}{aef + bdg + cdf}, \quad (19b)$$

$$B = \frac{aeg}{aef + bdg + cdf}, \quad (19b)$$

$$P = \frac{beg}{aef + bdg + cdf}, \quad (19g)$$

$$Q = \frac{beg + cef}{aef + bdg + cdf}, \quad (19d)$$

где в свою очередь:

$$a = RT/(z_2 - z_1) FC_2^s, \quad (19e)$$

$$b = RT/(z_2 - z_1) FC_1^s, \quad (19ж)$$

$$c = \beta_{21}(z_2 - z_1) F, \quad (19з)$$

$$d = RT/z_2 FC_2^s, \quad (19и)$$

$$e = \beta_{20} z_2 F, \quad (19к)$$

$$f = RT/z_1 FC_1^s, \quad (19л)$$

$$g = \beta_{10} z_1 F. \quad (19м)$$

Анализ уравнения

Уравнение (19) полностью описывает микрораспределение потока осаждаемого вещества на катоде. Исследуем, каковы должны быть соотношения

между параметрами электролиза для того, чтобы наблюдалось сглаживание поверхности катода во время роста осадка, а также замедление развития шероховатости.

Рост осадка будет происходить только тогда, когда

$$j_0 = j_{22} + j_{11} > 0. \quad (20)$$

Для катодного процесса поток ионов высшей валентности всегда положителен, поэтому исходя из (20) при $j_{11} < 0$

$$j_{22} > |j_{11}|. \quad (21)$$

Как следует из (19б) — (19д), все сомножители в скобках в уравнении (19) также положительны и при $j_{11} > 0$ всегда $dj_0/dy_s > 0$, т. е. сглаживания не будет происходить. Напротив, если расплав несколько неравновесен и $j_{11} < 0$, то в принципе возможно сглаживание. Учитывая (21), условием для этого будет:

$$\frac{1 + \vartheta D_1(A - B)}{1 + \vartheta D_2(Q - P)} \ll 1, \quad (22)$$

что эквивалентно:

$$\left\{ \begin{array}{l} D_2(Q - P) > D_1(A - B), \\ \vartheta D_2(Q - P) > 1. \end{array} \right. \quad (22a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} D_2(Q - P) > D_1(A - B), \\ \vartheta D_2(Q - P) > 1. \end{array} \right. \quad (22b)$$

Улучшение равномерности распределения тока, т. е. уменьшение величины $d \ln j_0/dy_s$, может быть достигнуто при

$$\vartheta D_1 A > 1 \quad (23)$$

и (или)

$$\vartheta D_2 Q > 1, \quad (24)$$

особенно если условия (23) и (24) сочетаются с

$$\vartheta D_1(A - B) < 1, \quad (25)$$

$$\vartheta D_2(Q - P) < 1. \quad (26)$$

Вначале сделаем качественный анализ. Определим, каковы должны быть кинетические коэффициенты (β) для того, чтобы выполнялись условия (22а), (22б) и (23) — (26).

а. Полная обратимость всех электрохимических реакций ($\beta_{10} = \beta_{20} = \beta_{21} = 0$). Из уравнений (19а) — (19м) получаем $A = B = P = Q = 0$, откуда следует, что не соблюдаются условия ни сглаживания, ни улучшения равномерности распределения.

б. Замедлена лишь одна из электрохимических реакций ($\beta_{10} \neq 0$; $\beta_{20} = \beta_{21} = 0$ или $\beta_{20} \neq 0$; $\beta_{10} = \beta_{21} = 0$ или $\beta_{21} \neq 0$; $\beta_{10} = \beta_{20} = 0$). Получаем также $A = B = P = Q = 0$ и невозможно ни сглаживание, ни улучшение распределения тока.

в. Обратим лишь перезаряд ионов ($\beta_{21} = 0$; $\beta_{10} \neq 0$; $\beta_{20} \neq 0$). Из (19а) — (19м) находим $A = B \neq 0$; $P = Q \neq 0$, откуда следует, что возможно выполнение условий улучшения микрораспределения тока (23) — (26); сглаживания, как видно из (22б), при таких величинах коэффициентов поляризуемости происходить не будет.

г. Обратим лишь заряд ионов высшей валентной формы ($\beta_{10} = 0$; $\beta_{20} \neq 0$; $\beta_{21} \neq 0$). Из (19а) — (19м) находим $A = B = P = 0$; $Q \neq 0$, т. е. возможно как улучшение микрораспределения, так и сглаживание поверхности осадка при росте (если $j_{11} < 0$).

д. Обратим лишь заряд ионов высшей валентной формы до металла ($\beta_{20} = 0$; $\beta_{10} \neq 0$; $\beta_{21} \neq 0$). Этот случай вряд ли реален. Из (19а) — (19м) получаем $B = P = Q = 0$; $A \neq 0$. В принципе возможно лишь улучшение микрораспределения, сглаживание — невозможно.

е. Замедлены все электрохимические реакции ($\beta_{10} \neq 0$, $\beta_{20} \neq 0$, $\beta_{21} \neq 0$). В общем случае $A \neq 0$; $B \neq 0$; $P \neq 0$; $Q \neq 0$ и в принципе возможно как сглаживание, так и улучшение микрораспределения потока осаждающегося вещества.

Таким образом, улучшение микрораспределения при осаждении металлов из поливалентных электролитов возможно, лишь когда замедлены по крайней мере две электрохимические реакции.

Необходимыми условиями для получения сглаживающего эффекта являются:

$$1) j_{11} < 0, \quad (27)$$

$$2) \beta_{21} \neq 0, \beta_{20} \neq 0, \quad (28)$$

$$3) \frac{\beta_{20}}{\beta_{10}} > \frac{D_1 z_1^2 C_1^s}{D_2 z_2^2 C_2^s}, \quad (29)$$

Условие (29), как легко показать, вытекает непосредственно из неравенства (226).

Численная оценка коэффициентов поляризуемости

Условия сглаживания (27) — (29) требуют уточнения, связанного с тем, что выход по току при электролизе должен быть не слишком мал. Будем считать, что он не меньше 50% в расчете на высшую валентную форму. В таком случае $|j_{11}| < 0,5j_{22}$ и, как следует из уравнения (22), необходимо выполнение неравенства (226).

Подстановка значений Q и P в (226) из (19а) — (19м) приводит к неравенству:

$$\frac{\vartheta D_2 z_2^2 (z_2 - z_1)^2 F^2 C_2^s \beta_{20} \beta_{21}}{RT [z_2^2 \beta_{20} + z_1^2 \beta_{10} + (z_2 - z_1)^2 \beta_{21}]} > 1, \quad (30)$$

которое при $\beta_{10} < \beta_{20}$ и $\beta_{10} < \beta_{21}$ равносильно двум следующим неравенствам:

$$\vartheta \beta_{21} D_2 (z_2 - z_1)^2 F^2 C_2^s / RT > 1, \quad (31)$$

$$\vartheta \beta_{20} D_2 z_2^2 F^2 C_2^s / RT > 1. \quad (32)$$

При малых активационных перенапряжениях, характерных для расплавленных солей,

$$\beta = \frac{RT}{z F i_0}, \quad (33)$$

где i_0 — ток обмена.

При типичных для электролиза расплавов значениях входящих в неравенства (31) — (32) величин $\vartheta = 6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, $zD = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, $C_2 = 10^{-3} \text{ мол/см}^3$ они соблюдаются, если

$$i_{0(20)} < 10 \text{ а/см}^2 \text{ и } i_{0(21)} < 10 \text{ а/см}^2. \quad (34)$$

Подобным же образом можно показать, например, что для существенного улучшения микрораспределения тока на катоде при незаторможенном перезаряде необходимо, чтобы

$$i_{0(10)} < 10 \text{ а/см}^2 \text{ и } i_{0(20)} < 10 \text{ а/см}^2. \quad (35)$$

Заключение

Из приведенных выше соотношений следует, что при электролизе расплавов поливалентных металлов, в отличие от электролиза металлов, равновесных с единственной валентной формой, могут сложиться условия, когда осаждение металла идет в сглаживающем режиме.

К сожалению, в настоящее время для таких металлов (одновременно равновесных с несколькими валентными формами в расплаве) совершенно отсутствуют данные о величинах токов обмена реакций заряда и перезаряда ионов. Это не позволяет полностью обоснованно заранее подобрать составы электролита и режимы электролиза для получения гладких катодных осадков. Однако необходимость соблюдения неравенств (27) и (29) открывает

некоторые пути для таких поисков: во-первых, расплав должен быть несколько неравновесен с металлом и, во-вторых, состав электролита и суммарная концентрация ионов осаждаемого металла должны быть такими, чтобы в равновесии с металлом преобладали ионы в высшей валентной форме. Неравновесность расплава должна одновременно сочетаться с отсутствием иных примесей, восстанавливающихся на катоде, кроме избыточной доли ионов высших валентных форм осаждаемого металла. В противном случае, осаждаясь на катоде, примеси будут пассивировать его поверхность и загрязнять осадки.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Барабошкин, М. И. Браинин. Труды Ин-та электрохимии УФАИ. СССР, вып. 11, 13 (1968).
2. А. Н. Барабошкин. Электрохимия, 4 (5), 610 (1968).
3. А. Н. Барабошкин. Статья в наст. сборнике, стр. 49.

УДК 621. 357. 7

А. Н. БАРАБОШКИН

МИКРОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА ПРИ ПАССИВИРОВАНИИ ПОВЕРХНОСТИ
КАТОДА ЭЛЕКТРОАКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Теоретически исследовано микрораспределение тока при пассивировании поверхности катода адсорбированными на ней электроактивными веществами, не включающимися в катодный осадок.

Таковыми веществами могут быть как посторонние примеси, продукты восстановления которых растворимы в электролите, так и ионы высших валентных форм при стадийном электродном процессе. Установлено, что пассивирующие вещества будут оказывать сглаживающий эффект лишь тогда, когда их удаление с поверхности катода заторможено.

Известно, что при электролитическом осаждении металлов сглаживающие (выравнивающие) происходят при пассивировании поверхности растущего осадка специальными добавками.

Для того чтобы вещество могло служить выравнивающим агентом, необходимо, во-первых, чтобы оно адсорбировалось на поверхности металла и затрудняло (затормаживало) рост осадка. Чем выше поверхностная концентрация ингибитора, тем больше это торможение:

$$\frac{d\beta_m}{d\Gamma_n} \equiv k > 0. \quad (1)$$

Здесь $\beta_m \equiv d\eta_m/di$, η_m — перенапряжение выделения металла, i — катодная плотность тока, Γ_n — поверхностная концентрация примеси (все величины положительные).

Во-вторых, сглаживание будет идти только тогда, когда рост выступов заторможено сильнее, чем рост впадин. Отсюда следует условие

$$\frac{d\Gamma_n}{dy_s} > 0, \quad (2)$$

где y_s — высота точек профиля поверхности осадка. В работах ряда исследователей показано, что условие (2) обеспечивается за счет более быстрой доставки вещества (которая идет путем диффузии) из объема электролита к выступам, чем к впадинам [1]:

$$\frac{dj_n}{dy_s} > 0. \quad (3)$$

Условие (3) естественно предполагает, что примесь расходуется на поверхности осадка.

По существующим представлениям добавки или продукты их превра-

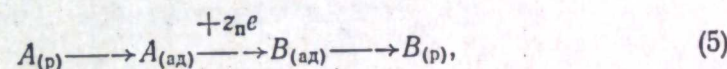
щения включаются в катодный осадок, что приводит к его загрязнению и часто к ухудшению его механических и защитных свойств [1]. Однако такой механизм расхода добавок не обязателен. Как показано ниже, условия (1)—(3) соблюдаются, например при пассивировании осадка веществами, восстанавливающимися на катоде до растворимых в электролите продуктов, удаляемых от катода по механизму диффузии. Пассиваторами, не включающимися в осадок, могут служить также ионы высшей валентной формы или комплексные ионы самого осаждаемого вещества при стадийной электродной реакции.

Пассивирование посторонним веществом

На катоде осаждается металл М:



Одновременно происходит восстановление вещества А, присутствующего в электролите. Это вещество (или продукт его восстановления, В) является пассиватором. Восстановленная форма В десорбируется с электрода и путем диффузии отводится в расплав, т. е. осаждение металла сопровождается окислительно-восстановительной реакцией:



у которой могут быть обратимы или замедлены все стадии. Как будет показано ниже, в зависимости от этого условие (2) будет либо соблюдаться, либо не соблюдаться для веществ А или В.

Распределение поверхностных концентраций примеси

Для того чтобы найти распределение концентраций адсорбированных веществ А и В по высоте микропрофиля катода, воспользуемся следующими соотношениями:

Поскольку в электрохимической стадии реакции (5) участвуют адсорбированные вещества, уравнение электродного потенциала может быть записано в следующей форме:

$$\varphi = \varphi_{A/B}^* + \frac{RT}{z_n F} \ln \frac{\Gamma_A}{\Gamma_B} - z_n F \beta_n j_n, \quad (6)$$

где Γ_A , Γ_B — поверхностные концентрации соответствующих веществ, $\beta_n \equiv d\eta_n/di_n$ — поляризуемость электрода, вызванная заторможенностью электрохимической стадии реакции (5); η_n — перенапряжение; i_n и j_n — парциальная плотность тока и поток примеси к катоду.

Так как поверхность металла эквипотенциальна, т. е. $d\varphi/dy_s = 0$, то из выражения (6) получаем:

$$\frac{1}{\Gamma_A} \cdot \frac{d\Gamma_A}{dy_s} - \frac{1}{\Gamma_B} \cdot \frac{d\Gamma_B}{dy_s} = f_n \beta_n \frac{dj_n}{dy_s}, \quad (7)$$

где $f_n = z_n^2 F^2 / RT$.

Далее принимаем, что скорость адсорбции вещества А и скорость десорбции вещества В прямо пропорциональны отклонению концентрации этих веществ в одной из граничащих фаз от равновесной концентрации с другой граничащей фазой. Так, например, считаем, что скорость адсорбции вещества А прямо пропорциональна превышению концентрации вещества А

в электролите вблизи границы с металлом над концентрацией, равновесной с поверхностно адсорбированным веществом:

$$\gamma_A j_n = C_A^s - C_A^s(\text{равн}), \quad (8)$$

где γ_A — коэффициент заторможенности адсорбции, а

$$C_A^s(\text{равн}) = \frac{\Gamma_A}{k_A}, \quad (9)$$

где k_A — коэффициент распределения вещества A между электролитом и поверхностью катода. Аналогично для десорбции вещества B :

$$\gamma_B j_n = \frac{\Gamma_B - \Gamma_B(\text{равн})}{k_B}, \quad (10)$$

где $\Gamma_B(\text{равн}) = k_B C_B^s$, (11)

k_B — коэффициент распределения вещества B .

Наконец, при условии, что профиль поверхности катода достаточно пологий, а размеры шероховатостей меньше толщины диффузионного слоя, можно микрораспределение потоков веществ A и B выразить уравнениями [2]:

$$\frac{dj_A}{dy_s} = \frac{dj_n}{dy_s} = v \left[j_n - D_A \frac{dC_A^s}{dy_s} \right], \quad (12)$$

$$-\frac{dj_B}{dy_s} = \frac{dj_n}{dy_s} = v \left[j_n + D_B \frac{dC_B^s}{dy_s} \right], \quad (13)$$

где v — коэффициент, зависящий от формы профиля,

D_A, D_B — коэффициенты диффузии,

$\frac{dC_A^s}{dy_s}$ и $\frac{dC_B^s}{dy_s}$ — изменение концентрации веществ A и B у поверхности като-

да в зависимости от высоты точек профиля.

Решая уравнения (7)–(13), найдем распределение поверхностных концентраций веществ A и B :

$$\frac{d\Gamma_A}{dy_s} = \frac{v\Gamma_A j_n (\gamma_B D_B - \gamma_A D_A + f_n \Gamma_B D_B \beta_n / k_B)}{(1 + v\gamma_A D_A) \frac{\Gamma_B D_B}{k_B} + (1 + v\gamma_B D_B) \frac{\Gamma_A D_A}{k_A} + v f_n \frac{\Gamma_A \Gamma_B D_A D_B}{k_A k_B} \beta_n}, \quad (14)$$

$$\frac{d\Gamma_B}{dy_s} = \frac{v\Gamma_B j_n (\gamma_B D_B - \gamma_A D_A - f_n \Gamma_A D_A \beta_n / k_A)}{(1 + v\gamma_A D_A) \frac{\Gamma_B D_B}{k_B} + (1 + v\gamma_B D_B) \frac{\Gamma_A D_A}{k_A} + v f_n \frac{\Gamma_A \Gamma_B D_A D_B}{k_A k_B} \beta_n}, \quad (15)$$

и распределение потока электроактивной примеси к катоду

$$\frac{dj_n}{dy_s} = \frac{v j_n [\Gamma_A D_A / k_A + \Gamma_B D_B / k_B]}{(1 + v\gamma_A D_A) \frac{\Gamma_B D_B}{k_B} + (1 + v\gamma_B D_B) \frac{\Gamma_A D_A}{k_A} + v f_n \frac{\Gamma_A \Gamma_B D_A D_B}{k_A k_B} \beta_n}. \quad (16)$$

Все величины, входящие в уравнения (14)–(16), положительны, поэтому всегда, как следует из (16), поток (а следовательно, и ток разряда) примеси к выступам больше, чем к впадинам. Распределение тока разряда примеси тем равномернее, чем более заторможены адсорбция, десорбция и

собственно разряд. Наиболее неравномерное распределение тока восстановления примеси будет при чисто диффузионной кинетике:

$$\frac{dj_n}{dy_s} = v j_n. \quad (17)$$

Знак величин $d\Gamma_A/dy_s$ и $d\Gamma_B/dy_s$, как видно из (14) и (15), определяется знаком скобок в числителе, а увеличение поверхностной концентрации с высотой точек профиля наблюдается лишь тогда, когда заторможены стадии удаления соответствующих веществ с катода. Так, $d\Gamma_A/dy_s > 0$, когда заторможены либо разряд вещества A , либо десорбция вещества B ; $d\Gamma_B/dy_s > 0$, когда замедлена десорбция вещества B .

При чисто диффузионной кинетике $d\Gamma_A/dy_s = d\Gamma_B/dy_s = 0$.

Таким образом, если электроактивное вещество или растворимый в электролите продукт его восстановления являются пассиваторами для выделения металла на катоде, то для сглаживания поверхности при росте осадка необходимо, чтобы удаление этого вещества с катода было заторможено. Только в таком случае выполняется условие (2).

Микрораспределение металла на катоде

Для микрораспределения потока металла по профилю катода также справедливо уравнение, подобное уравнениям (12) и (13),

$$\frac{dj_M}{dy_s} = v \left(j_M - D_M \frac{dC_M^s}{dy_s} \right), \quad (18)$$

где D_M — коэффициент диффузии ионов металла, C_M^s — концентрация ионов металла у поверхности электрода, v — коэффициент, зависящий от формы микропрофиля. Для синусоидального профиля $v = 2\pi/L$, где L — длина волны.

Величину dC_M^s/dy_s находим из следующих соображений.

Потенциал металлического катода равен:

$$\varphi = \varphi_M^0 + \frac{RT}{z_M F} \ln C_M^s - z_M F \beta_M j_M. \quad (19)$$

Продифференцируем это уравнение по y_s , учитывая, что поверхность металла можно считать эквипотенциальной и что j_M и β_M зависят от высоты точек микропрофиля (поскольку поляризуемость при осаждении металла определяется адсорбцией примеси на поверхности):

$$\frac{RT}{z_M F} \cdot \frac{1}{C_M^s} \cdot \frac{dC_M^s}{dy_s} - z_M F \beta_M \frac{dj_M}{dy_s} - z_M F j_M \frac{d\beta_M}{d\Gamma_n} \cdot \frac{d\Gamma_n}{dy_s} = 0. \quad (20)$$

Подставляя значение dC_M^s/dy_s из (20) в (18), получим

$$\frac{dj_M}{dy_s} = v j_M \frac{1 - \sigma_M \frac{d\beta_M}{d\Gamma_n} \cdot \frac{d\Gamma_n}{dy_s}}{1 + v \sigma_M \beta_M}, \quad (21)$$

где $\sigma_M \equiv \frac{z_M^2 F}{RT} D_M C_M^s$ — эффективная электропроводность ионов металла в электролите.

Из уравнения (21) видно, что сглаживание действительно может происходить лишь тогда, когда выполняется условие (2). Сглаживанию способ-

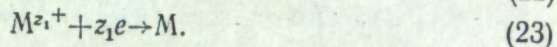
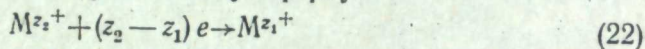
стует высокая концентрация ионов металла в электролите. Так как $C_M^s = C_M^0 (1 - i/i_{пр})$, то сглаживающий эффект исчезает при приближении плотности тока выделения металла к предельной диффузионной.

При количественных расчетах микрораспределения потока металла по поверхности величину $d\Gamma_n/dy_s$ в уравнение (21) подставляют из (14) или (15) в зависимости от того, какое вещество является пассиватором.

Полученные выше выводы останутся справедливы, если вместо замедленной адсорбции медленной стадией является предшествующая химическая реакция (например диссоциация), или вместо замедленной десорбции вещества B существует другой заторможенный механизм его удаления (например, молизация и т. п.).

Пассивирование ионами высшей валентности

В электролите присутствуют ионы двух валентных форм либо только высшей валентной формы. Восстановление высшей валентной формы до металла идет стадийно, через низшую валентную форму:



Ионы высшей валентной формы адсорбируются на катоде и затрудняют разряд ионов низшей валентной формы до металла (затрудняют диффузию ад-атомов к местам построения кристаллической решетки, либо уменьшают число таких мест и т. п.). Перезаряд высшей валентной формы до низшей в общем случае также будем считать заторможенным, а адсорбцию ионов высшей валентной формы — обратимой, т. е. $\Gamma_2 = kC_2^s$.

В соответствии со схемой электродной реакции (рис. 1) можно записать следующие уравнения:

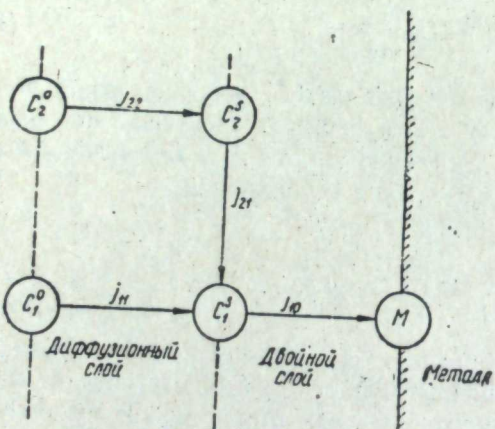


Рис. 1. Схема потоков ионов высшей (2) и низшей (1) валентности к катоду.

$$j_{21} + j_{11} = j_{10}, \quad (24)$$

$$j_{22} = j_{21}, \quad (25)$$

$$\varphi = \varphi_{1/0}^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln C_1^s - z_1 F \beta_{10} j_{10}, \quad (26)$$

$$\varphi = \varphi_{2/1}^0 + \frac{RT \ln C_2^s}{(z_2 - z_1) F} - \frac{RT}{(z_2 - z_1) F} \ln C_1^s - (z_2 - z_1) F \beta_{21} j_{21}, \quad (27)$$

где обозначения подобны обозначениям в уравнении (6), индексы «2» и «1» относятся к ионам соответственно высшей и низшей валентности.

Для металлического катода (поверхность катода эквипотенциальна) из (26) — (27) получаем:

$$\frac{RT}{z_1 F C_1^s} \frac{dC_1^s}{dy_s} - z_1 F \beta_{10} \frac{dj_{10}}{dy_s} - z_1 F j_{10} \frac{d\beta_{10}}{dC_2^s} \frac{dC_2^s}{dy_s} = 0, \quad (28)$$

$$\frac{RT}{(z_2 - z_1) F C_2^s} \frac{dC_2^s}{dy_s} - \frac{RT}{(z_2 - z_1) F C_1^s} \frac{dC_1^s}{dy_s} - (z_2 - z_1) F \beta_{21} \frac{dj_{21}}{dy_s} = 0. \quad (29)$$

Поскольку равенства (24), (25) справедливы в любой точке профиля, то

$$\frac{dj_{21}}{dy_s} + \frac{dj_{11}}{dy_s} = \frac{dj_{10}}{dy_s}, \quad (30)$$

$$\frac{dj_{22}}{dy_s} = \frac{dj_{21}}{dy_s}. \quad (31)$$

Будем рассматривать лишь осаждение на катоде, шероховатость поверхности которого много меньше толщины диффузионного слоя. В таком случае для каждого сорта диффундирующих ионов (в стационарном режиме электролиза) можно записать уравнения, аналогичные уравнению (12):

$$\frac{dj_{11}}{dy_s} = v \left(j_{11} - D_1 \frac{dC_1^s}{dy_s} \right), \quad (32)$$

$$\frac{dj_{22}}{dy_s} = v \left(j_{22} - D_2 \frac{dC_2^s}{dy_s} \right). \quad (33)$$

Решив совместно уравнения (28) — (33), найдем микрораспределение потока металла по высоте микропрофиля катода:

$$\frac{d \ln j_{10}}{dy_s} = v \frac{1 + v \sigma_{21} \beta_{21} \left[1 - \frac{\sigma_1}{D_1} \frac{d\beta_{10}}{dC_2^s} j_{22} - j_{22}/j_{10} \right] - f_1 C_2^s \frac{d\beta_{10}}{dC_2^s} j_{10}}{1 + v \sigma_{21} \beta_{21} + v \sigma_1 \beta_{10} \left[1 + v \sigma_{21} \beta_{21} + \frac{C_2^s D_2}{C_1^s D_1} \right] - f_1 C_2^s \frac{d\beta_{10}}{dC_2^s} j_{10}}. \quad (34)$$

В уравнении (34) введены следующие обозначения:

$$\sigma_{21} = \frac{(z_2 - z_1)^2 F^2}{RT} D_2 C_2^s, \quad \sigma_1 = \frac{z_1^2 F^2}{RT} D_1 C_1^s; \quad f_1 = \frac{z_1^2 F^2}{RT}.$$

В частном случае, когда перезаряд незаторможен ($\beta_{21} = 0$), получается более простое уравнение

$$\frac{d \ln j_{10}}{dy_s} = v \frac{1 - f_1 C_2^s \frac{d\beta_{10}}{dC_2^s} j_{10}}{1 + v f_1 \beta_{10} (D_1 C_1^s + D_2 C_2^s) - f_1 C_2^s \frac{d\beta_{10}}{dC_2^s} j_{10}}. \quad (35)$$

Из уравнений (34) и (35) следует, что при пассивировании ионами высшей валентности возможен сглаживающий эффект как при обратимом перезаряде, так и при заторможенном. Естественно, что в последнем случае этот эффект выражен при менее жестких условиях.

Характер изменения коэффициента микрораспределения потока осаждаемого металла ($\pi_m = d \ln j_{10}/dy_s$) с плотностью тока показан на рис. 2. Зависимости рассчитаны по уравнению (35). Было принято: $z_1 = 2$, $z_2 = 3$, $RT = 10^4$ Дж/моль, $v = 6 \cdot 10^3$ см⁻¹, $D_2 = 2 \cdot 10^{-5}$ см²·сек⁻¹, $\delta = 2 \cdot 10^{-2}$ см, $j_{10} \approx j_{22} \approx i/3F$, $C_1^s \ll C_2^s$, $\beta_{10} = C_2^s \frac{d\beta_{10}}{dC_2^s}$.

Из рис. 2. видно, что коэффициент микрораспределения очень сильно зависит от концентрации высшей валентной формы в объеме расплава и ве-

личины $d\beta_{10}/dC_2^5$. При малых концентрациях (малой величине $d\beta_{10}/dC_2^5$) сглаживания не происходит ($\pi_m > 0$) при любых плотностях тока. Увеличение концентрации приводит к появлению сглаживающего эффекта в определенном интервале плотностей тока. Существует как нижний предел плот-

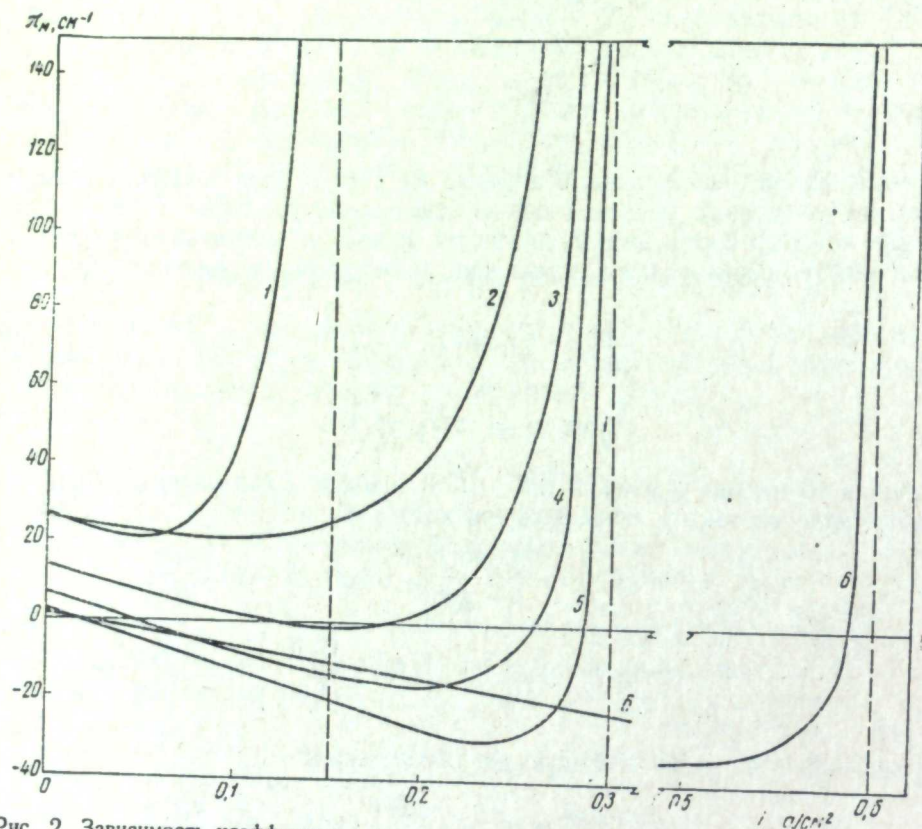


Рис. 2. Зависимость коэффициента микрораспределения от плотности тока и концентраций ионов высшей валентности:

1 — $0,5 \cdot 10^{-2}$; 2, 3, 4, 5 — $1 \cdot 10^{-2}$; 6 — $2 \cdot 10^{-2}$ моль/см³. $d\beta_{10}/dC_2^5$: 1 — 2000, 2 — 500, 3 — 1000, 4 — 2000, 5 — 5000, 6 — 2000 ом·см³·моль⁻¹.

ностей тока, ниже которого сглаживание не идет, так и верхний. Дальнейшее увеличение концентрации ионов осаждаемого металла в расплаве (при неизменной величине $d\beta_{10}/dy_s$) расширяет интервал плотностей тока, в котором идет сглаживание.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Кругликов. Итоги науки. Электрохимия 1965, М., Изд-во ВИНТИ, 1967, стр. 117.
2. А. Н. Барабошкин. Статья в наст. сборнике, стр. 49.

УДК 621.357.7

А. Н. БАРАБОШКИН, А. Ф. ШУНАЙЛОВ, З. С. МАРТЕМЬЯНОВА

ОСАЖДЕНИЕ МОЛИБДЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ ТОКОМ ПЕРЕМЕННОЙ ПОЛЯРНОСТИ

Выведены уравнения микрораспределения тока для катодного осаждения и анодного растворения металла в комплексном электролите.

Показано, что применение тока переменной полярности может дать сглаживающий эффект при электролизе комплексных растворов, когда разряд ионов до металла заторможен. Для этого необходимо в анодный период растворение вести в режиме предельного диффузионного тока доставки свободных лигандов к электроду.

Теоретические выводы проверены на примере электролиза молибдена в хлоридно-молибдатном расплаве. Показано, что в режиме предельного диффузионного тока свободных ионов кислорода происходит электрополировка поверхности молибденового анода.

Покрyтия, осажденные током переменной полярности, наиболее гладкие также тогда, когда растворение в анодный период ведется в режиме предельного тока. Это позволяет получить гладкие осадки молибдена толщиной 1 мм и выше.

Осаждение металлов из водных растворов реверсивным током нашло применение в гальванотехнике. Используя режимы с периодическим изменением направления тока, удается получить покрытия с лучшими характеристиками (меньшей пористостью, более гладкие и т. п.) и большей толщиной, чем при осаждении постоянным током. Попытки объяснить наблюдаемые изменения структуры осадка предпринимались неоднократно [1—5], однако до сих пор нет теории, которая могла бы четко предсказать параметры реверсивного тока для получения тех или иных эффектов.

В настоящей работе теоретически обоснован режим реверсивного тока, который обеспечивает получение на катоде гладких и толстых осадков при электролизе комплексных электролитов. Результаты работы экспериментально проверены при осаждении молибденовых покрытий из хлоридно-молибдатного расплава. В режиме постоянного тока из этого электролита за однократное осаждение получены покрытия толщиной не более 200 мк [6]. Дальнейший рост их прекращался из-за образования дендритов.

Теоретическая часть

Рассмотрим осаждение реверсивным током металла на катоде, поверхность которого шероховата, причем высота и длина неровностей меньше толщины диффузионного слоя ($A < L < \delta$, где A и L — амплитуда и длина волны ше-

роховатости, δ — толщина диффузионного слоя). Для получения осадка с гладкой поверхностью необходимо, чтобы

$$\Delta A = \Delta A_k + \Delta A_a \leq 0, \quad (1)$$

где ΔA_k и ΔA_a — изменение амплитуды шероховатости за катодный и анодный периоды, соответственно.

Но

$$\Delta A_k = \frac{MA}{zFd} \left(\frac{di_k}{dy_s} \right) \Delta t_k, \quad (2)$$

$$\Delta A_a = \frac{MA}{zFd} \left(\frac{di_a}{dy_s} \right) \Delta t_a, \quad (3)$$

где M — атомный вес, z — валентность ионов, d — плотность осаждаемого металла, i — плотность тока, y_s — высота точек профиля поверхности катода, Δt — продолжительность катодного или анодного периодов цикла изменения тока.

Из (1) — (3) получаем

$$\left(\frac{di_k}{dy_s} \right) \Delta t_k - \left(\frac{di_a}{dy_s} \right) \Delta t_a \leq 0. \quad (4)$$

Учитывая, что $\left(\frac{di}{dy_s} \right) \equiv \pi_m \cdot i$ [7], преобразуем уравнение (4):

$$\pi_{mk} \cdot i_k \Delta t_k - \pi_{ma} \cdot i_a \Delta t_a \leq 0. \quad (5)$$

С другой стороны, чтобы шло осаждение, необходимо

$$i_k \Delta t_k - i_a \Delta t_a > 0. \quad (6)$$

Система неравенств (5) и (6) является достаточным условием сглаживания при осаждении металла реверсивным током.

Из них следует условие:

$$\pi_{ma} > \pi_{mk}. \quad (7)$$

Осаждение металла из простых электролитов

Микрораспределение тока при осаждении металла в стационарном режиме из простых электролитов описывается уравнением [7]

$$\pi_m = v \frac{1}{1 + v\delta_m \beta_a} = v \frac{1}{1 + v \frac{z^2 F^2}{RT} DC_s \cdot \beta_{(i)}}, \quad (8)$$

где v — коэффициент, зависящий от формы профиля поверхности катода, z , D , C_s — заряд, коэффициент диффузии и концентрация у поверхности катода ионов осаждаемого металла; $\beta_{(i)} \equiv d\eta_a/di$ — поляризуемость электрода, η_a — активационное перенапряжение.

Если активационное перенапряжение невелико, то

$$\beta_a = \frac{RT}{zFi_0} = \frac{RT}{zFJ_0 C_s^a}, \quad (9)$$

где i_0 — ток обмена при данной концентрации, J_0 — стандартный ток обмена, α — коэффициент переноса.

Подставляя значение β_a из (9) в (8), получим

$$\pi_m = \frac{v}{1 + vzF \frac{D}{J_0} C_s^{(1-\alpha)}}. \quad (10)$$

При больших перенапряжениях, когда

$$\eta_a = a + \frac{RT}{\alpha zF} \ln i \quad [8],$$

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha zF} \cdot \frac{1}{i} \quad (11)$$

и

$$\pi_m = \frac{v}{1 + v \frac{DC_s zF}{\alpha i}}. \quad (12)$$

Учитывая, что $C_s = C^0 \pm \frac{i\delta}{zFD}$, где C^0 — концентрация в объеме электролита, δ — толщина диффузионного слоя, получим:

$$\pi_m = \frac{v}{1 + \frac{v\delta}{\alpha} \left(\frac{zFEC^0}{\delta} \cdot \frac{1}{i} \pm 1 \right)} = \frac{v}{1 + \frac{v\delta}{\alpha} \left(\frac{i_{np}}{i} \pm 1 \right)}, \quad (13)$$

где $i_{np} = \frac{zFDC^0}{\delta}$; в уравнении (13) минус — для катодного процесса, плюс — для анодного. Как следует из уравнений (10), (11) и (13), при чисто диффузионной кинетике электродных процессов

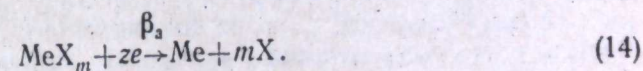
$$\pi_{mk} = \pi_{ma} = v$$

существует полная обратимость процессов развития шероховатостей при катодном осаждении и сглаживания при анодном. При $\beta_a \neq 0$ всегда $\pi_{mk} > \pi_{ma}$, т. е. условие (7) не соблюдается.

Поэтому, если нет особенностей электродных процессов (например, пассивирования), то никакой режим электролиза током переменной полярности не может дать сглаживающего эффекта в простом электролите.

Осаждение металла из комплексных электролитов

Пусть на электроде идет реакция:



Тогда потенциал катода под током равен:

$$\varphi = \varphi^* + \frac{RT}{zF} \ln C_m^s - \frac{mRT}{zF} \ln C_x^s - \beta_a i, \quad (15)$$

где C_m^s , C_x^s — концентрации у поверхности катода комплексных ионов (MeX_m) и свободных лигандов (X) соответственно.

Найдем соотношение между изменениями поверхностных концентраций и плотности тока по высоте профиля. Для этого продифференцируем уравнение (15) по y_s , учитывая, что поверхность металла можно считать эквивалентной ($d\varphi/dy_s = 0$):

$$\frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{C_m^s} \frac{dC_m^s}{dy_s} - \frac{mRT}{zF} \cdot \frac{1}{C_x^s} \frac{dC_x^s}{dy_s} - \beta_a \frac{di}{dy_s} = 0. \quad (16)$$

Из уравнения реакции (14) можно написать соотношение между потоками ионов

$$mj_m + j_x = 0, \quad (17)$$

а также между изменениями потоков по высоте профиля

$$m \frac{dj_m}{dy_s} + \frac{dj_x}{dy_s} = 0. \quad (18)$$

Как было показано ранее [9], для каждого вида диффундирующих к катоду частиц (при установившемся режиме диффузии) можно записать уравнение

$$\frac{dj_m}{dy_s} = v \left(j_m - D_m \frac{dC_m^s}{dy_s} \right); \quad (19)$$

$$\frac{dj_x}{dy_s} = v \left(j_x - D_x \frac{dC_x^s}{dy_s} \right). \quad (20)$$

Решая совместно уравнения (10) — (20) и учитывая, что $i = zFj_m$, найдем:

$$\pi_m = \frac{v}{1 + v \frac{z^2 F^2}{RT} \frac{D_x D_m C_m^s C_x^s \beta_a}{D_x C_x^s + m^2 D_m C_m^s}}. \quad (21)$$

Из уравнения (21) видно, что коэффициент микрораспределения зависит как от концентрации комплексных ионов, так и от концентрации свободных лигандов у поверхности электрода и поляризуемости электрода.

При увеличении катодной поляризации величина C_x^s растет, а C_m^s падает, при увеличении анодной — наоборот. Каким образом изменяется при этом поляризуемость электрода, зависит от механизма электродной реакции.

Если в наиболее заторможенной элементарной стадии участвует один ион свободного лиганда (а это наиболее вероятно), то β_a обратно пропорционально дробной степени концентрации C_x^s .

В таком случае второе слагаемое в знаменателе становится равным нулю, когда $C_x^s \rightarrow 0$, а это происходит при предельном диффузионном токе доставки свободных лигандов к анодно поляризуемому электроду и тогда коэффициент микрораспределения достигает своего максимального значения

$$\pi_{ма} = v.$$

Таким образом, при электролизе комплексных электролитов возможно подбором соответствующих режимов добиться соблюдения условия (7).

Для этого при катодном процессе плотности тока должны быть много меньше плотности предельного диффузионного тока разряда комплексных ионов, а при анодном — соответствовать предельному диффузионному току по свободным лигандам. Однако все это справедливо лишь при существенном активационном перенапряжении разряда — ионизации. Если оно отсутствует, то и в комплексных электролитах существует обратимость изменения микропрофиля ($\pi_{ма} = \pi_{мк}$).

Экспериментальная часть

Сопоставление выведенных в предыдущем разделе соотношений с экспериментом проводилось в двух сериях опытов: в первой исследовалась электрополировка молибдена в расплаве, во второй — электроосаждение молибдена током переменной полярности.

Электрополировка

Молибденовые образцы размером $8 \times 7 \times 5$ мм, $S = 2,5$ см² готовили из штабика металла марки «х.ч.» На плоские поверхности образца наносили путем выдавливания с помощью матриц из закаленной стали микропро-

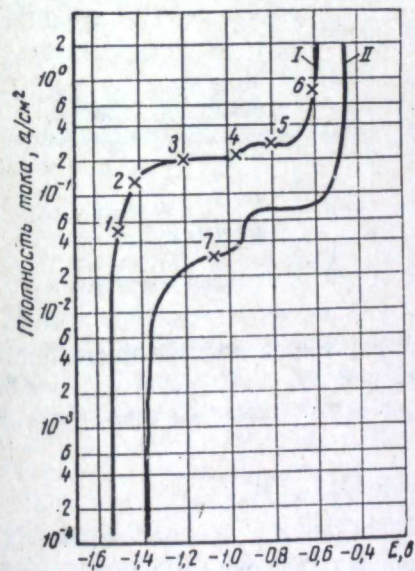


Рис. 1. Кривые анодной поляризации молибдена [10] в расплаве I — CaCl₂+11,5 вес.% CaMoO₄+5 вес.% CaO; II — CaCl₂+11,5 вес.% CaMoO₄+0,5 вес.% CaO.

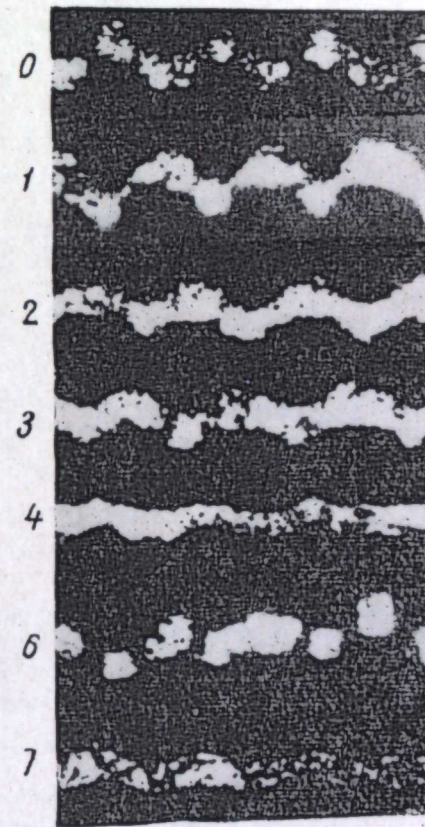


Рис. 2. Микропрофиль поверхности молибденовых образцов. 0 — до полировки, 1, 2, 3, 4, 6, 7 — после полировки при соответствующих режимах растворения (табл. 1)

филь формы, близкой к синусоидальной, с амплитудой 10—15 мк и длиной волны 100 мк. Такие размеры и соотношения элементов профиля отвечают принятому при выводе уравнений условию $A < L < \delta$, поскольку для подобных расплавов в условиях естественной конвекции $\delta \approx (2+5) \cdot 10^{-3}$ см. Анодное растворение наблюдали в электролите состава CaCl₂ 83,5 вес.%, CaMoO₄ 11,5 вес.%, CaO 5 вес.% при температуре 900° С. Анодные процессы в этом расплаве были изучены ранее [10]. На рис. 1 приведены анодные кривые. Крестиками на них обозначены режимы, при которых изучалась электрополировка. Растворение проводилось в режимах

1 и 6 — при гальваностатических условиях, в режимах 2, 3, 4, 5 и 7 — при постоянном напряжении на ванне. Потенциал электрода контролировали с помощью осциллографа С-1-18. Время растворения подбирали так, чтобы количество электричества составляло $0,061 \text{ а} \cdot \text{ч}/\text{см}^2$, при этом растворялся слой молибдена 10 мк .

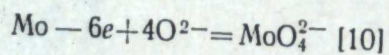
Результаты опытов приведены в табл. 1 и на рис. 2. Как видно, наилучшее сглаживание поверхности происходит при режимах, которым соответствуют точки 4 и 5 поляризационной кривой, однако, при условиях точки 5 на электроде образуется пленка окислов молибдена, мешающая нормальному ходу процесса.

Таблица 1

Результаты опытов по электрополировке молибдена

№ точки на кривой	Режим растворения		Амплитуда шероховатости, мк		$(\frac{A_0}{A})_{\text{ср}}$	$\pi_{\text{мэ}}$	Примечание
	Анодная поляризация, в	Плотность тока, $\text{а}/\text{см}^2$	начальная, A_0	конечная, A			
1	0,015—0,020	0,05	14 11	13 13	1	0	Поверхность блестящая, но шероховатая
2	0,11—0,12	0,14	12 10	11 9	1,10	90	
3	0,3	0,2	13 11	10 8	1,34	290	Блестящая гладкая поверхность. Кромка электрода закруглена
4	0,5	0,25	11 8	7 5	1,48	390	
5	0,7	0,3	13	9	1,44	370	На поверхности черная пленка
6	0,9	0,8	15	13	1,15	140	
7	0,3	0,03	13	7	1,85	630	Гладкая поверхность

Хорошее сглаживание при анодном растворении в режиме предельного тока получается и в электролите состава CaCl_2 88 вес.%, CaMoO_4 11,5 вес.%, CaO 0,5 вес.%. Эти результаты хорошо согласуются с высказанным в предыдущем разделе. На аноде идет реакция



и вследствие обеднения прианодного слоя свободными ионами кислорода, т. е. $C_x^s = C_{\text{O}_2}^s \rightarrow 0$, резко изменяется потенциал (см. рис. 1, точки 3, 4, 7). В этих точках как раз и происходит наилучшее сглаживание.

Наблюдаемое изменение $\pi_{\text{мэ}}$ (см. табл. 1) с потенциалом электрода свидетельствует о заметной необратимости электродного процесса ($\beta_a = 0$). Приведенные в таблице экспериментальные значения коэффициента микрораспределения рассчитаны следующим образом.

Из уравнения (2) следует:

$$d \ln A = \frac{M}{zFd} \pi_m i dt, \quad (22)$$

$$\frac{M}{zFd} i dt = dl, \quad (23)$$

где dl — среднее приращение толщины слоя осадка. Учитывая это, получаем

$$d \ln A = \pi_m dl, \quad (24)$$

или в интегральной форме

$$\pi_{\text{мэ}} = \frac{2,3 \lg (A_0/A)}{\Delta l}. \quad (25)$$

С другой стороны, коэффициент микрораспределения может быть вычислен из уравнения (21). В области предельного диффузионного тока по ионам кислорода

$$\pi_{\text{мт}} = v. \quad (26)$$

Для синусоидального профиля $v = \frac{2\pi}{L}$ [7], откуда

$$\pi_{\text{мт}} = \frac{2\pi}{L}. \quad (27)$$

В нашем случае $L = 10^{-2} \text{ см}$ и, следовательно,

$$\pi_{\text{мт}} = 628 \text{ см}^{-1}.$$

Как видно из табл. 1, эта величина хорошо согласуется с максимальным значением $\pi_{\text{мэ}}$.

Электроосаждение током переменной полярности

Была проведена серия опытов по осаждению молибдена током переменной полярности из расплава того же состава, что и при электрополировке. Температура 900°C . Электролиз проводили в атмосфере воздуха. В качестве катодов использовали молибденовые цилиндрики диаметром $0,5 \text{ см}$ ($S = 5 \text{ см}^2$), в качестве анодов — молибденовые штабики. Плотность тока во время катодного периода была во всех опытах одна и та же; $0,1 \text{ а}/\text{см}^2$, продолжительность катодного периода — 20 мин . Как показали предварительно проведенные опыты, амплитуда шероховатости покрытия, осажденного на катоде за это время, составляла $3-5 \text{ мк}$. Одинаково было суммарное количество электричества за все катодные периоды ($q = 0,4 \text{ а} \cdot \text{ч}$) и за все анодные периоды ($q = 0,1 \text{ а} \cdot \text{ч}$).

Режим анодного растворения для различных опытов соответствовал отмеченным на рис. 1 точкам на поляризационной кривой (см. табл. 2).

Для сравнения были проведены опыты по осаждению постоянным током при $q = 0,3 \text{ а} \cdot \text{ч}$ при плотности тока $0,1 \text{ а}/\text{см}^2$ и плотности тока, отвечающей общей продолжительности электролиза реверсивным током в режиме, при котором идет наилучшая полировка во время анодного периода (точка 4).

Продолжительность цикла реверсивного тока обеспечивала стационарность анодного растворения. Для этой же цели между катодным и анодным периодом делалась небольшая пауза. Замечено, что сглаживание значи-

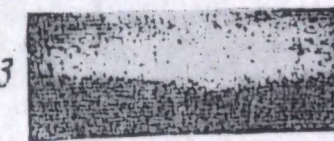
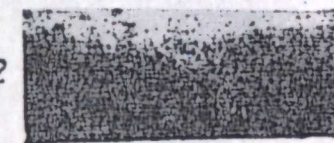
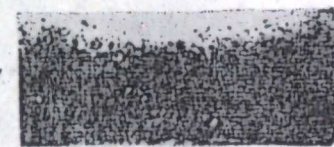
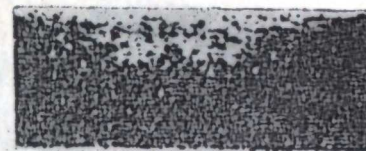


Рис. 3. Осадки молибдена, полученные в различных режимах тока: 0 — постоянный ток; 1, 2, 3 — реверсивный ток при соответствующих режимах анодного растворения (табл. 2).

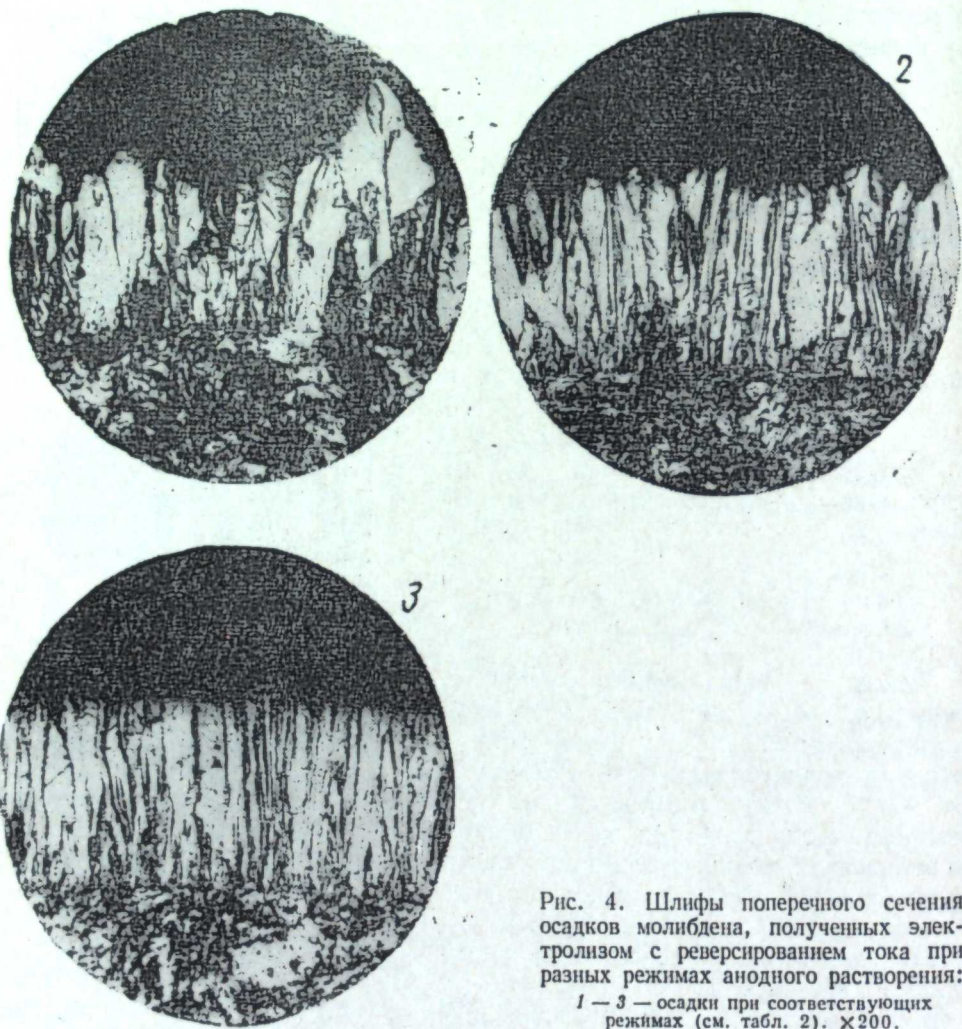


Рис. 4. Шлифы поперечного сечения осадков молибдена, полученных электролизом с реверсированием тока при разных режимах анодного растворения:
 1 — 3 — осадки при соответствующих режимах (см. табл. 2). $\times 200$.



Рис. 5. Осадок молибдена на графитовой подкладке, полученный при длительном электролизе током переменной полярности.
 $\times 100$.

Таблица 2

Результаты опытов по осаждению молибдена

Режим анодного растворения				Характеристика полученного осадка					Примечание	
№ точки на кривой	Анодная поляризация, ϵ	Плотность тока, a/cm^2	Длительность периодов, мин		Амплитуда шероховатости, мк		Толщина слоя, мк	Микрошероховатость, kg/mm^2		
			анодного	катодного	средняя	максимальная				
Ток переменной поляризации										
1	0,02	0,05	10	20	14	25	105	203	На поверхности осадка много дендритов и наростов Поверхность гладкая Дендритов нет Осадки покрыты черной пленкой окислов	
2	0,14	0,14	3,75	20	5—6	17	84	203		
3	0,3	0,2	2,5	20	6	6	126	212		
4	0,5	0,25	2	20	2—3	3	80	203		
5	0,7	0,3	1,66	20	—	—	—	—		
6	0,9	0,8	0,6	20	10	70	—	—		
Постоянный ток, $i=0,1 a/cm^2$										
						28	102	126	212	Очень шероховатый осадок, большое количество дендритов
Постоянный ток, $i=0,067 a/cm^2$										
						5	91	180	216	Осадок шероховатый

тельно ухудшается, когда анодный процесс идет в нестационарном режиме. Это хорошо объясняется теорией микрораспределения тока. Ухудшение сглаживания вызывается тем, что эффективный диффузионный слой в нестационарных процессах мал и сравним с амплитудой шероховатости.

Как видно из табл. 2, фотографий поверхности (рис. 3) и шлифов поперечных сечений (рис. 4), осадки, полученные в режиме, когда анодное растворение ведется при предельном токе доставки ионов кислорода к электроду (3,4), обладают очень малой относительной шероховатостью. Дендриты на их поверхности отсутствуют. Это позволяет получать толстые осадки молибдена. На рис. 5 представлен шлиф поперечного сечения осадка молибдена толщиной 0,9 мм. Средняя шероховатость поверхности его составляет 100 мк. Осадок получен в следующем режиме:

катодный период — $i=0,10 a/cm^2$, $\tau=10$ мин;
анодный период — $i=0,25 a/cm^2$, $\tau=1$ мин.

Режим растворения соответствовал отмеченному точкой 3 на поляризационной кривой (см. рис. 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Т. Бахвалов. Новая технология электроосаждения металлов. М., «Металлургия», 1966.
2. В. И. Лайнер. Современная гальванотехника. М., «Металлургия», 1967.
3. Н. Т. Кудрявцев, Р. Ю. Бек, М. Р. Тарасевич. Труды Моск. хим.-технол. ин-та имени Д. И. Менделеева, вып. 32, 79 (1961).

4. Н. Т. Кудрявцев, Р. Ю. Бек. Ж. прикл. химии, 34, 2020 (1961).
5. Н. Т. Кудрявцев, Р. Ю. Бек, М. А. Гуревич. Ж. прикл. химии, 35, 553 (1962).
6. А. Н. Барабошкин, А. Ф. Шунайлов, В. А. Мартынов, З. С. Мартемьянова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 15, 51 (1970).
7. А. Н. Барабошкин, М. И. Брайнин. Там же, вып. 11, 14, 17 (1968).
8. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
9. А. Н. Барабошкин. Электрохимия, 4, 610 (1968).
10. А. Ф. Шунайлов, А. Н. Барабошкин, В. А. Мартынов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 13, 40 (1969).

УДК 620.193.43

М. В. СМЕРНОВ, Н. А. КРАСИЛЬНИКОВА, И. Н. ОЗЕРЯНАЯ

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖЕЛЕЗА С ЧИСТЫМИ ХЛОРИДАМИ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И С РАСТВОРАМИ В НИХ
ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА**

Изучено поведение железа в расплавах чистых хлоридов щелочных металлов и растворах в них хлористого водорода.

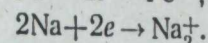
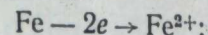
Показано, что кинетика электродных процессов в этих условиях определяется скоростью диффузии окислителя к поверхности электрода и ионов железа в объем электролита. Установлено, что введение хлористого водорода в расплав хлоридов щелочных металлов значительно увеличивает скорость саморастворения железа, причем тем сильнее, чем больше радиус катиона щелочного металла соли-растворителя.

Систематическое изучение процессов взаимодействия металлов с расплавленными солями диктуется развитием металлургической и ядерной промышленности, а в последнее время использованием расплавов в качестве электролитов высокотемпературных топливных элементов. Процессы, протекающие на границе металл — расплавленная соль, представляют большой не только практический, но и теоретический интерес. Железо является основной составной частью многих конструкционных сплавов, поэтому важно было исследовать поведение чистого электролитического железа в хлоридах щелочных металлов. Катионы щелочных металлов в расплавленных чистых хлоридах выступают в качестве окислителей, сами восстанавливаясь до субионов [1—3]. Так как железо является достаточно электроположительным металлом, термодинамическая вероятность этого процесса мала.

В. П. Кочергин [4—8] показал, что поведение железа в хлоридных расплавах зависит от присутствия ионов водорода и тем больше, чем сильнее соли подвержены гидролизу, в результате которого образуется хлористый водород. Последний часто используется в промышленности для очистки расплавленных хлоридов. Поэтому важно установить влияние концентрации водородных ионов на кинетику процессов, протекающих на границе железо — раствор хлористого водорода в хлоридном расплаве.

Нами изучено поведение чистого электролитического железа. Исследуемые образцы, отполированные до зеркального блеска, выдерживали в хлоридах натрия, калия и цезия. Из солей тщательно удаляли следы кислорода и влаги воздуха. Все измерения проводили под атмосферой аргона высокой чистоты. Скорость процесса окисления металла под воздействием катионов щелочных металлов или водорода определяли прямыми методами: по убыли в весе и по анализу солевого плава на содержание железа. Результаты опытов с указанием солевого состава, температуры и времени выдержки образца металла представлены в табл. 1.

В атмосфере аргона в качестве окислителей железа могут выступать лишь катионы щелочных металлов:



При введении в расплав хлористого водорода скорость растворения металла значительно возрастает.

Процесс растворения металлов, в частности железа, в ионных жидкостях, которыми являются расплавы хлоридов щелочных металлов, имеет электрохимическую природу, поэтому к его характеристике можно подойти, измеряя потенциалы металлов в стационарных условиях. На рис. 1 представлено графическое изменение стационарного потенциала железа в чистых расплавах NaCl, KCl, CsCl и в насыщенных хлористым водородом. При соответствующих температурах стационарные потенциалы железа относительно хлорного электрода сравнения в расплаве NaCl, насыщенном хлористым водородом, оказались на 50 мВ, в KCl на 100 мВ и в CsCl на 200 мВ положительнее, чем в атмосфере аргона. Наибольшее смещение стационарного потенциала в расплавленном CsCl в сторону более электроположительных значений можно связать с наибольшей растворимостью в нем хлористого водорода.

Электрохимический процесс окисления железа контролируется только диффузией, а не перенапряжением, как это часто бывает при низких тем-

Таблица 1

Скорости растворения железа в хлоридах щелочных металлов при разных атмосферах

Расплав	t, °C	Скорость растворения, $\frac{g}{cm^2 \cdot ч} \cdot 10^4$	
		в атмосфере HCl	в атмосфере аргона
NaCl	850	19,2	1,07
	900	20,7	1,24
	950	47,0	1,83
KCl	800	30,9	1,51
	850	35,0	1,92
	900	41,2	3,71
CsCl	800	56,1	2,61
	850	66,3	3,36
	900	76,4	5,72

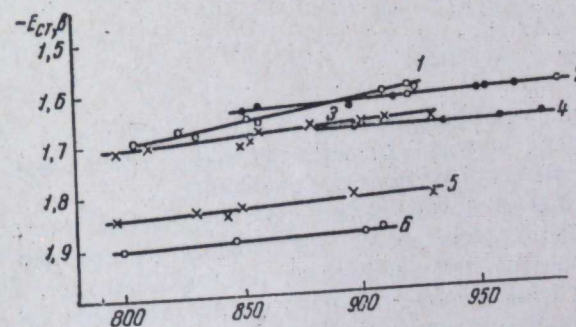


Рис. 1. Зависимость стационарных потенциалов железа в расплавленных хлоридах натрия, калия и цезия, насыщенных хлористым водородом и под атмосферой аргона, от температуры. 1 — CsCl+HCl, 2 — NaCl+HCl, 3 — KCl+HCl, 4 — NaCl, 5 — KCl, 6 — CsCl.

пературах в водных растворах. Поэтому в стационарных условиях ток, переносимый ионами железа от поверхности металла в объем электролита, определяется выражением

$$\ln i = \frac{2F}{RT} (E_{\text{стац}} - E_{\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}}^0) - \ln \frac{M\delta}{2FdD_{\text{Fe}^{2+}}}, \quad (1)$$

где M — молекулярный вес; δ — толщина диффузионного слоя, см; $D_{\text{Fe}^{2+}}$ — коэффициент диффузии ионов металла в расплаве; d — плотность соли, г/см³; $E_{\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}}^0$ — стандартные электродные потенциалы железа.

В литературе отсутствуют данные по коэффициентам диффузии. Поэтому мы вынуждены были ограничиться оценочным расчетом по эмпирическому уравнению [9], которое наиболее хорошо оправдывается для двухзарядных катионов. В табл. 2 приведены значения скорости окисления железа, вычисленные по уравнению (1) из стационарных потенциалов и определенные прямым весовым методом.

Учитывая возможность ошибок в аналитическом и весовом определении малых количеств железа, особенно в расплавленном NaCl, а также некото-

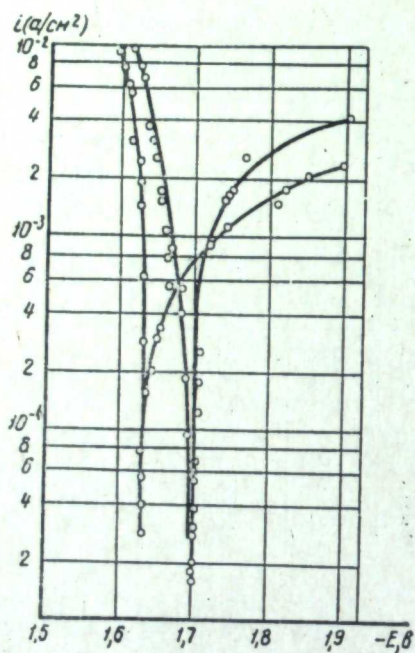


Рис. 2. Кривые анодной и катодной поляризации железа в расплаве NaCl при температуре 850° С.

Слева — NaCl; справа — NaCl+HCl.

рые допущения при вычислении скорости из стационарных потенциалов, можно констатировать вполне удовлетворительное совпадение рассчитанных и измеренных значений по порядку величины.

Электрохимическая природа взаимодействия металлического железа с соевым расплавом подтверждается при наблюдении катодной и анодной поляризации металла при низких плотностях тока. На рис. 2 в качестве иллюстрации приведены результаты опытов по поляризации железного электрода в чистом расплавленном NaCl и насыщенном хлористым водородом при $t=850^\circ\text{C}$. Стационарный потенциал электрода не меняется до $i=0,0004\text{ а/см}^2$ в чистом NaCl и до $i=0,001\text{ а/см}^2$ в насыщенном хлористым водородом. Когда ток электролиза выше, чем ток саморастворения металла, электрод начинает поляризоваться. Продолжив линейные участки катодной и анодной ветвей поляризационной кривой до пересечения, можно оценить величину тока саморастворения. Она равна в чистом хлориде натрия 0,0004, а в присутствии HCl 0,00105 а/см². Прямые измерения в насыщенном хлористым водородом расплаве дают 0,0011, а рассчитанные из стационарных потенциалов 0,00101 а/см². Под аргоном в том же расплаве вели-

чина тока саморастворения железа равна 0,00011 а/см², а рассчитанная из стационарного потенциала 0,0004 а/см². Определенная нами скорость саморастворения железа в NaCl при $t=850^\circ\text{C}$ вполне удовлетворительно согласуется с данными Н. Д. Томашова [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Смирнов, В. П. Володин, И. Н. Озеряная. Докл. АН СССР, 155, № 2, 418 (1964).
2. В. П. Володин, М. В. Смирнов, И. Н. Озеряная. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 7, 83 (1965).
3. В. П. Володин, М. В. Смирнов, И. П. Озеряная. Защита металлов, 3, № 2, 193 (1967).
4. В. П. Кочергин, Н. Е. Богатырева. Науч. докл. высшей школы, 1, 206 (1959).
5. В. П. Кочергин, А. В. Кабиров. Ж. прикл. химии, 27, 945 (1954).
6. В. П. Кочергин, М. С. Гарпиненко. Там же, 28, 566 (1956).
7. В. П. Кочергин, О. Г. Потапова. Изв. высш. учеб. завед., Химия и хим. технол., 2, 3, 406 (1959).
8. В. П. Кочергин, Н. Н. Попова. Изв. высш. учеб. завед., Химия и хим. технол., 4, 3, 397 (1961).
9. А. Н. Барабошкин, М. В. Смирнов, Н. А. Салтыкова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 2, 53 (1961).
10. Н. Д. Томашов, Н. И. Тугаринов. Коррозия и защита сталей. М., Машгиз, 1959, стр. 89.

Таблица 2

Скорость окисления железа в чистых хлоридах щелочных металлов

Расплав	$t, ^\circ\text{C}$	Скорость окисления железа $i \cdot 10^4, \text{ а/см}^2$	
		вычисленная	измеренная
NaCl	850	4,46	1,04
	900	5,98	1,94
	950	8,24	1,76
KCl	800	1,03	1,45
	850	2,34	1,85
	900	3,98	3,56
CsCl	800	3,09	2,55
	850	5,24	3,24
	900	8,51	5,54

УДК 541.122—143

М. В. СМЕРНОВ, И. Я. ЛЮБИМЦЕВА

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ РАСПЛАВЛЕННОГО КАРБОНАТА ЛИТИЯ

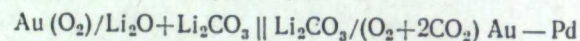
Измерена константа равновесия реакции диссоциации расплавленного карбоната лития в температурном интервале 750—880° С. Найдена зависимость кажущейся константы равновесия от температуры

$$\lg K^* = 5,92 - \frac{10040}{T} \pm 0,09$$

и рассчитано изменение свободной энергии Гиббса

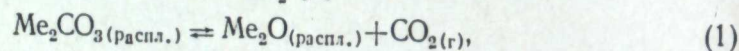
$$\Delta G^* = 45900 - 27 T \text{ кал/моль.}$$

Измерена зависимость э. д. с. цепи



от концентрации окиси лития. Установлено, что в температурном интервале 750—850° С растворимость окиси лития в расплавленном углекислом литии составляет около 25 мол. %.

Карбонаты щелочных металлов при нагревании разлагаются с образованием окисла щелочного металла и CO_2 [1]

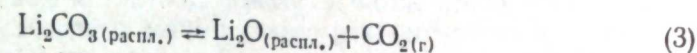


поэтому для работы с ними при высоких температурах важно знать константу равновесия реакции (1), определяемую выражением

$$K = \frac{a_{\text{Me}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{Me}_2\text{CO}_3}} \quad (2)$$

Термическое поведение расплавленного карбоната лития ранее изучали Джонстон [2], Крегер и Фингас [3], Джанц и Лоренц [4]. Джанц и Лоренц [4] отмечают значительную диссоциацию карбоната лития выше точки плавления. Несоответствие своих результатов с результатами предыдущих исследований они объясняют тем, что вследствие применяемой методики подготовки образцов для измерений в них могла накапливаться окись лития. Крегер и Фингас [3], также отмечая влияние Li_2O на давление диссоциации, показали, что оно зависит от начального количества вещества и от соотношения Li_2O и Li_2CO_3 в расплаве. Давление CO_2 падает по мере накопления окиси лития до 20 вес. %. Возможно, что насыщение происходит при большем содержании Li_2O и что тогда в некотором интервале концентраций давление диссоциации не будет зависеть от повышения содержания Li_2O . Однако, указывая на влияние окиси лития на давление диссоциации, сами авторы [3,4] в своих работах дают только зависимость давления CO_2 от температуры.

В связи с этим нами была предпринята попытка изучения константы равновесия реакции



и определения активности окиси лития в расплаве.

Методика эксперимента

Метод определения константы равновесия состоял в следующем: соль Li_2CO_3 выдерживали в золотых тиглях при заданном давлении CO_2 до установления равновесия (3), после чего ячейку охлаждали и определяли со-

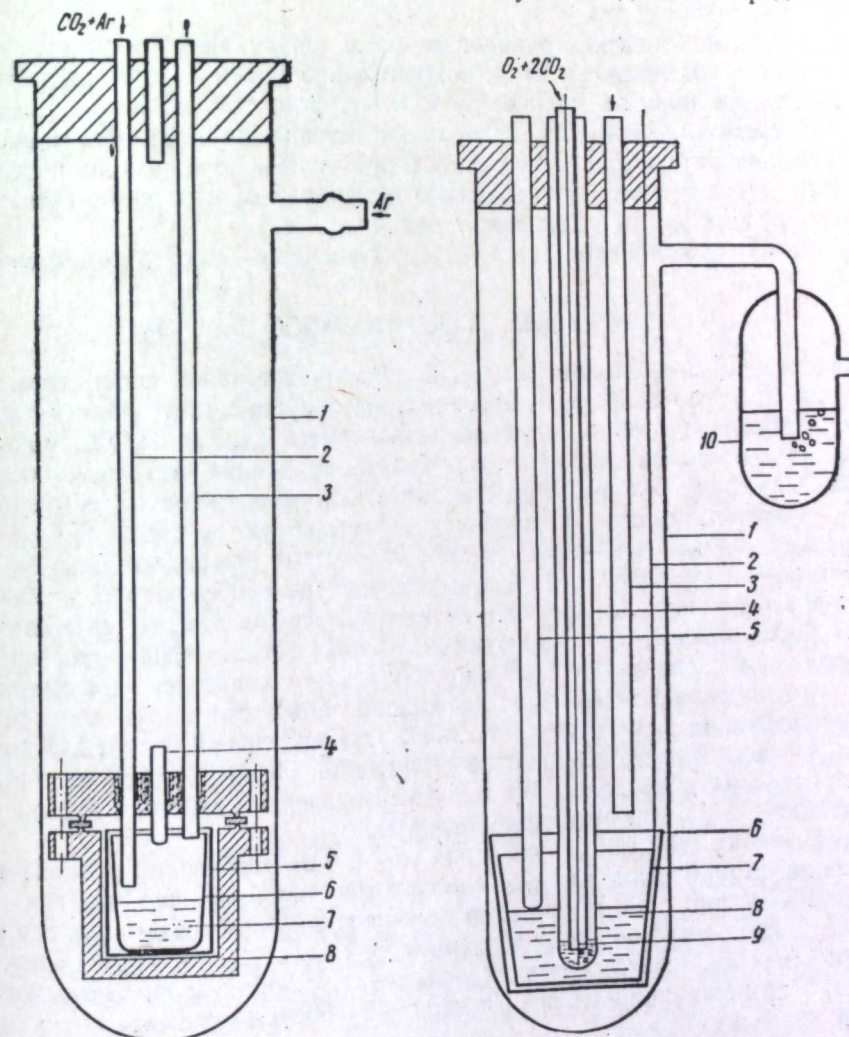


Рис. 1. Ячейка для измерений константы равновесия реакции.

1 — кварцевая пробирка; 2, 3 — медные трубки для продувки газа; 4 — платиновый чехол для термопары; 5 — алундовый тигель; 6 — золотой тигель; 7 — расплав; 8 — бомба из нержавеющей стали.

Рис. 2. Ячейка для измерений э. д. с.

1 — кварцевая пробирка; 2 — Au — Pd-токоподвод; 3 — трубка для продувки кислорода; 4 — чехол электрода сравнения; 5 — чехол термопары; 6 — алундовый тигель; 7 — золотой тигель; 8 — расплав; 9 — Au — Pd-провод; 10 — барботёр с H_2SO_4 .

держание окиси лития в образце. Ячейка схематически представлена на рис. 1. Смесь аргона и углекислого газа с определенным давлением CO_2 готовили заранее в баллоне и в течение опыта пропускали над расплавом со скоростью около 100 мл/мин. Газ перед подачей в ячейку пропускать через

нагретую медную стружку для удаления следов O_2 и сушили пропуская через H_2SO_4 и колонки с P_2O_5 . Чтобы избежать поглощения CO_2 расплавом смеси окиси лития и углекислого лития при охлаждении, объем свободного пространства над расплавом был ограничен. По окончании опыта доступ газа в ячейку и выход его перекрывали и ячейку охлаждали на воздухе. Таким образом, равновесие (3) за счет поглощения CO_2 могло сдвинуться очень незначительно.

Ячейку нагревали в печи, температуру которой поддерживали постоянной в пределах $\pm 2^\circ$. Температуру измеряли платина-платинородиевой термопарой. Для работы использовали Li_2CO_3 «особой чистоты» и «х.ч.», который предварительно сушили под вакуумом в течение 6—8 ч при температуре 100—300°C.

Поскольку нет надежного анализа смеси окиси лития и углекислого лития с малым содержанием Li_2O , концентрацию окиси лития в застывшем расплаве определяли по количеству CO_2 , обратно поглощенного смесью. Для этого смесь Li_2O и Li_2CO_3 после опыта взвешивали и затем выдерживали при температуре 750°C под атмосферой углекислого газа до постоянного веса. Предварительными опытами установлено, что по поглощению CO_2 можно определить содержание окиси лития.

Активность окиси лития в исследуемом расплаве определяли, измеряя э. д. с. цепи



Устройство ячейки показано на рис. 2. Она представляла собой герметически закрываемую кварцевую пробирку. Исследуемым кислородным электродом служил золотой тигель с расплавом смеси Li_2O и Li_2CO_3 , находящийся под атмосферой кислорода. Электродом сравнения был также кислородный электрод, который представлял собой погруженную в расплав Li_2CO_3 золото-палладиевую проволоку, омываемую смесью $2CO_2 + O_2$. Диафрагмой служил алундовый чехол. Этот чехол предварительно 2—3 ч выдерживали в расплаве Li_2CO_3 при температуре 850°C для того, чтобы он пропитался расплавом. Смесь окиси лития и углекислого лития готовили заранее. Li_2CO_3 марки «х.ч.», просушенный, как указано выше, сплавляли в золотом тигле на воздухе с Li_2O марки «ч.», затем выливали в платиновую чашку и охлаждали в эксикаторе. Застывший плав растирали в сухом шкафу, перемешивали и загружали в ячейку. При содержании Li_2O более 30 мол. % смеси предварительно не сплавляли. Газовую смесь $O_2 + 2CO_2$ готовили заранее в баллоне. Перед подачей в ячейку газы пропускали через склянки с P_2O_5 для удаления следов воды.

Через ячейку пропускали кислород 1,5—2 ч до нагревания и затем при нагревании до плавления смеси, после чего ток газа прекращали. Электрод сравнения омывали газовой смесью в течение всего опыта. Температуру измеряли платина-платинородиевой термопарой, а э. д. с. — высокоомным потенциометром. За достоверные значения э. д. с. принимали такие, которые при постоянной температуре в течение 45—60 мин оставались неизменными в пределах ± 5 мв.

Результаты

Э. д. с. исследуемой цепи равна

$$e = \frac{RT}{2F} \left(\ln \frac{(P'_{O_2})^{1/2}}{a_{O^{2-}}} - \ln \frac{(P''_{O_2})^{1/2}}{a_{O^{2-}}} \right),$$

где P'_{O_2} , P''_{O_2} , $a_{O^{2-}}$ и $a_{O^{2-}}$ — давление кислорода и активности ионов кис-

лорода в электроде сравнения и исследуемом электролите. Поскольку в условиях наших опытов P'_{O_2} , P''_{O_2} и $a_{O^{2-}}$ были постоянными, то

$$e = \text{const} + \frac{RT}{2F} \ln a_{O^{2-}},$$

где $a_{O^{2-}}$ — активность ионов O^{2-} в исследуемом расплаве. Следовательно, изменения э. д. с. связаны с изменением активности O^{2-} в нем. На рис. 3 представлены (сверху вниз) изотермы э. д. с. для 750, 800 и 850°. Из-за

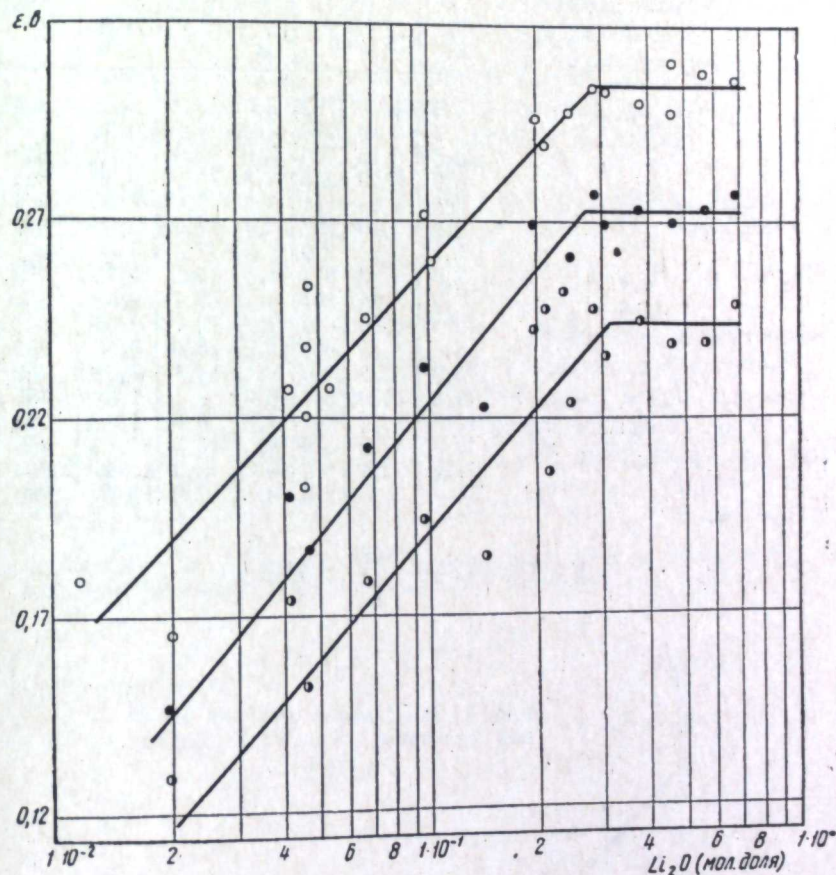


Рис. 3. Изотермы равновесного потенциала.

большой агрессивности системы и отсутствия материалов, не взаимодействующих с расплавом Li_2O и Li_2CO_3 при высоких температурах в атмосфере кислорода, наблюдается большой разброс экспериментальных данных. Это не позволяет надежно судить об изменении коэффициентов активности ионов кислорода в расплаве Li_2CO_3 . Однако можно видеть, что с изменением концентрации окиси лития э. д. с. меняется до определенного содержания Li_2O , затем она остается постоянной, что говорит о насыщенности расплавленного карбоната окисью лития. По излому изотерм э. д. с. можно заключить, что в интервале 750—850°C растворимость окиси лития составляет около 25 мол. %.

Результаты опытов по определению константы равновесия реакции термического разложения расплавленного карбоната лития представлены в таблице, где наряду с исходными данными (температурой, давлением CO_2) приведены результаты анализа расплава на содержание окиси лития и рассчитанные значения кажущейся константы равновесия K^* .

Константа равновесия реакции (3) равна

$$K = \frac{a_{\text{Li}_2\text{O}}}{a_{\text{Li}_2\text{CO}_3}} \cdot P_{\text{CO}_2} = \frac{f_{\text{Li}_2\text{O}}}{f_{\text{Li}_2\text{CO}_3}} \cdot \frac{[\text{Li}_2\text{O}]}{[\text{Li}_2\text{CO}_3]} \cdot P_{\text{CO}_2}$$

Отношение $\frac{f_{\text{Li}_2\text{O}}}{f_{\text{Li}_2\text{CO}_3}}$ в пределах точности наших измерений можно считать постоянным и ввести величину кажущейся константы равновесия

$$K^* = K \frac{f_{\text{Li}_2\text{CO}_3}}{f_{\text{Li}_2\text{O}}} = \frac{[\text{Li}_2\text{O}]}{[\text{Li}_2\text{CO}_3]} \cdot P_{\text{CO}_2}$$

где $[\text{Li}_2\text{O}]$ и $[\text{Li}_2\text{CO}_3]$ — в мол.%, P_{CO_2} — в атм.

Температурная зависимость K^* показана на рис. 4. Экспериментальные точки ложатся на прямую, описываемую эмпирическим уравнением, полученным методом наименьших квадратов,

$$\lg K^* = 5,92 - \frac{10040}{T} \pm 0,09$$

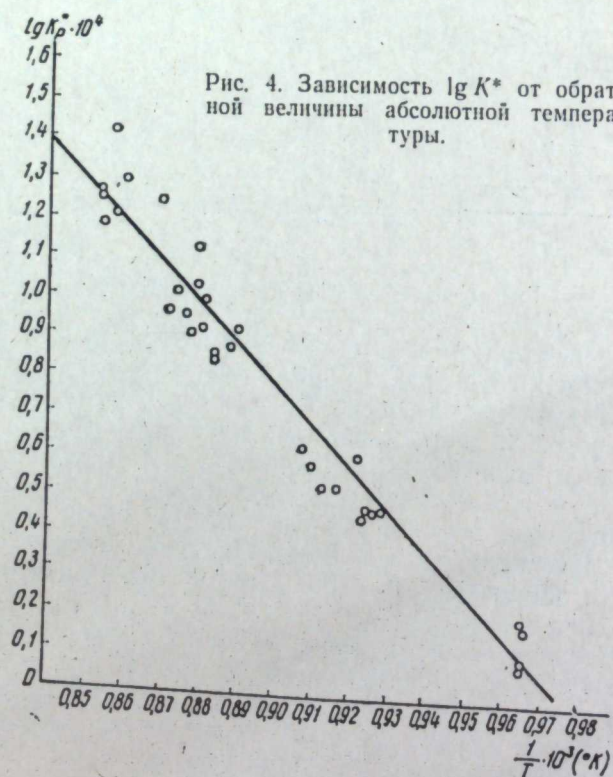


Рис. 4. Зависимость $\lg K^*$ от обратной величины абсолютной температуры.

Зависимость кажущейся константы равновесия от температуры

Li_2O , мол. %	$P_{\text{CO}_2} \cdot 10^2$, атм	T , °C	$K^* \cdot 10^4$	Li_2O , мол. %	$P_{\text{CO}_2} \cdot 10^2$, атм	T , °C	$K^* \cdot 10^4$
5,5	5,15	792	3,0	13,4	5,25	854	8,1
5,5	5,15	798	3,0	10,0	9,75	853	10,9
5,4	5,18	796	3,0	9,4	9,71	849	10,0
6,9	5,20	815	3,8	15,9	9,65	886	18,3
6,2	5,18	811	3,4	14,2	9,50	884	15,7
6,2	5,10	807	3,4	14,7	9,60	880	16,5
5,2	5,21	799	2,9	17,1	9,68	877	20,0
7,5	5,23	818	4,3	12,2	9,70	853	13,5
7,2	5,26	801	4,1	15,7	9,68	864	18,0
12,6	5,20	842	7,6	22,0	9,65	881	26,8
16,8	5,18	860	10,5	16,6	9,50	885	18,8
13,9	5,22	850	8,4	4,1	3,68	752	1,6
11,8	5,20	847	6,9	8,1	1,82	755	1,6
12,3	5,22	847	7,3	6,6	1,82	754	1,3
13,9	5,20	839	8,4	6,5	1,82	755	1,3
15,1	5,21	862	9,3	3,2	11,40	783	3,8
14,7	5,26	855	9,1	2,9	11,40	780	3,4

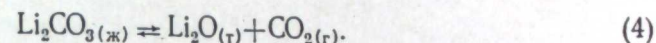
Естественно, что эта зависимость справедлива лишь для гомогенного расплава смеси Li_2O и Li_2CO_3 .

Из равенства $\Delta G = -RT \ln K$ можно найти величину изменения кажущейся стандартной энергии Гиббса для реакции (3)

$$\Delta G^* = 45900 - 27T \text{ кал/моль}$$

Следовательно, $\Delta H^* = 45,9$ ккал/моль и $\Delta S^* = 27$ кал/моль·град.

Интересно сопоставить найденные нами значения с рассчитанными для реакции



К сожалению, имеющиеся в литературе данные по термодинамике углекислого лития и окиси лития скудны и противоречивы, что не позволяет надежно рассчитать термодинамику растворения окиси лития в расплавленном карбонате лития. Можно лишь констатировать, что изменение энергии Гиббса для реакции термического разложения (3), когда получается раствор Li_2O в Li_2CO_3 , более отрицательно, чем ΔG реакции (4), приводящей к твердой окиси лития [5, 6, 7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. М., Госхимиздат, 1954, стр. 688.
2. J. Johnston. J. Phys. Chem., 62, 330 (1908).
3. C. Kroger, E. Fingas. Zs. anorg. Chem., 213, 12 (1933).
4. G. J. Janz, M. R. Lorenz. J. Chem. Engng. data, 9, 94 (1964).
5. О. Кубашевский, Э. Эванс. Термохимия в металлургии. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
6. G. Janz, E. Neuenschwander, F. J. Kelly. Trans. Faraday Soc., 59, 841 (1963).
7. К. Е. Уикс, Ф. Е. Блок. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., «Металлургия», 1965.

УДК 620.193.43

О. П. ПЕНЯГИНА, И. Н. ОЗЕРЯНАЯ, М. В. СМИРНОВ

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ КАРБОНАТАХ

Показано, что в присутствии водорода в газовой фазе над расплавом вследствие уменьшения окислительной способности карбонатного расплава снижается скорость коррозии исследуемых металлов. Стационарные потенциалы их значительно смещаются в сторону отрицательных величин.

Коррозия металлов в термически нестойких солевых системах, какими являются расплавленные карбонаты щелочных металлов, существенным образом зависит от природы газовой фазы над расплавом [1—3]. В данной работе нами исследовано в зависимости от температуры влияние водорода на взаимодействие железа-армко и никеля с расплавленной смесью карбонатов лития, натрия и калия эвтектического состава.

Образцы из электролитически рафинированного никеля чистоты 99,99 (пластины с поверхностью $4,3 \text{ см}^2$), отожженного в вакууме, и железа-армко (цилиндры с поверхностью $4,7 \text{ см}^2$) тщательно полировали, обезжиривали, взвешивали. Смесь карбонатов лития, натрия и калия готовили из солей марки «х. ч.» [4]. Ячейку [5] эвакуировали и заполняли чистым аргоном [3]. По достижении требуемой температуры образец опускали из холодной зоны в расплав и тотчас отмечали значения потенциала образца относительно карбонатного платинового электрода сравнения [6]. Одновременно начинали подавать водород к зеркалу расплава, вытесняя аргон. Водород получали электролизом 30%-ного раствора КОН [7,8].

По окончании опыта водород вытесняли чистым аргоном. Образец поднимали в холодную зону и оставляли там до полного охлаждения, затем отмывали от расплава дистиллированной водой, сушили и определяли изменение веса. Солевой плав подвергали химическому анализу. Поверхность образцов исследовали металлографически. Результаты испытаний приведены в таблице и на рисунке.

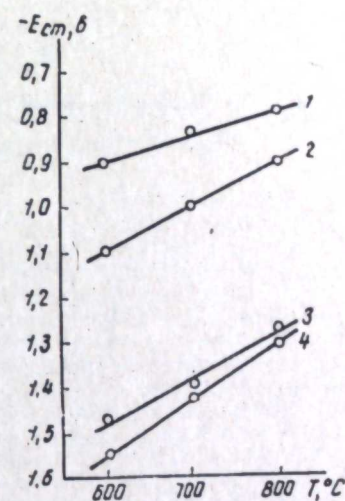
В опытах с атмосферой углекислого газа [9] при $600\text{--}800^\circ\text{C}$ на образцах железа наблюдались пленки в $4\text{--}14 \text{ мк}$, состоящие из FeO и LiFeO_2 . Часть LiFeO_2 переходила в расплав и окрашивала его в бурый цвет, интенсивность которого зависела от температуры и продолжительности опыта. В присутствии водорода солевые плавы после испытаний при $600\text{--}700^\circ$ не окрашены, а образцы железа покрыты неплотной пленкой серовато-синего цвета, которая ослаблена при 700° . Толщина пленки менее 2 мк . При 800° нижняя часть плава окрашена в черный цвет, поверхность образцов чистая, сглажена, имеет блеск, характерный для химической полировки металла; убыль веса образцов хорошо совпадает с аналитическими опреде-

лениями железа в расплаве. Данные изменений веса образцов и содержание компонента в плавах приведены в таблице.

После испытаний в присутствии водорода в газовой фазе над расплавом при всех исследованных температурах никелевые образцы не имеют видимых пленок, а солевой плав — окрашенных включений. Невелико содержание никеля в расплаве; мала и почти не зависит от температуры скорость коррозии металла. Растворение никеля, по всей вероятности, протекает в первые часы пребывания его в расплаве: данные химического

Коррозия железа и никеля в расплавленной эвтектической смеси карбонатов щелочных металлов за 20 ч

Металл	$t, ^\circ\text{C}$	Изменение веса образца $\Delta P \cdot 10^4, \text{ г}$	Содержание металла в расплаве, $\text{г} \cdot 10^4, \text{ вес. \%}$	Скорость коррозии, $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$
Железо	600	+15	0,24	0,52
	700	+24 +16	1,37 2,65	0,83 0,91
	800	-247	40,50	2,62
Никель	600	+8 -1 +4	0,242 0,145 0,095	0,03 0,01 0,007
	700	+11 -8 +6	0,790 0,250 0,384	0,09 0,01 0,02
	800	$\pm 0,0$ $\pm 0,0$	0,233 0,614	0,02 0,03



Температурная зависимость стационарных потенциалов никелевого (1, 3) и железного (2, 4) электродов в расплавленных карбонатах с атмосферой углекислого газа (1, 2) и водорода (3, 4) над расплавом.

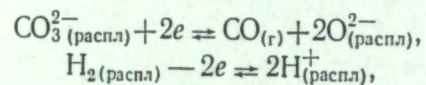
анализа плава на содержание никеля после 5,5 и 20 ч испытаний одинаковы. Глубина травления металла, как показали металлографические исследования, составляет $2\text{--}3 \text{ мк}$ при 600° и около 10 мк при 800°C .

Из литературных данных [10] известно, что водород при взаимодействии с железом и никелем ионизуется до протона, который входит в решетку металла, не нарушая ее тип и параметры, металлический характер системы не утрачивается. Ни гидридов, ни твердых растворов водорода в них не образуется.

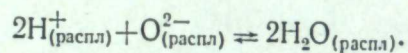
Таким образом, при замене углекислого газа на водород на железном и никелевом электродах уменьшаются или исчезают оксидные пленки, как вследствие их непосредственного восстановления, так и вследствие уменьшения окислительной способности расплава (уменьшается концентрация растворенного в расплаве кислорода и активность карбонатных ионов). Стационарные потенциалы исследуемых электродов значительно смещаются в сторону отрицательных величин и устанавливаются очень медленно. Так, в 600°C стационарное состояние на электродах достигается через 10 ч для железного и через 16–18 ч для никелевого электродов против 6 и 12–15 ч под атмосферой чистого CO_2 .

В некоторых опытах в ячейку вводили второй рабочий электрод из сплава Au—Pd (10 вес.% Pd), материал которого, по данным [11], инертен к карбонатному расплаву. Его потенциал относительно карбонатного платинового электрода сравнения характеризует окислительно-восстановительный потенциал среды. Ход изменения стационарного потенциала никелевого электрода во времени хорошо совпадает с ходом изменения стационарного потенциала золото-палладиевого электрода. Различие составляет 10—15 мВ.

Возможно, что в присутствии водорода в газовой фазе на исследуемых металлах в карбонатном расплаве, наряду с растворением металла, протекают реакции:



причем ионы водорода и кислорода в расплаве могут образовывать воду



ЛИТЕРАТУРА

1. G. Janz, A. Conte. *Electrochim. Acta*, 9, 1269 (1964).
2. M. Schenke, G. H. J. Broers. *Fifth International Power Source Symposium held at Brighton, Sussex*, 20—22, September, 1966.
3. О. П. Пенягина, Т. И. Манухина, И. Н. Озеряная, М. В. Смирнов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 11, 97 (1968).
4. И. Н. Озеряная, Г. К. Степанов, Т. И. Манухина, Г. И. Беляева. Там же, вып. 5, 79 (1964).
5. Т. И. Манухина, О. П. Пенягина, И. Н. Озеряная, Г. И. Беляева, М. В. Смирнов. *Защита металлов*, 4, № 5, 510 (1968).
6. И. Н. Озеряная, Н. А. Красильникова, М. В. Смирнов, В. Н. Данилин. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 7, 91 (1965).
7. Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Г. Бауэра. М., Изд-во иностр. лит., 1965.
8. Д. П. Богацкий. Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, вып. 6. М., ГОНТИ, 1938.
9. И. Н. Озеряная, С. Д. Финкельштейн, Т. И. Манухина, О. П. Пенягина, М. В. Смирнов. *Защита металлов*, 3, 581 (1967).
10. Н. А. Галактионова. Водород в металлах. М., «Металлургия», 1967.
11. G. J. Janz, M. R. Logenz. *J. Electrochem. Soc.*, 108, 1952 (1961).

УДК 541.133.08—143+541.133.08—168

Г. К. МОИСЕЕВ, Н. Н. БАТАЛОВ

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ИЗ ПОРОШКОВ ОКИСИ МАГНИЯ И РАСПЛАВА КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

На мосте переменного тока измерено сопротивление дисперсных смесей из порошков MgO и расплава LiNaCO₃ в зависимости от сорта и концентрации твердой фазы при различной температуре в атмосфере воздуха. В интервале размеров частиц MgO 10⁻¹—10⁻⁴ мм электросопротивление не зависит от их сорта и крупности при одинаковых температурах и концентрациях твердого. Приводятся возможные объяснения этого факта. Сравнение данных измерения с рассчитанными на основе теоретических разработок показывает, что модель равномерно распределенных в жидкости частиц одинаковой формы и размера удовлетворительно описывает полученные зависимости.

Изучение физико-химических свойств и, в частности, удельного сопротивления смесей порошков окиси магния и расплава карбонатов щелочных металлов имеет практическое значение [1, 2]. Теоретическую разработку свойств переноса для подобных систем нельзя считать завершенной до такой степени, чтобы на ее основании рассчитывать значения электросопротивления для разных композиций, хотя этому вопросу посвящен ряд работ [3—10]. Экспериментальные данные неполны и не согласуются между собой. Брурс и Шенке [11] указывают, что смеси 50 вес.% порошка MgO с частицами размером 0,05—0,1 мк с 50 вес.% эвтектики LiNaCO₃¹ имеют электропроводность 30—50% от проводимости чистого расплава. Шульц с сотрудниками [12] сообщают, что смесь с подобным соотношением компонентов имеет удельное сопротивление 9 и 7 ом·см при 500 и 600°С соответственно: 70 вес.% MgO+30 вес.% LiNaCO₃ при 600°С—11 ом·см. Даниель-Бекон с сотрудниками [13] измерены методом зондов проводимости композиций из окиси магния и расплавов LiNaCO₃ и LiNaKCO₃ в зависимости от температуры (500—800°С) и содержания твердой фазы (60—80 вес.% MgO). Данные по проводимости гетерогенных композиций MgO—LiNaKCO₃ имеются в работах [14, 15].

Указанные причины побудили нас провести исследование удельного сопротивления дисперсных смесей в широком интервале температур, концентрации твердой фазы и ее свойств и сравнить полученные данные с расчетными. В настоящем сообщении приведены и обсуждены результаты измерения удельного сопротивления смесей из расплава 53,3 мол.% Li₂CO₃+46,7 мол.% Na₂CO₃ с различными порошками до концентрации 70 вес.% твердой фазы в интервале 500—700°С в атмосфере воздуха.

¹ Формулами LiNaCO₃ и LiNaKCO₃ обозначены для краткости солевые смеси эвтектического состава из карбонатов лития и натрия или лития, натрия и калия.

Экспериментальная часть

В эксперименте использована обычная мостовая схема, описанная многими исследователями [16, 17]. Искомое сопротивление находили экстраполированием на бесконечную частоту данных, полученных при частотах 3, 4, 5, 6 кГц. В качестве нуля-инструмента применяли электронный осциллограф. В ряде опытов использовали мост переменного тока Р-568 с осциллографическим индикатором нуля. Измерения проводили при частоте 50 кГц. Результаты измерений на обеих установках совпадали. Ячейка для измерений (рис. 1) представляла две алундовые трубки с внутренним диаметром ~1—5 мм, в которые вплавляли золотые электроды. Торцы электродов полировали; зазора между электродом и внутренней стенкой алундовой

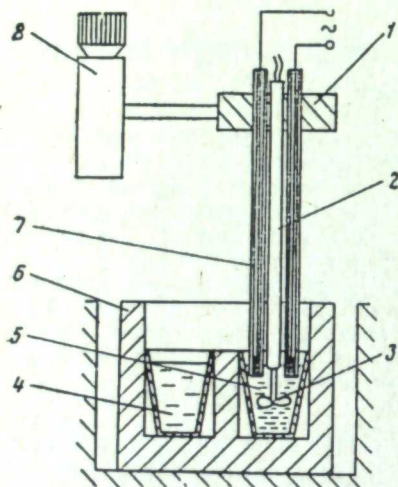


Рис. 1. Ячейка для измерения сопротивления.

1 — крепежное устройство, 2 — алундовый чехол для термопары, 3 — нихромовая мешалка, 4 — тигель с расплавом, 5 — тигель с исследуемой смесью, 6 — блок, 7 — электрод, 8 — микрометрический винт.

температурная зависимость проводимости которых измерена достаточно точно [18].

Выбор окиси магния в качестве дисперсной фазы обусловлен ее незначительным ($\sim 10^{-4}$ моля/моль) растворением в расплавленных карбонатах [19]. Применяли MgO четырех сортов: А — особо легкая окись магния ТУ МХП 1985-49, размер частиц ~ 1 мк [20]; Б — измельченная кристаллическая (плавленная) окись магния с удельным весом $3,58$ г/см³; В — порошки, полученные измельчением таблеток особо легкой окиси магния, спрессованной при 800 кг/см² и спеченной в течение 1 ч при 1200°C ; Г — порошки, полученные из аналогично приготовленных таблеток, спеканием в течение 2 ч. Перед измельчением таблетки пропитывали расплавом $53,3$ мол. % $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 46,7$ мол. % Na_2CO_3 .

Для характеристики порошков В и Г использовали понятия кажущейся (объемной) плотности γ и внутренней пористости P

$$\gamma = P/V, \quad (1)$$

где P — масса спеченной таблетки, V — ее объем;

$$P = 1 - \gamma/d, \quad (2)$$

где d — истинная плотность окиси магния, $3,58$ г/см³.

Предполагали, что величина частиц порошков близка к плотности исходной таблетки². Применяли две фракции: $0,16-0,2$ и $\leq 0,05$ мм (по ситовому анализу) порошков Б, В, Г с определенной полидисперсностью, устанавливаемой на седиментометре Фигуровского. Удельные поверхности порошков определяли на установке, описанной в работе [21], в табл. 1.

Состав $53,3$ мол. % $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 46,7$ мол. % Na_2CO_3 имеет температуру плавления 500°C [23]. Для приготовления его и контрольных расплавов применяли сухие химикаты квалификации «х. ч.» и «ч. д. а.».

Смеси приготавливали путем тщательного перемешивания исходных порошкообразных компонентов с последующим нагреванием до 700°C и выдержкой при этой температуре в течение нескольких часов при периодическом перемешивании пробы. Для высоких концентраций особо легкой окиси магния время гомогенизации возрастало до $50-100$ ч. Применение описанной методики для смесей с содержанием выше 50 вес. % окиси магния А, 70 вес. % Б и В, 60 вес. % Г нельзя считать целесообразным в связи с большими трудностями приготовления однородных смесей и осуществления хорошего контакта электродов с электролитом. Данные измерений становятся маловоспроизводимыми.

Измерения проводили следующим образом. В специальном блоке печи устанавливали два одинаковых алундовых тигля. В одном находилась смесь, в другом — чистая дисперсионная среда. Электронным регулятором задавали ряд фиксированных температур в интервале $500-700^\circ\text{C}$. При каждой температуре измеряли сопротивление расплава и смеси. Электроды погружали на $4-5$ мм в исследуемую среду. Измерения сопротивления составов с концентрациями 25 и 40 вес. % Б, В, Г, а также состава с концентрацией 50 вес. % Б проводили при их перемешивании для предотвращения седиментации частиц. При каждой температуре определяли постоянную ячейки; для надежной экстраполяции данных по сопротивлению на бесконечную частоту искомую величину рассчитывали методом наименьших квадратов.

Результаты и обсуждение

Политермы удельных сопротивлений для смесей с содержанием $25, 40, 50, 60$ и 70 вес. % окиси магния разных сортов и крупности приведены на рис. 2.

Как видно из рисунка, с ростом концентрации дисперсной фазы удель-

² С увеличением дисперсности порошков $\gamma \rightarrow d$.

³ Площади (S), определенные этой методикой, могут быть завышенными [22]. Поэтому все численные оценки, связанные с S , нужно рассматривать как весьма приближенные.

Таблица 1

Свойства дисперсной фазы

Порошок	Плотность, г/см ³	Фракция, мм	Насыпной вес, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г
А	3,58	$10^{-4}-10^{-3}$	0,1	66
Б	3,58	$0,16-0,2$ $<0,05$	1,64 1,08	1,1 4,5
В*	2,3	$0,16-0,2$ $<0,05$	1,18 1,00	5,3 14,0
Г*	2,5	$0,16-0,2$ $<0,05$	1,54 1,02	2,3 9,4

* — Для порошка В определена суммарная площадь поверхности частиц и их пор открытого типа, для порошка Г — суммарная поверхность порошков MgO и LiNaCO₃; поры открытого типа в частицах окиси магния заполнены LiNaCO₃.

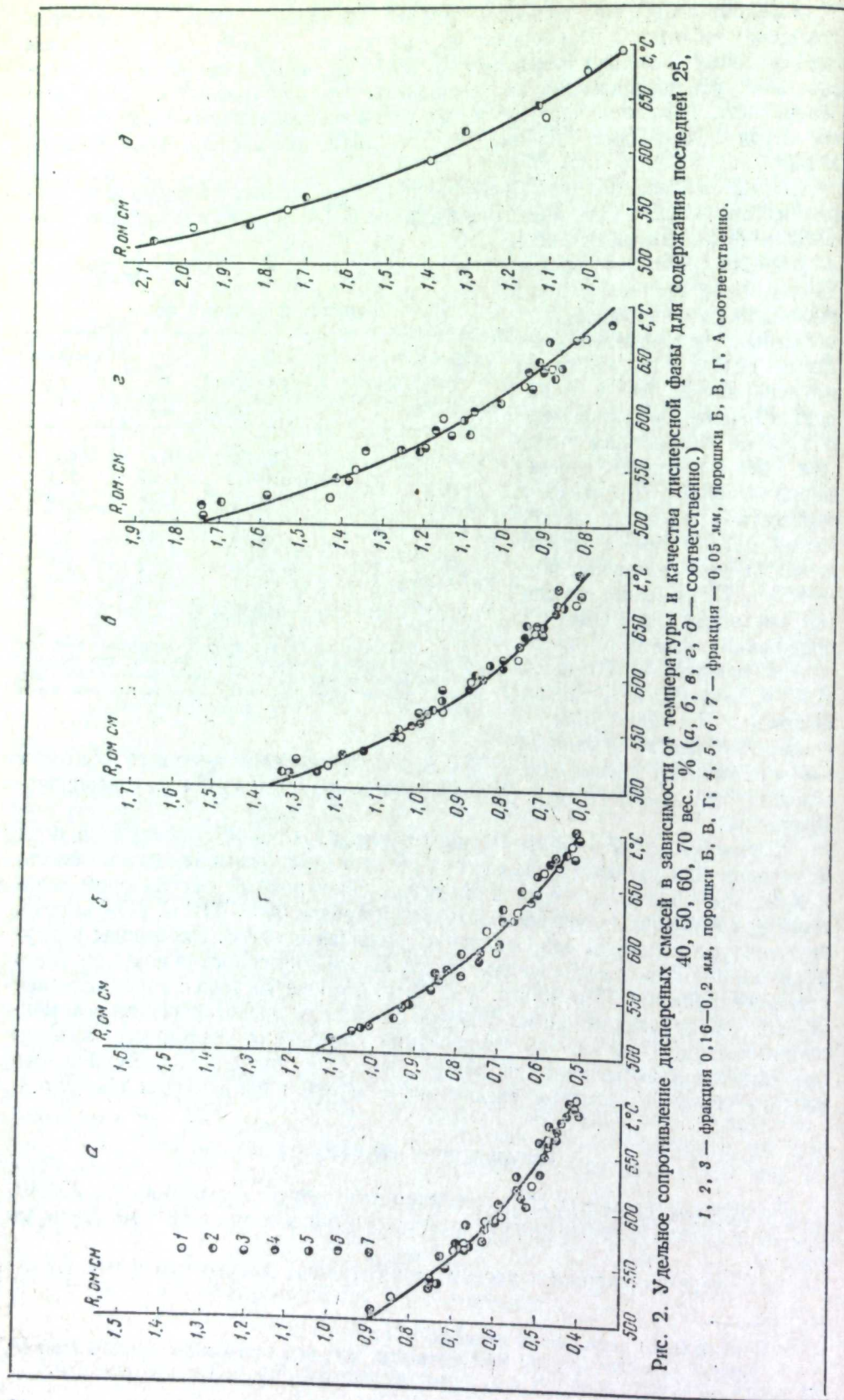


Рис. 2. Удельное сопротивление дисперсных смесей в зависимости от температуры и качества дисперсной фазы для содержания последней 25, 40, 50, 60, 70 вес. % (а, б, в, г, д — соответственно).

1, 2, 3 — фракция 0,16—0,2 мм, порошки Б, В, Г; 4, 5, 6, 7 — фракция — 0,05 мм, порошки Б, В, Г, А соответственно.

ное сопротивление смеси увеличивается. Сопротивление смесей, в которых использовали MgO с разной крупностью и внутренней пористостью частиц, при одинаковой концентрации дисперсной фазы различается незначительно. Это позволяет рассчитывать эмпирические уравнения политерм (табл. 2) и изотерм удельного сопротивления с учетом всех экспериментальных точек, полученных при одинаковых концентрациях окиси магния.

Изотермы удельного сопротивления смесей:

$$\begin{aligned}
 550^\circ & \dots\dots\dots R=0,65-0,43C+2,75 \cdot C^2, \\
 600 & \dots\dots\dots R=0,53-0,46C+2,35 \cdot C^2, \\
 650 & \dots\dots\dots R=0,44-0,25C+1,68 \cdot C^2, \\
 700 & \dots\dots\dots R=0,39-0,23C+1,38 \cdot C^2.
 \end{aligned}$$

Здесь C — весовая доля дисперсной фазы.

Сравним полученные результаты с известными из литературы. Данные Брура и Шенке [11] для 50 вес. % MgO в смеси и прочих одинаковых условиях превышают наши на 20—30%, что является вполне допустимым расхождением.

Для той же концентрации результаты, полученные Шульцем с соавторами [12], выше наших в 6—7 раз. В связи с отсутствием подробностей проведения их опытов анализ причин расхождения сделать нельзя.

Таблица 2
Политермы удельного сопротивления смесей

MgO, вес. %	$R=R_0 \exp(A/T)$		ΔR , ом·см	T°, K
	$R_0 \cdot 10^2$, ом·см	A , °K		
0*	2,25	2,74	—	840—960
25	2,29	2,82	0,004	795—975
40	2,40	2,98	0,004	788—973
50	2,40	3,09	0,004	781—987
60	2,76	3,19	0,009	787—958
70	2,98	3,50	0,007	787—972

* Данные работы [18].

При некоторых допущениях можно сравнить наши данные с результатами работ [14, 15], в которых использовали расплав $LiNaKCO_3$ эвтектического (или близкого к нему) состава. Введем следующие обозначения: R_1 и R_2 — сопротивление смеси при температуре T и концентрации твердой фазы C , когда дисперсионная среда — расплав $LiNaCO_3$ и $LiNaKCO_3$ соответственно,

$$k_1 = R_1 / R_{LiNaCO_3}, \quad k_2 = R_2 / R_{LiNaKCO_3}. \quad (3)$$

При допущении, что дисперсная фаза при равных весовых концентрациях вносит одинаковый вклад в сопротивление при равных температурах, $k_1 = k_2$. При такой методике сравнения данные работы [14] превышают наши приблизительно в три раза. Причинами расхождения могут быть недостаточное время гомогенизации пробы и неверно взятый состав тройной эвтектической смеси. Интересно, что сопротивления, приведенные на рисунке и в таблице работы [14], не совпадают. Результаты определения сопротивления по [15] превышают наши приблизительно на 40%. Это связано с методикой приготовления проб, в результате которой получали не дисперсные смеси, где частицы окружены пленкой расплава, а матричные композиции переменной пористости, а также с методикой измерений, способствовавшей получению завышенных результатов. В еще большей степени это относится к работе Даниель-Бека с сотрудниками [14], которые измеряли сопротивление образцов, приготовленных из смесей порошков MgO и $LiNaCO_3$ ($LiNaKCO_3$), спрессованных при 2000 кг/см^2 и спеченных при $800^\circ C$. При этих условиях образуются матрицы из окиси магния с порами, в которых находится расплав. Сопротивление матриц обычно выше, чем у дисперсных

смесей, поэтому не удивительно, что их данные выше, чем наши, приблизительно в два раза.

Из полученных данных наиболее интересно отсутствие зависимости удельного сопротивления смесей и энергии активации переноса при одинаковых весовых концентрациях твердого от размера частиц и пористости. Следовательно, можно полагать, что условия переноса для смесей с разными порошками при одинаковых концентрациях и температурах близки. Для смесей с порошками В и Г это очевидно. Микроскопическими исследованиями частиц порошка Б обнаружено значительное количество микротрещин, которые, по-видимому, можно отнести к порам закрытого типа. Расплав в этих порах не участвует в переносе заряда. Частицы порошков В и Г имеют пористость открытого типа, однако в очень узких порах сопротивление велико, и расплав в них также не принимает участия в переносе. Расплав в более крупных (широких) порах частиц, по-видимому, принимает участие в переносе, особенно при высоких концентрациях твердой фазы. Таким образом, связывание части расплава в порах закрытого типа (порошок Б) и, наоборот, участие в переносе части расплава в крупных порах частиц порошков В и Г способствует сближению количеств дисперсионной среды, ответственных за перенос при одинаковых концентрациях дисперсионной фазы и температуре для этих сортов порошков.

В смесях с порошком А можно ожидать, что частицы порошка в условиях опыта будут собраны в значительно более крупные конгломераты, образование которых может предположительно идти следующим путем.

1. Пары воды, адсорбируясь и конденсируясь на поверхности частиц MgO, стягивают их капиллярными силами. Гидратация и растворение гидроксидов магния в пленках воды обуславливают спекание частиц при повышении температуры.

2. Спекание частиц окиси магния при нагреве пробы до температуры опыта. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока расплав не распределится равномерно по всему объему пробы и не смочит поверхности частиц.

3. К образовавшимся конгломератам могут присоединяться более мелкие частицы ввиду неравномерного распределения поверхностной энергии у частиц и конгломератов.

Эти процессы, приводящие к укрупнению частиц в условиях опыта, позволяют в первом приближении объяснить полученные данные.

С ростом концентрации твердой фазы несколько возрастает величина энергии активации переноса (табл. 2). Это, по-видимому, связано с увеличением числа участков (узких пор и промежутков между частицами), где можно, по аналогии с водными растворами электролитов [24], ожидать затруднений в переносе.

Интересно проследить, какие теоретические предпосылки и формулы для расчета дают лучшее совпадение с экспериментальными данными. Поскольку окись магния при температурах 500—700° С имеет сопротивление 10^9 — 10^{10} ом·см [25], то дисперсную фазу считали непроводящей и сделали соответствующие преобразования в уравнениях для расчетов.

Рассел [6] предложил для расчета теплопроводности пористых сред уравнение, которое можно после преобразований применять для расчета удельного сопротивления смесей

$$R_{см} = R_{ж} [1 + \theta / (1 - \theta^{1/2})], \quad (4)$$

где θ — объемное содержание непроводящей фазы; $R_{ж}$ — удельное сопротивление жидкой фазы.

По Оделевскому [7],

$$R_{см} = \frac{R_{ж}}{2} \cdot \left(\frac{\theta + 2}{1 - \theta} \right). \quad (5)$$

Это выражение по существу совпадает с уравнениями Максвелла [3], Винера [4] и Рунге [5].

По Ландау и Лифшицу [8], сопротивление дисперсной смеси можно рассчитать по уравнению

$$R_{см} = R_{ж} / (1 - \theta^{3/2}). \quad (6)$$

Скороходом [9, 10] предложено уравнение для смесей порошкового типа в виде

$$R_{см} = R_{ж} / \Phi(\theta). \quad (7)$$

Для функции $\Phi(\theta)$ ниже приведены рассчитанные значения для разных объемных концентраций θ :

θ	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\Phi(\theta)$	1	0,847	0,687	0,523	0,368	0,222	0,140	0,059	0,033	0,008

Результаты расчетов по уравнениям (4)—(7) и экспериментальные данные по сопротивлению смесей приведены в табл. 3.

При концентрациях 25 вес.% окиси магния в смеси (и, вероятно, при более низких концентрациях) все расчетные данные дают удовлетворительное совпадение с опытными (разница 6,5—16%), хотя показывают более высокое значение сопротивления. При анализе сопротивлений, рассчитанных для более высоких концентраций окиси магния, становится очевидным, что уравнения (6) и (7) непригодны для расчетов удельных сопротивлений дисперсных смесей данного типа. Результаты, полученные по уравнению (4), отличаются от опытных меньше чем на +10%; по уравнению (5) — примерно на +10%. Это позволяет рекомендовать для оценочных расчетов сопротивления смесей уравнения (4) и (5). Интересно отметить, что авторы при выводе расчетных зависимостей исходили из модели равномерно распределенных в проводящей среде непроводящих включений, имеющих или одинаковые размеры (4) или приблизительную изодиаметричность (5).

Таблица 3

Удельное сопротивление дисперсных смесей при 600° С

MgO, вес.%	R, ом·см				
	Опытные данные	Данные расчета			
		по (4)	по (5)	по (6)	по (7)
25	0,59	0,65	0,67	0,69	0,71
40	0,79	0,78	0,83	0,89	0,94
50	0,86	0,91	0,98	1,14	1,22
60	1,10	1,12	1,19	1,66	1,90
70	1,38	1,48	1,56	3,49	3,15

ЛИТЕРАТУРА

- G. H. Broers, M. Schenke. Rev. energ. prim., 1, № 2, 54 (1965).
- I. H. V. George. Rev. energ. prim., 1, № 3, 10 (1965).
- J. C. Maxwell. Treatise on Electricity and Magnetism. v. 1. Oxford, 1904.
- O. Wiener. Abh. Leipz. Acad., 32, 509 (1912).
- J. Runge. Zs. techn. Phys., 5, 61 (1925).
- H. W. Russell. J. Amer. Ceram. Soc., 5, 61 (1935).
- В. Н. Оделевский. Ж. техн. физ., 21, 6, 667 (1951).
- Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. М., Гостехиздат, 1957.
- В. В. Скороход. Инж.-физ. ж., № 8, 51 (1959).
- В. В. Скороход. Порошковая металлургия, 6(54), 33 (1967).
- G. H. Broers, M. Schenke. Fuel cells, v. 2. Ed. Joungn G. T. N. Y., 1963, стр. 6.

12. E. V. Schultz, K. S. Worriss, Z. Marianowski, N. R. Linden. Там же, стр. 24.
13. В. С. Даниель-Бек, Л. Н. Егоров, В. П. Максимов, Б. Д. Штейнбах. Сборник работ по химическим источникам тока. М.—Л., «Энергия», 1966, стр. 188.
14. Н. В. Власюк, В. В. Кузьмович. Укр. хим. ж., 32, 6, 650 (1966).
15. Э. Н. Родигина, Д. Г. Футорянская, Г. К. Степанов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 12, 37 (1969).
16. С. В. Карпачев, Г. В. Воробьев. Там же, вып. 1, 61 (1960).
17. Э. С. Севастьянов, А. И. Горбанев, Ю. М. Кесслер. Ж. физ. хим., 36, 644 (1962).
18. A. T. Ward, G. J. Janz. Electrochem. Acta, 10, 849 (1965).
19. G. J. Janz, M. R. Logenz. Rev. Sci. Instrum., 32, 2, 130 (1961).
20. И. С. Кайнарский, М. И. Прокопенко, И. Г. Орлова. Порошковая металлургия, № 9(45), 28(1966).
21. Г. К. Степанов, Л. П. Клевцов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 3, 179 (1962).
22. Г. Б. Полуэктова, К. А. Горковенко, В. В. Шилов. Ж. прикл. хим., 9, 2005 (1968).
23. E. J. Cairns, D. J. Mac Donald. Nature, 194, № 4827, 441 (1962).
24. В. Д. Перевертаев, М. С. Мецк. Исследования в области поверхностных сил. М., «Наука», 1967, стр. 105.
25. С. Ф. Пальгуев, З. С. Волченкова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 2, 157 (1961).

УДК 621.352.6

Г. К. СТЕПАНОВ

ЭНЕРГОЕМКОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ТОПЛИВ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ

Проведен термодинамический расчет энергоемкости различных топлив при высокотемпературном электрохимическом окислении.

Получены три ряда предельно достижимых энергоемкостей рассмотренных топлив: а) с учетом только веса топлива, б) с учетом веса топлива и кислорода, в) с учетом веса топлива и воздуха в качестве окислителя.

Обсуждаются обнаруженные закономерности, значительно сокращающие круг поисков топлив наивысшей энергоемкости.

Приводятся также термодинамические характеристики наиболее энергоемких реакций высокоактивных пар окислителей и восстановителей для температур 298, 600 и 900° К.

Выбор топлива для электрохимического окисления следует производить с учетом двух основных факторов: свободной энергии окисления и скорости реакции окисления.

Однако для высокотемпературных процессов скорость реакции окисления имеет второстепенное значение, поскольку она обычно значительная, поэтому в дальнейшем вопросы кинетики затрагиваться не будут.

Энергоемкость различных топлив рационально выразить в киловатт-часах на килограмм, причем в ее оценке возможны три подхода: 1) учет только веса топлива; 2) учет веса топлива и потребного для окисления кислорода; 3) учет веса топлива и потребного для окисления воздуха [1—3].

В этом плане были рассчитаны для температур 500, 600 и 700° С изменения изобарно-изотермического потенциала, соответствующие э. д. с., к. п. д. и количества электроэнергии, эквивалентные химической энергии реакции окисления различных топлив в расчете на 1 кг топлива и на 1 кг реагирующих веществ как для чистого кислорода, так и для воздуха в качестве окислителя.

Использовали классический метод расчета изобарно-изотермического потенциала по известной формуле

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT - T \Delta C_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT, \quad (1)$$

ограничиваясь первым приближением (обозначения общепринятые). Э. д. с. рассчитывали по формуле $E = -\frac{\Delta G_T^0}{23062 \cdot z}$, коэффициент перевода тепловых

единиц (кал/моль) в электрические (квт·ч/моль) был принят равным $1,16263 \cdot 10^{-6}$, теоретический к. п. д. по формуле $\eta = \frac{\Delta G_T^0}{\Delta H_{298}^0} \cdot 100$.

Для расчетов с воздухом в качестве окислителя брали следующий наиболее достоверный его состав [4—6], об. %:

N ₂	78,085	Kr	1,08 · 10 ⁻⁴
O ₂	20,95	H ₂	5 · 10 ⁻⁵
Ar	0,9325	N ₂ O	5 · 10 ⁻⁵
CO ₂	0,03	Xe	8 · 10 ⁻⁶
Ne	1,8 · 10 ⁻³	O ₃	1 · 10 ⁻⁶
He	5,24 · 10 ⁻⁴	Rn	6 · 10 ⁻¹⁸

Содержанием радона и других возможных примесей (SO₂, H₂S, углеводороды, пары металлов и пр.) пренебрегали, а водяные пары не учитывали ввиду того, что их количество колеблется от 0,1 до 2,8% в зависимости от сезона, климата, погоды.

В этом случае объемное (мольное) отношение суммы азота и всех инертных примесей к кислороду — около 3,7732. В расчетах стехиометрических соотношений следует брать средний молекулярный вес инертной составляющей воздуха, которую можно обозначить символом N₂, памятуя, однако, что ее молекулярный вес с учетом атомных весов и объемного содержания инертных компонентов составит ~ 28,1598 (против 28,0134 для чистого азота).

В табл. 1 приведены основные результаты расчетов. Токообразующие реакции расположены в порядке убывания энергоёмкости на 1 кг топлива. Эта закономерность не сохраняется для данных, полученных в расчетах на 1 кг реагирующих веществ. Как видно из таблицы, изменение изобарно-изотермического потенциала всех рассмотренных видов топлива в интервале 500—700° С невелики и зависимостью весовой энергоёмкости от температуры можно в первом приближении пренебречь.

Очевидно, что при свободном доступе кислорода воздуха, когда его хранением и компримированием можно не интересоваться, наибольшее количество электроэнергии может быть получено при окислении весовой единицы водорода. Иными словами, для всех наземных применений, при возможности получить доступным путем водород он является наиболее энергоёмким топливом.

Второе место занимает метан, однако его энергоёмкость уже в два раза меньше. Примерно на том же уровне пропан и такие жидкости, как пентан, октан и тетрадекан. Энергоёмкость углерода уже в три раза, а замыкающей таблицу окиси углерода более чем на порядок меньше, чем водорода.

Ниже для наглядности приведен ряд энергоёмкости всех изученных видов топлива (квт·ч/кг) при 600° С с учетом только веса топлива:

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₈ H ₁₈	C ₁₄ H ₃₀	C ₈ H ₁₆
27,99	13,82	13,43	13,31	13,28	13,25	13,20	12,44
IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	
C ₇ H ₁₆ O	C ₄ H ₁₀ O	C	CH ₄ O	N ₂ H ₄	NH ₃	CO	
10,45	9,73	9,16	6,19	5,72	5,63	2,06	

Если детально рассмотреть эти данные, то легко подметить, что энергоёмкость углеводородов закономерно уменьшается с уменьшением содержания водорода в молекуле, причем по процентному содержанию водорода

Таблица 1

Термодинамические характеристики различных видов топлива

№ п. п.	Токообразующая реакция	Изменение изобарно-изотермического потенциала — ΔG _T ккал/моль		Расчетное значение э. д. с., в		Удельная энергоёмкость, кат. ч			Расчетное значение к. п. д., %				
		500°	600°	700°	500°	600°	700°	на 1 кг реагирующих веществ	500°	600°	700°		
1	H ₂ + 0,5O ₂ → H ₂ O _(r)	49,60	48,54	47,48	1,07	1,05	1,03	28,60	27,99	27,38	72,6	71,2	69,6
2	H ₂ + 0,5A → H ₂ O + 1,88N ₂	49,60	48,54	47,48	1,07	1,05	1,03	28,60	27,99	27,38	72,6	71,2	69,6
3	CH ₄ + 2O ₂ → CO ₂ + 2H ₂ O _(r)	190,80	190,68	190,56	1,03	1,03	1,03	13,83	13,82	13,81	89,6	89,5	89,4
4	CH ₄ + 2A → CO ₂ + 2H ₂ O + 7,54N ₂	190,80	190,68	190,56	1,03	1,03	1,03	13,83	13,82	13,81	89,6	89,5	89,4
5	C ₃ H ₈ + 5O ₂ → 3CO ₂ + 4H ₂ O _(r)	507,14	509,55	511,96	1,10	1,10	1,11	13,37	13,43	13,50	94,8	95,0	95,5
6	C ₃ H ₈ + 5A → 3CO ₂ + 4H ₂ O + 18,86N ₂	507,14	509,55	511,96	1,10	1,10	1,11	13,37	13,43	13,50	94,8	95,0	95,5
7	C ₅ H ₁₂ + 8O ₂ → 5CO ₂ + 6H ₂ O _(r)	821,15	826,15	831,20	1,11	1,12	1,13	13,23	13,31	13,39	97,2	97,8	98,4
8	C ₅ H ₁₂ + 8A → 5CO ₂ + 6H ₂ O + 30,18N ₂	821,15	826,15	831,20	1,11	1,12	1,13	13,23	13,31	13,39	97,2	97,8	98,4
9	C ₆ H ₁₄ + 9,5O ₂ → 6CO ₂ + 7H ₂ O _(r)	978,17	984,54	990,91	1,12	1,12	1,13	13,20	13,28	13,37	97,7	98,4	98,8
10	C ₆ H ₁₄ + 9,5A → 6CO ₂ + 7H ₂ O + 35,84N ₂	978,17	984,54	990,91	1,12	1,12	1,13	13,20	13,28	13,37	97,7	98,4	98,8
11	C ₈ H ₁₈ + 12,5O ₂ → 8CO ₂ + 9H ₂ O _(r)	1293,19	1302,29	1311,40	1,13	1,13	1,14	13,16	13,25	13,35	98,4	99,0	99,7
12	C ₈ H ₁₈ + 12,5A → 8CO ₂ + 9H ₂ O + 47,16N ₂	1293,19	1302,29	1311,40	1,13	1,13	1,14	13,16	13,25	13,35	98,4	99,0	99,7
13	C ₁₄ H ₃₀ + 21,5O ₂ → 14CO ₂ + 15H ₂ O _(r)	2236,10	2253,15	2270,19	1,13	1,13	1,14	13,10	13,20	13,30	99,5	100,0	100,0
14	C ₁₄ H ₃₀ + 21,5A → 14CO ₂ + 15H ₂ O + 81,12N ₂	2236,10	2253,15	2270,19	1,13	1,13	1,14	13,10	13,20	13,30	99,5	100,0	100,0
15	C ₈ H ₁₆ + 12O ₂ → 8CO ₂ + 8H ₂ O _(r)	1200,45	1201,16	1201,86	1,08	1,08	1,08	12,44	12,44	12,45	94,0	94,2	94,3
16	C ₈ H ₁₆ + 12A → 8CO ₂ + 8H ₂ O + 45,27N ₂	1200,45	1201,16	1201,86	1,08	1,08	1,08	12,44	12,44	12,45	94,0	94,2	94,3
17	C ₇ H ₁₆ O + 10,5O ₂ → 7CO ₂ + 8H ₂ O _(r)	1043,99	1044,97	1045,95	1,08	1,08	1,08	10,44	10,45	10,46	95,0	95,0	95,1
18	C ₇ H ₁₆ O + 10,5A → 7CO ₂ + 8H ₂ O + 39,61N ₂	1043,99	1044,97	1045,95	1,08	1,08	1,08	10,44	10,45	10,46	95,0	95,0	95,1
19	C ₄ H ₁₀ O + 6,5O ₂ → 4CO ₂ + 5H ₂ O _(r)	617,76	620,40	622,07	1,07	1,07	1,08	9,69	9,73	9,76	97,2	97,2	97,4
20	C ₄ H ₁₀ O + 6,5A → 4CO ₂ + 5H ₂ O + 24,52N ₂	617,76	620,40	622,07	1,07	1,07	1,08	9,69	9,73	9,76	97,2	97,2	97,4
21	C + O ₂ → CO ₂	94,59	94,66	94,73	1,02	1,03	1,03	9,16	9,16	9,17	100,5	100,8	101,0
22	C + A → CO ₂ + 3,77N ₂	94,59	94,66	94,73	1,02	1,03	1,03	9,16	9,16	9,17	100,5	100,8	101,0
23	CH ₄ O + 1,5O ₂ → CO ₂ + 2H ₂ O _(r)	169,67	170,71	171,76	1,23	1,23	1,24	6,16	6,19	6,23	99,4	99,7	100,0
24	CH ₄ O + 1,5A → CO ₂ + 2H ₂ O + 5,65N ₂	169,67	170,71	171,76	1,23	1,23	1,24	6,16	6,19	6,23	99,4	99,7	100,0
25	N ₂ H ₄ + O ₂ → 2H ₂ O + N ₂	155,42	157,72	160,02	1,68	1,71	1,73	5,67	5,72	5,80	98,2	99,3	100,8
26	N ₂ H ₄ + A → 2H ₂ O + 4,77N ₂	155,42	157,72	160,02	1,68	1,71	1,73	5,67	5,72	5,80	98,2	99,3	100,8
27	NH ₃ + 0,75O ₂ → 1,5H ₂ O _(r) + 0,5N ₂	81,67	82,45	83,23	1,18	1,19	1,20	5,57	5,63	5,68	89,4	90,3	91,2
28	NH ₃ + 0,75A → 1,5H ₂ O + 3,32N ₂	81,67	82,45	83,23	1,18	1,19	1,20	5,57	5,63	5,68	89,4	90,3	91,2
29	CO + 0,5O ₂ → CO ₂	51,60	49,53	47,45	1,12	1,07	1,03	2,12	2,06	1,97	76,4	73,3	70,1
30	CO + 0,5A → CO ₂ + 1,88N ₂	51,60	49,53	47,45	1,12	1,07	1,03	2,12	2,06	1,97	76,4	73,3	70,1

* A — состав воздуха: O₂ + 3,7732N₂

и углерода и их индивидуальной энергоёмкости можно приблизительно считать энергоёмкость состоящего из них соединения.

Предельные углеводороды содержат больше водорода, чем соответствующие им непредельные, и обладают большей энергоёмкостью. Не включенные в ряд непредельные углеводороды (C_2H_4 , C_3H_6 , C_5H_{10} , C_6H_{12}) имеют все одинаковое (14,3 вес.%) содержание водорода. Тем не менее их энергоёмкость также закономерно падает с ростом молекулярного веса и все они укладываются между VII и VIII местом (например, этилен имеет энергоёмкость 13,18, а октен 12,45 *квт.ч/кг*).

Спирты имеют еще меньший процент водорода, чем непредельные углеводороды, и энергоёмкость их еще ниже. Действительно, кислород в них формирует балластную воду и активной частью в молекуле остается непредельный углеводород. Отсюда становится совершенно очевидно, что спирты не могут иметь большую энергоёмкость, чем соответствующий непредельный углеводород. Однако с ростом молекулярного веса энергоёмкость непредельных углеводородов уменьшается, а спиртов увеличивается, поэтому должен быть оптимум энергоёмкости в ряду спиртов, не превышающий соответствующей величины для октена.

Высказанные выше простые закономерности позволяют сделать вывод, что поиск высокоэнергоёмких топлив среди предельных углеводородов с большим молекулярным весом, углеводородов циклического строения, непредельных углеводородов, спиртов, особенно многоатомных, альдегидов и кетонов — бесперспективен. Наоборот, перспективными топливами являются предельные углеводороды нормального строения с малым молекулярным весом.

По технологическим соображениям следует обратить внимание на первые жидкие гомологи, такие как пентан, гексан и бензины. Действительно, жидкий при обычных условиях пентан обладает практически такой же или близкой энергоёмкостью, как пропан и метан. Это очень важно, поскольку хранение жидких топлив практически не вызывает затруднений.

Пентан и равноценный ему гексан, представляющие в смеси петролейный эфир или газолин, — относительно дорогое топливо, которое может быть применено лишь для специальных целей, так же как представитель изооктанов 2,2,3,3-тетраметилбутан, энергоёмкость которого практически равна энергоёмкости пропана. Обычно же углеводороды нормального и изостроения различаются по энергоёмкости незначительно.

С другой стороны, даже керосиновые фракции, например тетрадекан, имеют энергоёмкость только на 2% ниже, чем у 2,2,3,3-тетраметилбутана или пропана. Поэтому с экономической точки зрения более приемлемым топливом из перечисленных углеводородов будет наиболее дешевое, подготовка которого для окисления в электрохимическом генераторе не вызывает существенных технологических затруднений и значительного его удорожания.

Если теперь еще раз обратиться к табл. 1 и проследить весовую энергоёмкость топлив с учетом веса кислорода, потребного для окисления, то водород и в этом случае останется на первом месте, однако разница с другими топливами оказывается незначительной. Ниже приведены данные энергоёмкости топлив этого ряда, выбранные из табл. 1 (*квт.ч/кг* при 600°С) с учетом веса топлива и окислителя (кислорода):

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H_2	$C_{14}H_{30}$	C_8H_{18}	C_6H_{14}	C_5H_{12}	C_3H_8	N_2H_4	C_8H_{18}
3,13	2,95	2,94	2,93	2,93	2,90	2,86	2,80
IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	
CH_4	$C_7H_{16}O$	$C_4H_{10}O$	C	NH_3	CO	CH_4O	
2,77	2,69	2,56	2,50	2,33	1,31	0,83	

Таблица 2

Термодинамические характеристики различных высокоактивных энергетических пар (топливо—окислитель)

№ п.п.	Токообразующая реакция	Изменение изобарно-изотермического потенциала, $-\Delta G_T^0$, ккал/моль			Расчетное значение э. д. с., в			Удельная энергоёмкость, <i>квт.ч</i> на 1 кг реагирующих веществ			Расчетное значение к. п. д., %		
		298°	600°	900°	298°	600°	900°	298°	600°	900°	298°	600°	900°
1	$Be + 0,5O_2 \rightarrow BeO(r)$	136,10	128,80	122,00	2,95	2,77	2,65	17,56	16,62	15,64	95	90,0	85,4
2	$Li + 0,5F_2 \rightarrow LiF(r)$	139,65	132,55	125,55	6,06	5,75	5,44	—	—	—	95	90,5	85,8
3*	$Be + F_2 \rightarrow BeF_2(r)$	216,90	210,50	195,00	4,70	4,56	4,23	—	—	—	95	93,0	86,0
4	$2Li + 0,5O_2 \rightarrow Li_2O(r)$	133,95	118,70	108,80	2,90	2,57	2,34	11,22	9,94	9,12	94	87,6	76,3
5	$2B + 1,5O_2 \rightarrow B_2O_3(r)$	286,40	267,00	249,70	2,07	1,92	1,80	15,36	14,36	13,43	94	87,2	82,0
6	$Mg + F_2 \rightarrow MgF_2(r)$	269,40	238,20	226,15	5,42	4,97	4,90	—	—	—	95	90,5	85,5
7	$B + 1,5F_2 \rightarrow BF_3(r)$	378,00	355,30	332,90	3,80	3,80	3,70	—	—	—	98	97,1	95,5
8	$2B + 1,5O_2 \rightarrow Al_2O_3(r)$	306,40	289,90	273,80	2,70	2,56	2,40	8,14	7,65	7,17	94	88,8	83,2
9	$Al + 1,5F_2 \rightarrow AlF_3(r)$	360,00	349,60	339,40	4,42	4,19	3,95	—	—	—	95	90,0	85,0
10	$Si + 2F_2 \rightarrow SiF_4(r)$	277,70	265,30	253,50	6,02	5,75	5,50	—	—	—	97	94,5	92,0
11	$Ca + F_2 \rightarrow CaF_2(r)$	136,10	128,40	120,75	2,95	2,78	2,62	6,51	6,14	5,77	95	89,5	84,0
12	$Mg + 0,5O_2 \rightarrow MgO(r)$	64,52	65,150	65,45	2,80	2,82	2,84	—	—	—	100	101,5	102,0
13	$0,5H_2 + 0,5F_2 \rightarrow HF(r)$	189,90	177,10	164,60	2,06	1,92	1,78	7,86	7,31	6,81	94	87,5	81,5
14	$Si + 2O_2 \rightarrow SiO_2(r)$	144,35	129,00	114,20	5,59	5,27	4,95	—	—	—	95	89,5	84,5
15	$Na + 0,5F_2 \rightarrow NaF(r)$	144,35	136,95	129,65	3,13	2,97	2,81	—	—	—	95	90,5	85,5
16	$Ca + 0,5O_2 \rightarrow CaO(r)$	107,69	108,00	108,30	3,33	3,34	3,35	4,19	3,97	3,76	100	100,5	101,0
17	$2Li + S \rightarrow Li_2S(r)$	92,50	87,00	84,45	4,01	3,77	3,66	—	—	—	94	89,0	86,5
18	$Li + 0,5Cl_2 \rightarrow LiCl(r)$	151,85	140,90	129,90	1,65	1,53	1,41	—	—	—	93	86,6	80,0
19	$C + 2F_2 \rightarrow CF_4(r)$	165,60	158,50	142,00	3,50	3,40	3,00	—	—	—	94	90,0	80,7
20*	$Zn + F_2 \rightarrow ZnF_2(r)$	141,40	129,70	118,85	3,06	2,82	2,58	—	—	—	92	85,0	77,5
21	$Mg + Cl_2 \rightarrow MgCl_2(r)$	89,80	87,16	84,53	1,95	1,89	1,83	—	—	—	97	94,3	91,5
22	$2Na + S \rightarrow Na_2S(r)$	153,00	141,00	141,00	2,21	2,00	2,00	—	—	—	92	85,0	85,0
23	$Al + 1,5Cl_2 \rightarrow AlCl_3(r)$	88,45	81,10	70,00	1,42	1,29	1,10	—	—	—	89	81,5	70,5
24*	$Zn + Cl_2 \rightarrow ZnCl_2(r)$	22,75	23,40	23,90	0,96	0,99	1,01	—	—	—	100	106,0	108,0
25	$0,5H_2 + 0,5Cl_2 \rightarrow HCl(r)$												

* Для токообразующих реакций 3, 20, 24 данные приведены для температур 298, 500, и 1000°К.

Как видно из данных ряда, энергоемкость тетрадекана, занимающего второе место, только на 5% меньше, чем водорода. Поэтому для всех космических, подводных или подземных автономных энергетических установок окислительно-восстановительная пара кислород — керосин практически равноценна паре кислород — водород.

Наконец, если по данным табл. 1 проследить изменение энергоемкости с учетом веса воздуха, используемого в качестве окислителя, то можно получить новый ряд энергоемкости топлив (*квт·ч/кг*) при 600°С:

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
N_2H_4	$C_{14}H_{30}$	C_8H_{18}	C_6H_{14}	C_5H_{12}	C_3H_8	H_2	C_8H_{16}
0,92	0,83	0,82	0,82	0,81	0,81	0,79	0,79
IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	
$C_7H_{16}O$	CH_4	$C_3H_{10}O$	C	NH_3	CO	CH_2O	
0,77	0,76	0,74	0,73	0,71	0,59	0,50	

В этом случае на первое место выдвигается такое топливо, как гидразин, затем идут керосиновые и бензиновые фракции. Пропан, водород, аммиак, высшие спирты занимают промежуточное место. Замыкают ряд окись углерода и метанол, обладающие практически для всех рассмотренных вариантов использования наименьшей энергоемкостью.

Значительной энергоемкостью обладают высокоактивные пары окислителей и восстановителей. К высокоактивным восстановителям могут быть отнесены прежде всего активные металлы, получение которых связано с большой затратой обычных природных топлив, тем не менее энергоемкость их может быть значительно выше, чем последних, что и оправдывает их применение для специальных целей. Сюда можно отнести металлы первой, второй и отчасти третьей и четвертой групп периодической системы.

В комбинации с высокоактивными окислителями, такими как фтор, хлор, кислород, сера, можно получить ряд высокоэнергоемких пар. Особенно энергоемкими на единицу веса должны быть пары с наименьшей суммой атомных весов, но наибольшей свободной энергией в реакции соединения.

В табл. 2 приведены результаты расчетов для ряда таких специфических топлив и окислителей с наибольшей удельной энергией.

Токообразующие реакции расположены в порядке убывания удельной энергии на 1 кг реагирующих веществ, а расчеты удельной энергии на 1 кг топлива приводятся только для кислорода, так как для других окислителей они бессмысленны.

Всего было рассмотрено более пятидесяти различных сочетаний высокоактивных окислителей и восстановителей. Расчеты выполнялись аналогично предыдущим, некоторые данные по изменению изобарно-изотермического потенциала для окислов, фторидов и хлоридов были заимствованы из монографии Уикса и Блока [7], а по сульфидам — из справочника [8].

Отсутствующие в справочной литературе значения энтропий некоторых соединений для газообразных веществ приближенно рассчитывались по правилу Кобозева [9], а для конденсированных фаз — по Веннеру [10].

Из сопоставления данных табл. 1 и 2 видно, что энергоемкость на единицу массы реагентов вплоть до 15-й токообразующей реакции табл. 2 выше, чем для 1-й в табл. 1, а удельная энергия пары бериллий — кислород почти в два раза выше, чем у пары водород — кислород.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Даниель-Бек, М. З. Миц, В. В. Сысоева, М. В. Тихонова. Труды 4-го совещания по электрохимии. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 794.

2. В. С. Даниель-Бек, М. З. Миц, В. В. Сысоева, М. В. Тихонова. Ж. прикл. химии, 32, 649 (1959).
3. E. A. De Zubey. Soc. Automotive Engrs; Preprint, 1960, 159 F; C. A., 1962, 56, № 4, 3255i.
4. Краткая химическая энциклопедия. М., «Сов. энциклопедия», 1961, т. 1, стр. 305 и 636.
5. Большая Советская энциклопедия, изд. 2. М., 1950, т. 3, стр. 378; т. 8, стр. 496.
6. Справочник химика, изд. 2. Л.—М., Госхимиздат, 1962, т. 1, стр. 564.
7. К. Е. Уикс, Ф. Е. Блок. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., «Металлургия», 1965.
8. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. Под ред. А. П. Зефирова. М., Атомиздат, 1965.
9. Н. И. Кобозев. Ж. физ. химии, 22, 1002 (1948).
10. Р. Р. Веннер. Термохимические расчеты. М., Изд-во иностр. лит., 1950.

УДК 536-777; 546.3.19

Н. Г. ИЛЮЩЕНКО, Н. И. ШУРОВ, А. И. АНФИНОГЕНОВ

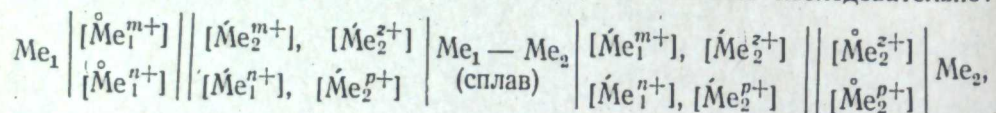
МЕТОД Э. Д. С. ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ СПЛАВОВ

Рассматривается работа гальванического элемента амальгамного типа с расплавленным соевым электролитом.

Показано, что, измерив э. д. с. сплава относительно его чистых компонентов в различных по природе электролитах, можно определить активность более благородного металла в сплаве без графического интегрирования уравнения Гиббса — Дюгема. В расчетах учитывается реакция вытеснения и наличие в электролите ионов разной валентности.

Попытка учесть величину ошибки, связанную с реакцией вытеснения, при исследовании термодинамических свойств сплавов методом электродвижущих сил была сделана Вагнером [1]. Однако полученные результаты следует считать приближенными из-за неучета возможного переноса электроотрицательного металла через электролит в сплав, а также из-за сложности учета скоростей диффузии в электролите и сплаве. Ниже приведено более строгое решение поставленной задачи.

Рассмотрим два гальванических элемента, включенных последовательно:



где $[\overset{\circ}{\text{Me}}_1^{m+}]$ и $[\overset{\circ}{\text{Me}}_1^{n+}]$ — равновесные ионно-долевые концентрации металла Me_1 валентности m и n ($m > n$) в полуэлементе, где находится чистый металл Me_1 ;

$[\overset{\circ}{\text{Me}}_2^{z+}]$ и $[\overset{\circ}{\text{Me}}_2^{p+}]$ — равновесные ионно-долевые концентрации металла Me_2 валентности z и p ($z > p$) в полуэлементе, где находится чистый металл Me_2 ;

$[\overset{\circ}{\text{Me}}_1^{m+}]$, $[\overset{\circ}{\text{Me}}_1^{n+}]$, $[\overset{\circ}{\text{Me}}_2^{z+}]$, $[\overset{\circ}{\text{Me}}_2^{p+}]$ — равновесные ионно-долевые концентрации металлов указанных валентностей в полуэлементе, где находится сплав.

Для построения полуэлементов возьмем небольшие концентрации солей металлов Me_1 и Me_2 . Тогда диффузионным потенциалом на диафрагме, разделяющей растворы, можно пренебречь и вместо активностей солей будем пользоваться их ионно-долевыми концентрациями. Условимся, что коррозия в полуэлементах мала, и ее учитывать не будем.

Количество сплава возьмем таким, чтобы при протекании реакции вы-

теснения концентрационные изменения компонентов сплава были незначительными.

Равновесные ионно-долевые концентрации металлов различных окисленных форм в полуэлементах с чистыми металлами находятся из известной общей аналитически определяемой концентрации и константы равновесия реакции взаимодействия металла с его растворенной солью [2].

Очевидно, что для определения активностей компонентов сплава необходимо также аналитически определить равновесные концентрации солей в полуэлементе, где находится сплав. Однако это не всегда представляется возможным. Особенно большие трудности возникают в определении различных окисленных форм металла.

В полуэлемент, где находится сплав, зададим $\dot{N}_{\text{Me}_1}^{m+}$ грамм-катионов металла Me_1 валентности m на 1 грамм-катион соли-растворителя. Так как соль металла Me_2 в электролите образовалась только за счет реакции вытеснения, то можно записать равенство

$$m\dot{N}_{\text{Me}_1}^{m+} + n\dot{N}_{\text{Me}_1}^{n+} + z\dot{N}_{\text{Me}_2}^{z+} + p\dot{N}_{\text{Me}_2}^{p+} = m\dot{N}_{\text{Me}_1}^{m+}, \quad (1)$$

где $\dot{N}_{\text{Me}_1}^{m+}$, $\dot{N}_{\text{Me}_1}^{n+}$, $\dot{N}_{\text{Me}_2}^{z+}$ и $\dot{N}_{\text{Me}_2}^{p+}$ — равновесное число грамм-катионов обозначенных металлов с указанной валентностью в полуэлементе, где находится сплав.

Это уравнение легко свести к уравнению с двумя неизвестными. Для этого рассмотрим элементы как окислительно-восстановительные. Электродвижущие силы их \mathcal{E}_1 (между сплавом и менее благородным металлом Me_1) и \mathcal{E}_2 (между сплавом и металлом Me_2) будут связаны с концентрациями металлов или числом их грамм-катионов в полуэлементах уравнениями:

$$a) \mathcal{E}_1 = \frac{RT}{(m-n)F} \ln \frac{[\overset{\circ}{\text{Me}}_1^{m+}][\overset{\circ}{\text{Me}}_1^{n+}]}{[\overset{\circ}{\text{Me}}_1^{n+}][\overset{\circ}{\text{Me}}_1^{m+}]} = \frac{RT}{(m-n)F} \ln \frac{\dot{N}_{\text{Me}_1}^{m+}[\overset{\circ}{\text{Me}}_1^{n+}]}{\dot{N}_{\text{Me}_1}^{n+}[\overset{\circ}{\text{Me}}_1^{m+}]},$$

откуда

$$\dot{N}_{\text{Me}_1}^{n+} = \dot{N}_{\text{Me}_1}^{m+} \frac{[\overset{\circ}{\text{Me}}_1^{n+}]}{[\overset{\circ}{\text{Me}}_1^{m+}]} e^{-\frac{(m-n)F \cdot \mathcal{E}_1}{RT}}$$

Обозначив в последнем уравнении $\frac{[\overset{\circ}{\text{Me}}_1^{n+}]}{[\overset{\circ}{\text{Me}}_1^{m+}]} e^{-\frac{(m-n)F \cdot \mathcal{E}_1}{RT}}$ через A , получим:

$$\dot{N}_{\text{Me}_1}^{n+} = A \cdot \dot{N}_{\text{Me}_1}^{m+}. \quad (2)$$

$$b) \mathcal{E}_2 = \frac{RT}{(z-p)F} \ln \frac{[\overset{\circ}{\text{Me}}_2^{p+}][\overset{\circ}{\text{Me}}_2^{z+}]}{[\overset{\circ}{\text{Me}}_2^{z+}][\overset{\circ}{\text{Me}}_2^{p+}]} = \frac{RT}{(z-p)F} \ln \frac{\dot{N}_{\text{Me}_2}^{p+}[\overset{\circ}{\text{Me}}_2^{z+}]}{\dot{N}_{\text{Me}_2}^{z+}[\overset{\circ}{\text{Me}}_2^{p+}]},$$

или

$$\dot{N}_{\text{Me}_2}^{p+} = \dot{N}_{\text{Me}_2}^{z+} \frac{[\overset{\circ}{\text{Me}}_2^{p+}]}{[\overset{\circ}{\text{Me}}_2^{z+}]} \cdot e^{-\frac{(z-p)F \cdot \mathcal{E}_2}{RT}}$$

Обозначив $\frac{[\dot{M}e_2^{p+}]}{[\dot{M}e_2^{z+}]} \cdot e^{\frac{(z-p)F\mathcal{E}_2}{RT}}$ через B , получим

$$\dot{N}_{Me_2^{p+}} = B \dot{N}_{Me_2^{z+}}, \quad (3)$$

Подставив найденные значения числа грамм-катионов низших валентностей металлов Me_1 и Me_2 в уравнение (1), будем иметь:

$$(m+nA) \dot{N}_{Me_1^{m+}} + (z+pB) \dot{N}_{Me_2^{z+}} = m \dot{N}_{Me_1^{m+}}. \quad (4)$$

В уравнении (4) равновесное число грамм-катионов $\dot{N}_{Me_1^{m+}}$ и $\dot{N}_{Me_2^{z+}}$ выразим через активности металлов в сплаве, которые связаны с электродвижущими силами элементов уравнениями:

$$\mathcal{E}_1 = \frac{RT}{mF} \ln \frac{[Me_1^{m+}]}{[\dot{M}e_1^{m+}] \cdot a_1} \quad (5)$$

и

$$\mathcal{E}_2 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\dot{M}e_2^{z+}] \cdot a_2}{[Me_2^{z+}]} \quad (6)$$

откуда находим

$$[\dot{M}e_1^{m+}] = a_1 [\dot{M}e_1^{m+}] \cdot e^{\frac{mF\mathcal{E}_1}{RT}}, \quad [\dot{M}e_2^{z+}] = a_2 [\dot{M}e_2^{z+}] \cdot e^{-\frac{zF\mathcal{E}_2}{RT}}$$

Обозначив $[\dot{M}e_1^{m+}] \cdot e^{\frac{mF\mathcal{E}_1}{RT}}$ через $[C_{Me_1^{m+}}]$, а $[\dot{M}e_2^{z+}] \cdot e^{-\frac{zF\mathcal{E}_2}{RT}}$ через $[C_{Me_2^{z+}}]$, получим

$$[\dot{M}e_1^{m+}] = [C_{Me_1^{m+}}] \cdot a_1 \quad (7)$$

и

$$[\dot{M}e_2^{z+}] = [C_{Me_2^{z+}}] \cdot a_2. \quad (8)$$

В уравнениях (7) и (8) ионно-долевые концентрации $[\dot{M}e_1^{m+}]$ и $[\dot{M}e_2^{z+}]$ выразим через число грамм-катионов, помня при этом, что количество грамм-катионов растворителя нами взято равным единице:

$$\frac{\dot{N}_{Me_1^{m+}}}{1 + \dot{N}_{Me_1^{m+}} + \dot{N}_{Me_1^{n+}} + \dot{N}_{Me_2^{z+}} + \dot{N}_{Me_2^{p+}}} = [C_{Me_1^{m+}}] \cdot a_1,$$

$$\frac{\dot{N}_{Me_2^{z+}}}{1 + \dot{N}_{Me_1^{m+}} + \dot{N}_{Me_1^{n+}} + \dot{N}_{Me_2^{z+}} + \dot{N}_{Me_2^{p+}}} = [C_{Me_2^{z+}}] \cdot a_2,$$

или, согласно уравнениям (2) и (3),

$$\frac{\dot{N}_{Me_1^{m+}}}{1 + (1+A) \dot{N}_{Me_1^{m+}} + (1+B) \dot{N}_{Me_2^{z+}}} = [C_{Me_1^{m+}}] \cdot a_1, \quad (9)$$

$$\frac{\dot{N}_{Me_2^{z+}}}{1 + (1+A) \dot{N}_{Me_1^{m+}} + (1+B) \dot{N}_{Me_2^{z+}}} = [C_{Me_2^{z+}}] \cdot a_2. \quad (10)$$

Решая уравнения (9) и (10) совместно относительно $\dot{N}_{Me_2^{z+}}$ и $\dot{N}_{Me_1^{m+}}$, находим

$$\dot{N}_{Me_1^{m+}} = \frac{[C_{Me_1^{m+}}] \cdot a_1}{1 - (1+A) [C_{Me_1^{m+}}] \cdot a_1 - (1+B) [C_{Me_2^{z+}}] \cdot a_2}, \quad (11)$$

$$\dot{N}_{Me_2^{z+}} = \frac{[C_{Me_2^{z+}}] \cdot a_2}{1 - (1+A) [C_{Me_1^{m+}}] \cdot a_1 - (1+B) [C_{Me_2^{z+}}] \cdot a_2}. \quad (12)$$

Подставив равновесные числа грамм-катионов из уравнений (11) и (12) в уравнение (4), окончательно получим

$$[(m+nA) + m(1+A) \dot{N}_{Me_1^{m+}}] [C_{Me_1^{m+}}] a_1 + [(z+pB) + m(1+B) \dot{N}_{Me_1^{m+}}] [C_{Me_2^{z+}}] \times a_2 = m \dot{N}_{Me_1^{m+}}. \quad (13)$$

Уравнение (13), так же как и уравнение (4), содержит два неизвестных. Без дополнительных экспериментальных данных задача в рассматриваемом нами варианте решения не имеет. Однако если мы заменим в элементах растворитель, например, хлоридный на бромидный, йодидный, фторидный или их смеси, то изменится константа равновесия реакции вытеснения и константа равновесия реакции взаимодействия чистых металлов с их растворенными солями. Это значит, что при том же составе сплава изменятся доли ионов низших валентностей металлов Me_1 и Me_2 , а также изменится количество прореагировавшей соли Me_1 со сплавом.

Влияние аниона соли-растворителя на константу равновесия реакции вытеснения рассмотрено Тамманом [3]. Детально этот вопрос исследован также Ю. К. Делимарским и Б. Ф. Марковым [4].

После замены электролита и измерения равновесных электродвижущих сил гальванических элементов при тех же температурных условиях проведем расчет описанным выше способом. Тогда получим уравнение, аналогичное уравнению (13):

$$[(m+nA') + m(1+A') \dot{N}_{Me_1^{m+}}] [C_{Me_1^{m+}}] \cdot a_1 + [(z+pB') + m(1+B') \dot{N}_{Me_1^{m+}}] [C_{Me_2^{z+}}] a_2 = m \dot{N}_{Me_1^{m+}}. \quad (14)$$

Решая уравнения (13) и (14) совместно, находим активности металлов в сплаве. При этом нами учтена реакция вытеснения, а также учтено наличие в электролите ионов металлов в различных окисленных формах.

Принятое нами условие, что состав сплава не изменяется в результате реакции вытеснения, вовсе не обязательное. Если установить зависимость равновесных электродвижущих сил элементов при заданной температуре от состава сплава в двух различных электролитах, то для каждого состава сплава (состав сплава определяется после опыта) мы можем составить два уравнения с двумя неизвестными, решение которых дает возможность определить активности компонентов сплава.

Построение второго гальванического элемента также не обязательно, если известны кажущиеся стандартные электродные потенциалы металлов Me_1 и Me_2 . Тогда E_2 рассчитывается известным способом.

Для наглядности рассмотрим несколько конкретных примеров.

1. Возьмем случай, когда равновесие чистых металлов Me_1 и Me_2 с их растворенными солями сильно сминуто в сторону образования ионов выс-

шей валентности. Тогда концентрациями ионов низших валентностей обоих металлов можно пренебречь, или из уравнения (3) и (4) следует, что коэффициенты A и B очень малы. Пусть в нашем случае высшие валентности металлов одинаковы ($z=m$). Пренебрегая слагаемыми, в которые входят величины A и B , преобразуем уравнение (13):

$$[C_{Me_1^{m+}}] \cdot a_1 + [C_{Me_2^{m+}}] \cdot a_2 = \frac{\overset{\circ}{N}_{Me_1^{m+}}}{1 + \overset{\circ}{N}_{Me_1^{m+}}} = [Me_1^{m+}],$$

здесь $[Me_1^{m+}]$ — заданная начальная ионно-долевая концентрация металла Me_1 валентности m в полуэлементе, где находится сплав.

Аналогичный вид примет уравнение (14):

$$[C_{Me_1^{m+}}] \cdot a_1 + [C_{Me_2^{z+}}] \cdot a_2 = \frac{\overset{\circ}{N}_{Me_1^{m+}}}{1 + \overset{\circ}{N}_{Me_1^{m+}}} = [Me_1^{m+}],$$

где $[Me_1^{m+}]$ — заданная начальная ионно-долевая концентрация металла Me_1 валентности m в полуэлементе, где находится сплав.

Решая эти уравнения совместно, находим активности металлов в сплаве.

2. Когда компоненты сплава стоят далеко друг от друга в электрохимическом ряду напряжений, то реакцией вытеснения можно пренебречь. В этом случае уравнение (13) с двумя неизвестными переходит в уравнение с одним неизвестным

$$[(m+nA) + m(1+A) \overset{\circ}{N}_{Me_1^{m+}}] [C_{Me_1^{m+}}] \cdot a_1 = m \overset{\circ}{N}_{Me_1^{m+}}.$$

Последнее уравнение учитывает концентрационные изменения в электролите полуэлементов, вызванные различным ионным состоянием потенциалопределяющих ионов у чистого металла и сплава. Аналогичное уравнение нами выведено ранее, но с другими начальными условиями [5].

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что метод электродвижущих сил позволяет определять с достаточной точностью термодинамические константы сплавообразования для всех металлических сплавов, включая и те, компоненты которых находятся близко друг от друга в электрохимическом ряду напряжений. При этом активность более благородного металла в сплаве находится непосредственным расчетом из экспериментальных данных. Аналогичный расчет можно провести для тройных и более сложных сплавов. Предлагаемый метод расчета термодинамических констант сплавообразования окажется полезным при исследовании сплавов в узкой области их составов. При этом можно ограничиться небольшим числом экспериментов, так как для определения активности более благородного металла в сплаве метод исключает графическое интегрирование в области изменения активности от чистого более благородного металла до заданного состава сплава, а также исключает ошибку, которая возникает при этом.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Wagner, A. Wernner, J. Electrochem. Soc., 110, № 4, 326 (1963).
2. М. В. Смирнов, Н. Я. Чукреев. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 3, 3 (1962).
3. G. Tamman, H. Samson-Himmelstjerna. Zs anorg. Chem., 216, 287 (1934).
4. Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Марков. Электрохимия расплавленных солей. М., Металлургиздат, 1960, стр. 232.
5. Н. Г. Илющенко, Н. И. Корнилов, А. И. Афиногенов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 8, 65 (1966).

УДК 541.134:541.123.24

В. Е. СОЛОМАТИН, Н. Г. ИЛЮЩЕНКО, Н. И. КОРНИЛОВ, Г. И. БЕЛЯЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ Fe — Pd МЕТОДОМ Э. Д. С.

Измерены электродвижущие силы гальванических элементов с электродами из чистого железа и железо-палладиевых сплавов с содержанием железа от 4,15 до 98,23 ат.% в расплавленной солевой смеси KCl — NaCl + 2÷5 вес.% FeCl₂ в интервале температур 950—1200° К.

Из экспериментальных данных рассчитаны активности железа в сплавах с учетом концентрационных изменений потенциалопределяющих ионов в полуэлементах.

Вычислены интегральные величины энергии Гиббса энтропии и энтальпии сплавов Fe — Pd в исследованном интервале составов и температур.

Расширению области применения палладиевых сплавов [1] несомненно будет способствовать исследование их физических, физико-химических свойств и диаграмм состояния. Сплавы палладия с железом обладают хорошими магнитными и электрическими свойствами [2—4]. Диаграмма состояния системы железо — палладий была впервые построена А. Т. Григорьевым [5, 6] на основании термического и микроструктурного анализа, измерения твердости и температурного коэффициента электропроводности. В более поздних работах [7, 8] уточняется положение фазовых областей.

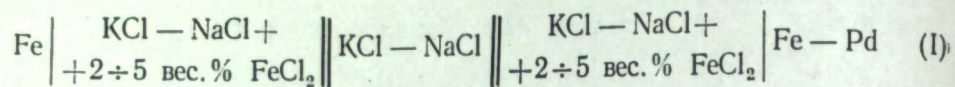
В работе [9] были изучены термодинамические свойства этой системы в области твердых растворов в интервале температур 1473—1733° К из данных по окислению железа.

Нами была поставлена задача изучить термодинамические свойства системы железо — палладий методом э. д. с. в интервале температур 1023—1123° К.

Экспериментальная часть

Исходными материалами для приготовления сплавов системы Fe — Pd служили порошок карбонильного особо чистого железа ВЗ, содержащий 1·10⁻² вес.% Ni и 6·10⁻³ вес.% других примесей, и палладиевая чернь, полученная восстановлением хлористого палладия (МРТУ 6—09 № 1964—64) формиатом натрия. Порошки металлов, взятые в определенных соотношениях, растирали в агатовой ступке, затем прессовали в таблетки и сплавляли в алундовых тиглях под вакуумом 10⁻⁴—10⁻⁶ мм. рт. ст. Не вынимая из печи, сплавы гомогенизировали 6—12 ч при температуре 1473—1573° К, затем 100—200 ч отжигали при температуре 973—1173° К. Металлографический анализ показал однородность образцов по фазовому составу во всем объеме.

Измерения э. д. с. концентрационных цепей:



проводили в ячейке, изображенной на рис. 1.

Хлориды калия и натрия имели квалификацию «х.ч.», хлористое железо «ч.д.а»

Удаление влаги из солей и их сплавление проводили под током сухого хлористого водорода. Затем расплавленный электролит выдерживали с порошком железа в течение нескольких часов. Ячейку во время опытов заполняли очищенным и осушенным аргонем. Температуру в ячейке, помещенной в массивный металлический блок, поддерживали постоянной с точностью $\pm 2^\circ$.

Электродом сравнения служил железный электрод, приготовленный сплавлением из порошка карбонильного железа. Разность потенциалов между электродами измеряли высокоомным потенциометром Р-307, используя нуль-гальванометр типа М-195-3. За достоверные величины равновесных потенциалов брали те, которые в течение 1—2 ч оставались постоянными в пределах ± 5 мв для сплавов, бедных по железу, и $\pm 0,5$ мв для сплавов, богатых по железу. В начале опыта равновесие устанавливалось за 18—30 ч, в дальнейшем при изменении температуры ячейки на $40-50^\circ$ — за 6—12 ч.

Результаты опытов и их обсуждение

Результаты измерения э. д. с. гальванических элементов для электродов разного состава в зависимости от температуры представлены на рис. 2. На рис. 3 дана зависимость э. д. с. от состава сплава при 1023°K . В связи с тем, что в узких по составу двухфазных областях ($\gamma + \gamma_1$) и ($\gamma_1 + \gamma_2$) не были получены надежные значения э. д. с. излучены надежные значения э. д. с. исследованных сплавов, они представлены за небольшого количества нами на рис. 3 штрихами.

Гетерогенное поле состояний между упорядоченной фазой γ_2 и γ -твердым раствором из наших измерений э. д. с. (рис. 4) получено шире, чем в работе [8].

Как видно из рис. 2, э. д. с. ячейки в соответствующих областях диаграммы состояния находится в линейной зависимости от температуры. Экспериментальные значения э. д. с. хорошо укладываются на прямых, уравнения которых для исследованных сплавов рассчитаны по методу наименьших квадратов [10]:

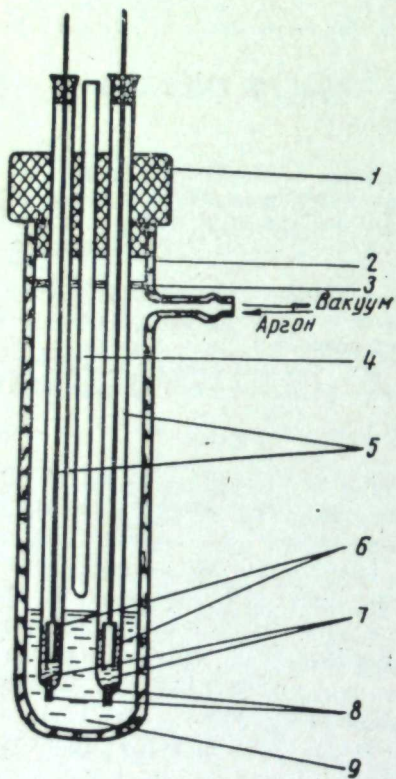


Рис. 1. Ячейка для измерения э. д. с.
1 — резиновая пробка; 2 — кварцевая пробирка; 3 — экран из фторопласта; 4 — чехол для термопары; 5 — кварцевые капсулы для электродов; 6 — электроды на молибденовых токоподводах; 7 — расплав $\text{KCl} - \text{NaCl} + 2 \div 5$ вес. % FeCl_2 ; 8 — асбестовые диафрагмы; 9 — эквимольная смесь $\text{KCl} - \text{NaCl}$.

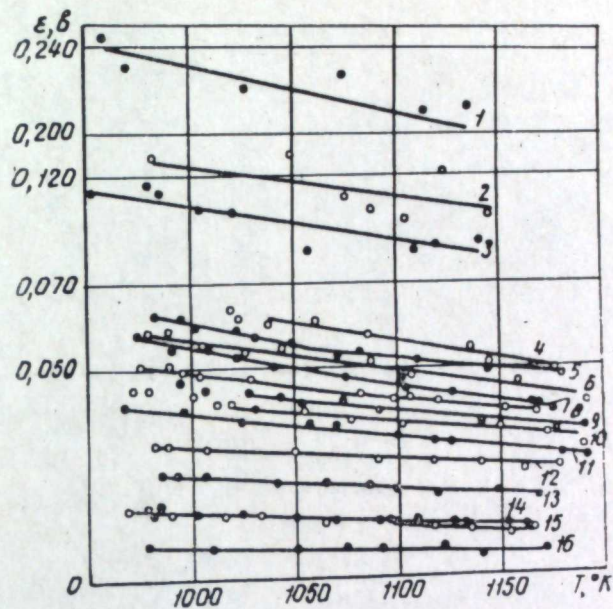


Рис. 2. Зависимость э. д. с. ячейки от температуры для составов:

1 — 4,15; 2 — 16,08; 3 — 19,78; 4 — 25,50; 5 — 30,41;
6 — 32,48; 7 — 37,12; 8 — 42,01; 9 — 46,46; 10 — 47,31;
11 — 50,88; 12 — 57,07; 13 — 65,02; 14 — 76,18; 15 —
83,23; 16 — 98,23 ат. % Fe.

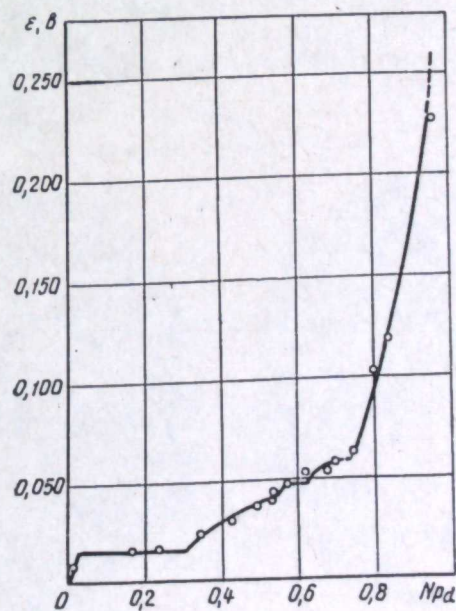


Рис. 3. Зависимость э. д. с. ячейки от состава сплавов при температуре 1023°K .

N_{Fe}	$\epsilon = f(T)$
	α -фаза
0,9823	$\epsilon = 0,0233 - 1,50 \cdot 10^{-5} T \pm 0,0002$
	$\alpha + \gamma$ -фазы
	$\epsilon = 0,048 - 3,13 \cdot 10^{-5} T \pm 0,001$
	γ -фаза
0,8323	$\epsilon = 0,0540 - 3,72 \cdot 10^{-5} T \pm 0,0005$
0,7618	$\epsilon = 0,0361 - 2,07 \cdot 10^{-5} T \pm 0,0003$
0,6502	$\epsilon = 0,0582 - 3,36 \cdot 10^{-5} T \pm 0,0004$
0,5707	$\epsilon = 0,0596 - 2,83 \cdot 10^{-5} T \pm 0,0006$
0,5088	$\epsilon = 0,0940 - 5,47 \cdot 10^{-5} T \pm 0,0005$
0,4731	$\epsilon = 0,081 - 3,95 \cdot 10^{-5} T \pm 0,001$
0,4646	$\epsilon = 0,092 - 4,70 \cdot 10^{-5} T \pm 0,001$
0,4201	$\epsilon = 0,1037 - 5,53 \cdot 10^{-5} T \pm 0,0004$
	γ_1 -фаза
0,4201	$\epsilon = 0,1122 - 6,33 \cdot 10^{-5} T \pm 0,0005$
	γ_2 -фаза
0,3712	$\epsilon = 0,139 - 8,40 \cdot 10^{-5} T \pm 0,001$
0,3248	$\epsilon = 0,129 - 7,25 \cdot 10^{-5} T \pm 0,001$
0,3041	$\epsilon = 0,166 - 10,50 \cdot 10^{-5} T \pm 0,002$
	γ -фаза
0,3712	$\epsilon = 0,140 - 8,54 \cdot 10^{-5} T \pm 0,001$
0,3248	$\epsilon = 0,128 - 7,11 \cdot 10^{-5} T \pm 0,001$
0,3041	$\epsilon = 0,122 - 6,40 \cdot 10^{-5} T \pm 0,001$
0,2550	$\epsilon = 0,150 - 8,54 \cdot 10^{-5} T \pm 0,002$
0,1978	$\epsilon = 0,269 - 16,2 \cdot 10^{-5} T \pm 0,005$
0,1608	$\epsilon = 0,250 - 12,8 \cdot 10^{-5} T \pm 0,010$
0,0415	$\epsilon = 0,361 - 13,0 \cdot 10^{-5} T \pm 0,007$

Металлографическим анализом исследовали гомогенизированные, отожженные образцы, а также электроды после опытов. Сплавы, богатые по железу, травили 50% HNO₃ + 50% HF, сплавы, бедные по железу, — в царской водке или анодным растворением в смеси 20% HCl + 80% ацетона.

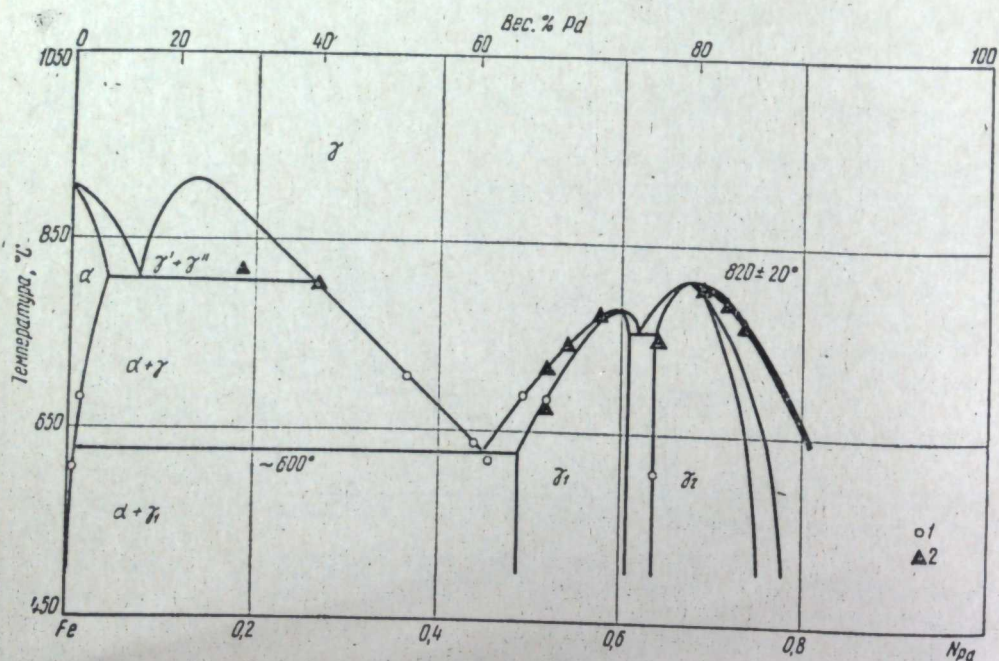


Рис. 4. Диаграмма состояния системы Fe—Pd.
1 — данные [8], 2 — наши данные.

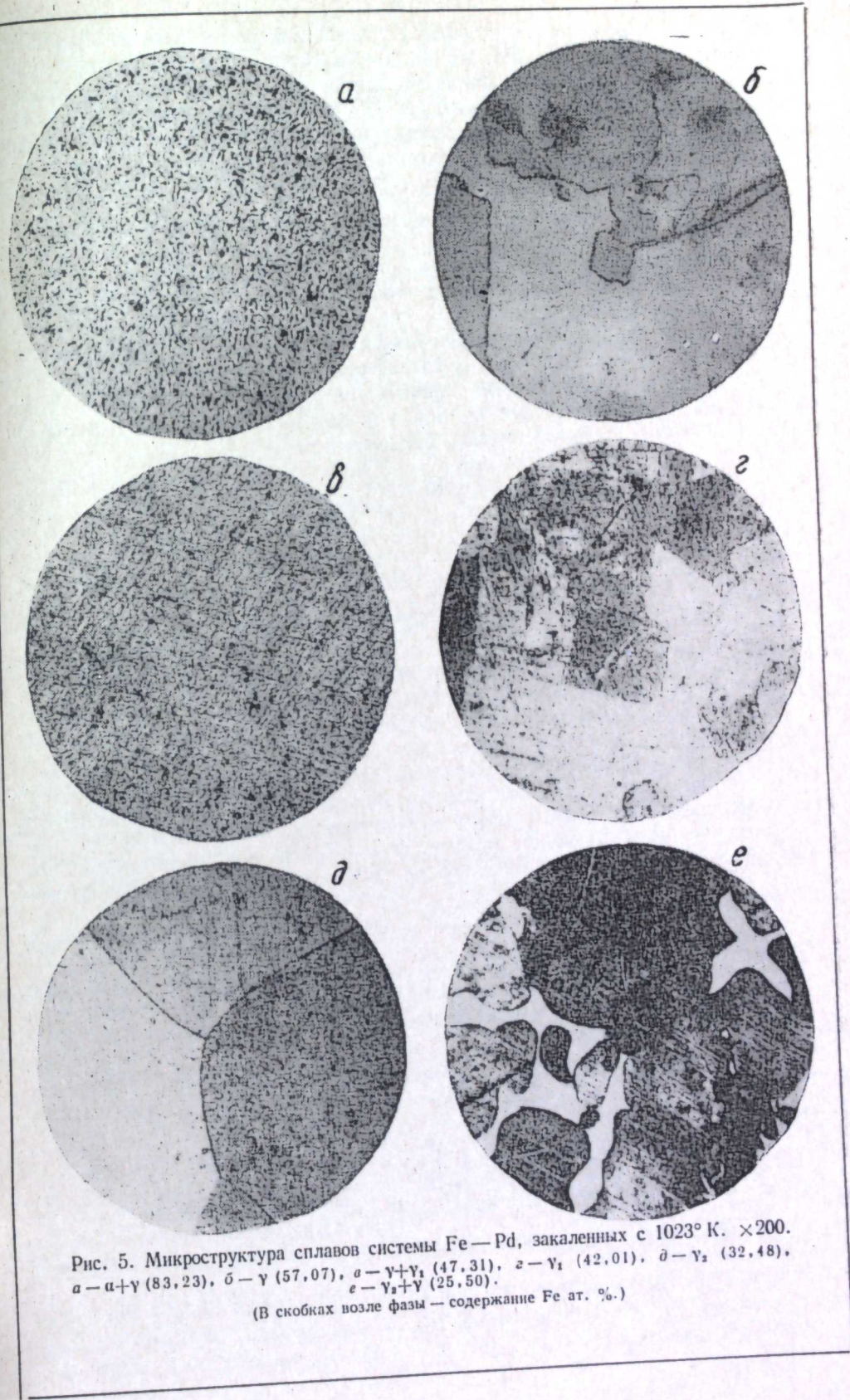


Рис. 5. Микроструктура сплавов системы Fe—Pd, закаленных с 1023° К. $\times 200$.
а — $\alpha + \gamma$ (83,23), б — γ (57,07), в — $\gamma + \gamma_1$ (47,31), г — γ_1 (42,01), д — γ_2 (32,48),
е — $\gamma_2 + \gamma$ (25,50).
(В скобках возле фазы — содержание Fe ат. %.)

На рис. 5 представлены микроструктуры сплавов в различных областях диаграммы состояния Fe—Pd. Фазовый микроструктурный анализ показал, что исследованные нами сплавы в основном соответствовали фазовой диаграмме состояния системы железо—палладий, приведенной в работе [8], однако металлографическим исследованием обнаружена более широкая двухфазная область ($\gamma_2 + \gamma$).

Расчет активностей компонентов в системе Fe—Pd

Для исследования термодинамических свойств нами использовался гальванический элемент типа (I), где межэлектродное пространство разделено асбестовыми диафрагмами. Так как концентрацию потенциалопределяющих ионов брали малой (общая мольно-долевая концентрация железа в расплаве была $(0,6-2,4) \cdot 10^{-2}$), то диффузионным потенциалом на жидкостных границах полуэлементов пренебрегали, а активности ионов в уравнениях для электродного потенциала и константы равновесия заменяли концентрациями. Э. д. с. такого элемента

$$e = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{Fe^{2+}}'}{C_{Fe^{2+}}^0 \cdot a_{Fe}}, \quad (1)$$

или

$$e = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Fe^{+}}'}{C_{Fe^{+}}^0 \cdot a_{Fe}}, \quad (2)$$

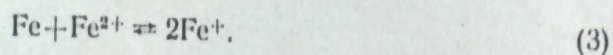
где $C_{Fe^{2+}}^0$ и $C_{Fe^{+}}^0$ — концентрации ионов железа указанных валентностей у электрода из чистого железа;

$C_{Fe^{2+}}'$ и $C_{Fe^{+}}'$ — концентрации соответствующих ионов у электрода из сплава;

a_{Fe} — активность железа в сплаве.

Чтобы определить активность железа в сплаве, необходимо знать равновесные концентрации ионов в обоих полуэлементах.

Уравнения (1) и (2) можно решить, если известна константа равновесия реакции взаимодействия железа с его растворенной солью в расплавленном электролите



Константа равновесия этой реакции была определена М. В. Смирновым, А. В. Покровским и Н. А. Логиновым [11].

Тогда для реакции (3) константа равновесия будет иметь вид

$$K = \frac{(C_{Fe^{+}}' - C_{Fe^{2+}}')^2}{C_{Fe^{2+}}' \cdot a_{Fe}}, \quad (4)$$

или

$$K = \frac{(C_{Fe^{+}}')^2}{(C_{Fe^{+}}' - C_{Fe^{2+}}') \cdot a_{Fe}}, \quad (5)$$

где C_{Fe}' — общая мольно-долевая концентрация железа в полуэлементе у железо-палладиевого сплава.

Таким образом, из уравнений (1) и (4) или (2) и (5) можно составить системы двух уравнений с двумя неизвестными (a_{Fe} и $C_{Fe^{2+}}'$ или a_{Fe} и $C_{Fe^{+}}'$).

Решение такой системы даст уравнение для нахождения активности железа в сплаве

$$a_{Fe}^I = \frac{C_{Fe}'}{C_{Fe^{2+}}^0 \cdot e^{\frac{F e}{RT}} \left(1 + \frac{C_{Fe^{2+}}^0}{C_{Fe^{+}}^0} \cdot e^{-\frac{F e}{RT}} \right)}. \quad (6)$$

Если пренебречь концентрациями одновалентных ионов железа в обоих полуэлементах (т. е. $C_{Fe}^0 = C_{Fe^{2+}}^0$ и $C_{Fe}' = C_{Fe^{2+}}'$), то получим

$$a_{Fe}^{II} = \frac{C_{Fe}'}{C_{Fe}'} \cdot e^{-\frac{2F e}{RT}}. \quad (6a)$$

Если пренебречь концентрационными изменениями в полуэлементах ($C_{Fe}^0 = C_{Fe}'$), получим

$$a_{Fe}^{III} = e^{-\frac{2F e}{RT}}, \quad (6b)$$

или

$$\ln a_{Fe} = -\frac{2F e}{RT}.$$

Расчет активностей железа в сплавах нами был выполнен по наиболее точному уравнению (6).

Концентрации одно- и двухвалентных ионов ($C_{Fe^{2+}}^0$ и $C_{Fe^{+}}^0$) в полуэлементе, где находится чистый металл, определены из константы равновесия реакции (3).

Данные химического анализа на содержание железа в электролите полуэлементов приведены в табл. 1. Железо определяли объемным бихроматным методом [12]. Точность метода при содержании железа от 0,2 до 1,0 вес. % составляла $\pm 0,02\%$, от 1,0 до 3,0 вес. % $\pm 0,05 - 0,1\%$.

Активности железа в железо-палладиевых сплавах, рассчитанные по уравнению (6), приведены в табл. 2. Для сравнения в этой таблице приведены величины активностей, рассчитанных по уравнениям (6a) и (6b).

Коэффициенты активности железа находили из соотношения

$$\gamma_{Fe} = \frac{a_{Fe}}{N_{Fe}}, \quad (8)$$

где N_{Fe} — атомная доля железа в сплаве. Коэффициенты активности Pd определяли графическим интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема [13]:

$$\log \gamma_{Pd} = - \int_{N_{Pd}=1}^{N_{Pd}} \frac{N_{Fe}}{N_{Pd}} d \log \gamma_{Fe}. \quad (9)$$

Таблица 1

Содержание Fe в полуэлементах ячейки (I)

Сплав N_{Fe} ат. доли	Электролит C_{Fe} , вес. %		Сплав, N_{Fe} ат. доли	Электролит C_{Fe} , вес. %	
	полуэле- мент со сплавом	электрод сравнения		полуэле- мент со сплавом	электрод сравнения
0,9823	0,49	0,49	0,4201	1,61	1,73
0,8323	1,76	1,94	0,3712	1,38	1,68
0,7618	0,46	0,50	0,3248	1,45	1,83
0,6502	1,81	1,85	0,3041	1,54	1,90
0,5707	1,63	1,65	0,2550	1,47	1,82
0,5088	1,55	1,75	0,1978	1,68	1,75
0,4731	1,49	1,68	0,1608	0,86	1,98
0,4646	1,74	1,98	0,0415	0,72	2,04

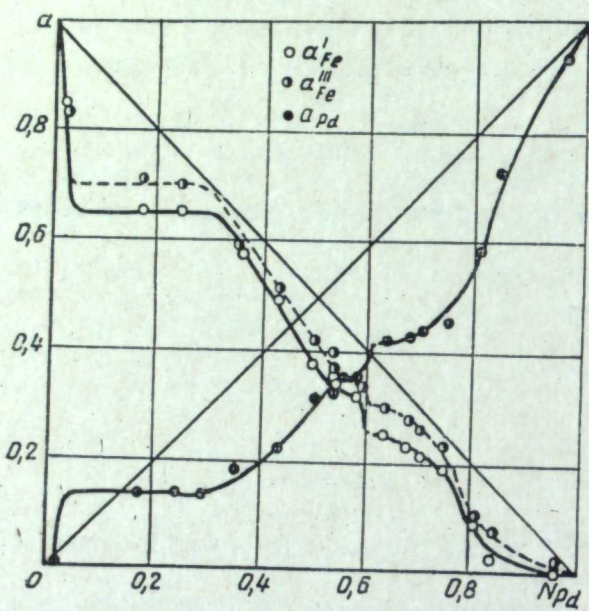


Рис. 6. Зависимость активности железа и палладия от атомной доли палладия при $T=1023^{\circ}\text{K}$.
 1 — $a_{\text{Fe}^{\text{I}}}$, 2 — $a_{\text{Fe}^{\text{III}}}$, 3 — a_{Pd} .

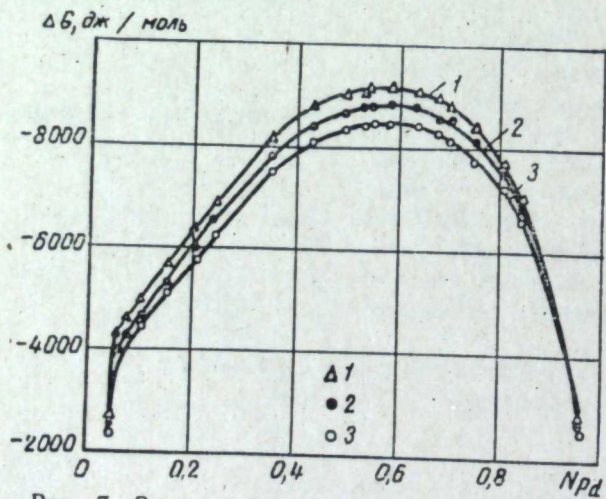


Рис. 7. Зависимость интегральной энергии Гиббса от атомной доли палладия при разных температурах.
 1 — 1023°K , 2 — 1073°K , 3 — 1123°K .

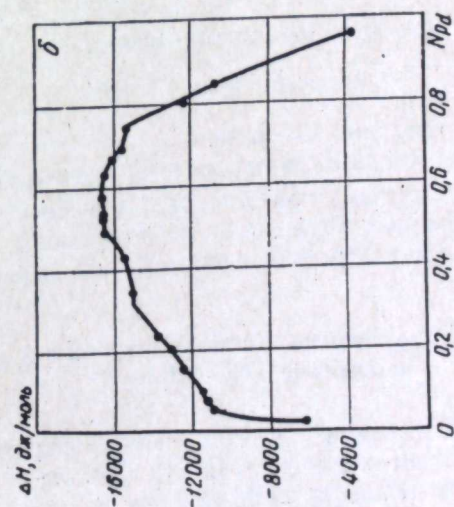
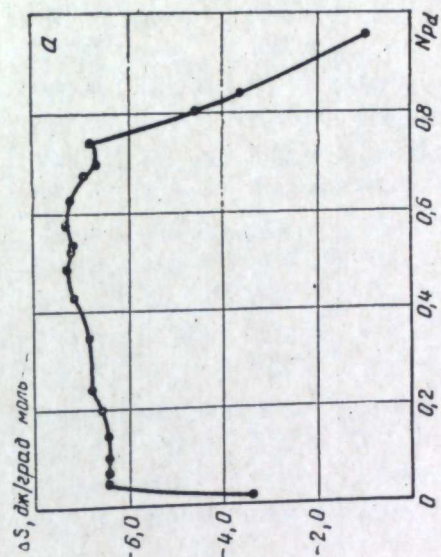


Рис. 8. Зависимость интегральной энтропии (а) и энтропии (б) Fe — Pd-сплавов от атомной доли палладия.

Таблица 2

Активности железа в железо-палладиевых сплавах

N_{Fe}	1023°K			1073°K			1123°K		
	a_{Fe}^I	a_{Fe}^{II}	a_{Fe}^{III}	a_{Fe}^I	a_{Fe}^{II}	a_{Fe}^{III}	a_{Fe}^I	a_{Fe}^{II}	a_{Fe}^{III}
0,9823	0,8393	0,8989	0,8339	0,8617	0,9434	0,8557	0,8817	0,9902	0,8742
$\alpha+\gamma$	0,6516	—	0,7033	0,6898	—	0,7401	—	—	—
0,8323	—	0,6609	—	—	0,7033	—	0,7089	0,7482	0,7769
0,7618	—	0,6963	—	—	0,7491	—	0,7163	0,7980	0,7674
0,6502	0,5752	0,5923	0,5824	0,6111	0,6359	0,6183	0,6481	0,6825	0,6543
0,5707	0,4985	0,5135	0,4990	0,5282	0,5535	0,5314	0,5652	0,5946	0,5624
0,5088	0,3762	0,3859	0,4199	0,4161	0,4312	0,4635	0,4566	0,4785	0,5072
0,4731	0,3594	0,3690	0,4003	0,3931	0,4070	0,4363	0,4268	0,4466	0,4718
0,4646	0,3316	0,3391	0,3731	0,3658	0,3775	0,4106	0,4015	0,4182	0,4489
0,4201	0,3217	0,3293	0,3407	0,3596	0,3715	0,3798	0,3991	0,4168	0,4202
0,3712	0,2496	0,2552	0,2993	0,2902	0,2993	0,3467	0,3336	0,3479	0,3973
0,3248	0,2291	0,2340	0,2854	0,2634	0,2713	0,3271	0,2991	0,3115	0,3703
0,3041	0,2180	0,2223	0,2654	0,2579	0,2651	0,3125	0,2911	0,3023	0,3517
0,2550	0,1967	0,2004	0,2395	0,2312	0,2375	0,2805	0,2683	0,2786	0,3244
0,1978	0,0887	0,0898	0,0900	0,1187	0,1209	0,1198	0,1548	0,1590	0,1552
0,1608	0,0309	0,0312	0,0701	0,0410	0,0416	0,0923	0,0519	0,0530	0,1162
0,0415	0,0020	0,0020	0,0056	0,0030	0,0030	0,0082	0,0043	0,0043	0,0117

Активность палладия находили из соотношения

$$a_{Pd} = \gamma_{Pd} \cdot N_{Pd}, \quad (10)$$

где N_{Pd} — атомная доля палладия в сплаве.

На рис. 6 представлен ход активности железа, вычисленной по формуле (6) — a_{Fe}^I и (6б) — a_{Fe}^{III} , и палладия при $T=1023^\circ K$ в зависимости от атомной доли палладия. Из рисунка видно, что оба компонента имеют отрицательные отклонения от закона Рауля в широком интервале концентраций.

Интегральные величины энергии Гиббса, энтропии и энтальпии в системе Fe — Pd

Изменения интегральных величин энергии Гиббса, энтропии и энтальпии сплавов определяли известным способом [14]. На рис. 7—8 они приведены относительно атомной доли палладия системы Fe — Pd.

Во всем исследованном интервале концентраций и температур изменение энергии Гиббса имеет отрицательную величину, что говорит о взаимодействии железа с палладием. С повышением температуры взаимодействие между компонентами ослабевает.

Изменение энтропии во всем интервале концентраций отрицательное. Это свидетельствует об образовании сверхструктур с упорядоченным расположением атомов и является подтверждением литературных данных [3, 8, 15] о наличии в этой системе упорядоченных фаз $\gamma_1(FePd)$ и $\gamma_2(FePd_3)$.

Изменение интегральной энтальпии показывает, что сплавление железа

с палладием идет с выделением тепла, причем оно достигает наибольшей величины ($\sim 16,5$ кдж/моль) при составах сплавов в области упорядоченных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Савицкий, В. П. Полякова, М. А. Тылкина. Сплавы палладия. М., «Наука», 1967.
2. А. Кушманн, К. Мюллер. Zs. angew. Phys., 17, № 7, 509 (1964).
3. А. Кушманн, К. Жесен. Zs. Metallkunde, 54, № 9, 504 (1963).
4. Макумото Хакару, Сайто Хидэо, Кобаяси Такэо. J. Japan Inst. Metals, 27, № 6, 263 (1963).
5. А. Т. Григорьев. Изв. сектора платины АН СССР, № 8, 1931, 25.
6. В. В. Куприна, А. Т. Григорьев. Ж. неорг. химии, 4, № 3, 297 (1959).
7. W. Gibson, W. Hume-Rothery. J. Iron Steel Inst., 189, 243 (1958).
8. E. Raub, H. Beeskow, O. Loebich. Zs. Metallkunde, 54, № 10, 549 (1963).
9. E. Aukrust, A. Muap. Acta Met. 10, № 5, 555 (1962).
10. Л. М. Батуер М. Е. Позин. Математические методы в химической технике. М., «Химия», 1968.
11. М. В. Смирнов, А. В. Покровский, Н. А. Логинов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 14, 55 (1970).
12. З. С. Мухина, Е. И. Никитина, Л. М. Буданова, Р. С. Володарская, Л. Я. Поляк, А. А. Тихонова. Методы анализа металлов и сплавов. М., Оборонгиз, 1959.
13. Л. С. Даркен, Р. В. Гурри. Физическая химия металлов. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
14. Я. И. Герасимов. Ж. физ. химии, 41, № 10, 2441 (1967).
15. R. Hultgren, C. A. Zarfie. Trans. AIME, 133, 58 (1939).

УДК 541.123.2 543.422.8+541.133

З. С. ВОЛЧЕНКОВА, С. Ф. ПАЛЬГУЕВ

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ОБРАЗЦОВ СИСТЕМЫ $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$

Методом рентгенографического анализа определен фазовый состав спеченных на воздухе образцов системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$ в интервале составов от 0 до 100 мол.% SrO.

Фазовые соотношения в образцах рассмотрены в свете полученных впервые данных об изменении величины суммарной проводимости в зависимости от температуры и состава. В системе обнаружен гетеротипный твердый раствор на основе окиси лантана, образование которого сопровождается резким возрастанием электропроводности. На основе окиси стронция твердого раствора не обнаружено. Не установлено и наличия химического соединения в данной системе, хотя последнее не исключено в области, богатой окисью стронция.

Ранее нами была измерена электропроводность образцов системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ и определена ее природа [1], при этом исследовались также отдельные образцы, содержащие окись лантана с добавками BeO и MgO. Как и можно ожидать в соответствии с [2], электропроводность образцов с окисью берилла и магния мало отличается от электропроводности исходной окиси лантана, так как растворимость этих окислов в ней незначительна. Электропроводность возрастает почти на два порядка с добавлением окиси кальция (до 15 мол.% при 1000°C [1], что указывает на большую растворимость CaO в La_2O_3 (16 мол.% [2]). Сказывается, по-видимому, близость ионных радиусов катионов основного окисла и добавки. В связи с этим наибольшего эффекта можно было ожидать при добавлении к La_2O_3 окиси стронция, так как радиусы катионов этих окислов еще более близки (1,14 и 1,20 Å соответственно), и в окиси лантана растворяется до 18 мол.% SrO [2].

Нами исследовано изменение электропроводности образцов системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$ в зависимости от их состава, что наиболее характеризует взаимодействие между компонентами системы [3], а также их фазовый состав.

Методика исследования

В качестве исходных материалов использовали окись лантана квалификации «ч. д. а» ($\text{Fe} \sim 0,001$; $\text{Al} \geq 0,001$; $\text{Mg} \sim 0,001$; $\text{Si} \sim 0,001\%$; $\Sigma \text{р. з.}$ — в пределах чувствительности спектрального анализа; Ti и Ni — не обнаружено) и окись стронция, полученную прокаливанием углекислого стронция квалификации «ч. д. а.» ($\text{Cr} \sim 0,03$; $\text{Mg} > 0,01$; $\text{Ca} \sim 0,03$; $\text{Ti} < 0,1$; $\text{Si} < 0,01$; $\text{Cu} < 0,001$; $\text{Fe} < 0,01$; $\text{Al} < 0,5\%$). Смесь окислов растирали в яшмовой ступке до крупности частиц около 200 меш и прессовали в виде таблеток, которые затем спекали в течение нескольких часов в силитовой печи в атмосфере

воздуха при температурах $1200-1350^\circ\text{C}$ (в зависимости от состава). В некоторых случаях для получения хорошей керамики (без трещин) процесс повторяли. После спекания измеряли линейную усадку образцов и определяли их фазовый состав рентгенографическим методом на медном излучении с ионизационной регистрацией. Затем наносили платиновую пасту на места контактов, прижигали ее и измеряли удельную суммарную электропроводность образцов в атмосфере кислород—воздух (устройство ячейки описано ранее [4, 5]). Измерение проводили контактным методом на мосте переменного тока 5000 гц [6] в интервале температур $1000-500^\circ\text{C}$.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Фазовый состав образцов системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$ представлен в табл. 1. На рис. 1 даны штрих-рентгенограммы некоторых образцов. На них вначале видны лишь линии окиси лантана и твердого раствора на ее основе (от 0 до 25 мол.% SrO в La_2O_3). Последние преобладают также на всех штрих-рентгенограммах образцов, содержащих и более высокий процент окиси стронция, до 65 мол.%. С дальнейшим увеличением содержания окиси стронция в образцах начинают преобладать линии чистой окиси стронция, появляющиеся при 30 мол.% SrO; интенсивность линий твердого раствора на основе La_2O_3 уменьшается. С изменением структуры образцов меняется их окраска: чистая окись лантана белого цвета, твердые растворы на ее основе — коричневые, по мере разбавления их окисью стронция светлеют и становятся белыми.

Температурные зависимости суммарной электропроводности образцов (рис. 2) в полулогарифмических координатах представляют собой прямые линии, некоторые с изломом (разный наклон в области высоких и низких температур). По наклону этих участков мы подсчитали температурные коэффициенты ϵ_1 и ϵ_2 из уравнения:

$$\lg(\kappa + \sigma) = A \exp(-\epsilon/kT),$$

где $(\kappa + \sigma)$ — суммарная электропроводность; T — абсолютная температура. Полученные значения для ϵ_1 и ϵ_2 и температура перехода $\epsilon_1 \rightarrow \epsilon_2$ приведены в табл. 2. С возрастанием ϵ_1 только в отдельных случаях наблюдается тенденция к увеличению температуры перехода $\epsilon_1 \rightarrow \epsilon_2$, что указывает на появление некоторых затруднений в переносе с повышением температуры (например, образцы с 35 и 40 мол.% SrO).

Кривые температурной зависимости электропроводности образцов, состоящих в основном из твердого раствора SrO в La_2O_3 идентичны по виду ($\epsilon_1 < \epsilon_2$). Появление свободной окиси стронция в образцах, содержащих 80—100 мол.% SrO, резко изменяет ход кривой температурной зависимости электропроводности (см. рис. 2).

Таблица 1
Фазовый состав и цвет спеченных твердых окислов системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$

SrO, мол. %	Фазовые составляющие	Цвет
0	La_2O_3	Белый
1,0	La_2O_3 т. р.	Беж
3,0	То же	»
5,0	»	Коричневый
10,0	»	»
12,5	»	Темно-коричневый
15,0	»	»
25,0	»	Коричневый
30,0	La_2O_3 т. р. + отд. линии SrO	Беж
33,3	То же	»
35,0	»	»
40,0	»	»
45,0	»	»
50,0	»	»
55,0	»	»
60,0	»	»
65,0	»	»
70,0	SrO + La_2O_3 т. р.	Белый
75,0	То же	»
80,0	»	»
85,0	»	»
90,0	»	»
95,0	»	»
100,0	SrO	»

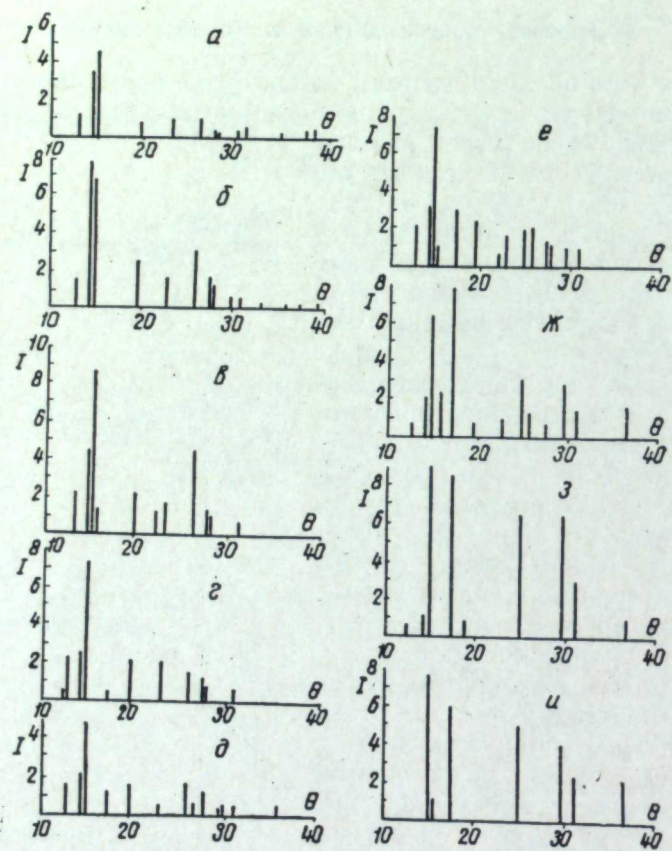


Рис. 1. Штрих-рентгенограммы спеченных образцов системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$.

Содержание SrO : а - 0,0; б - 25,0; в - 33,3; г - 50,0; д - 65,0; е - 75,0; ж - 90,0; з - 95,0; и - 100,0 мол. %.

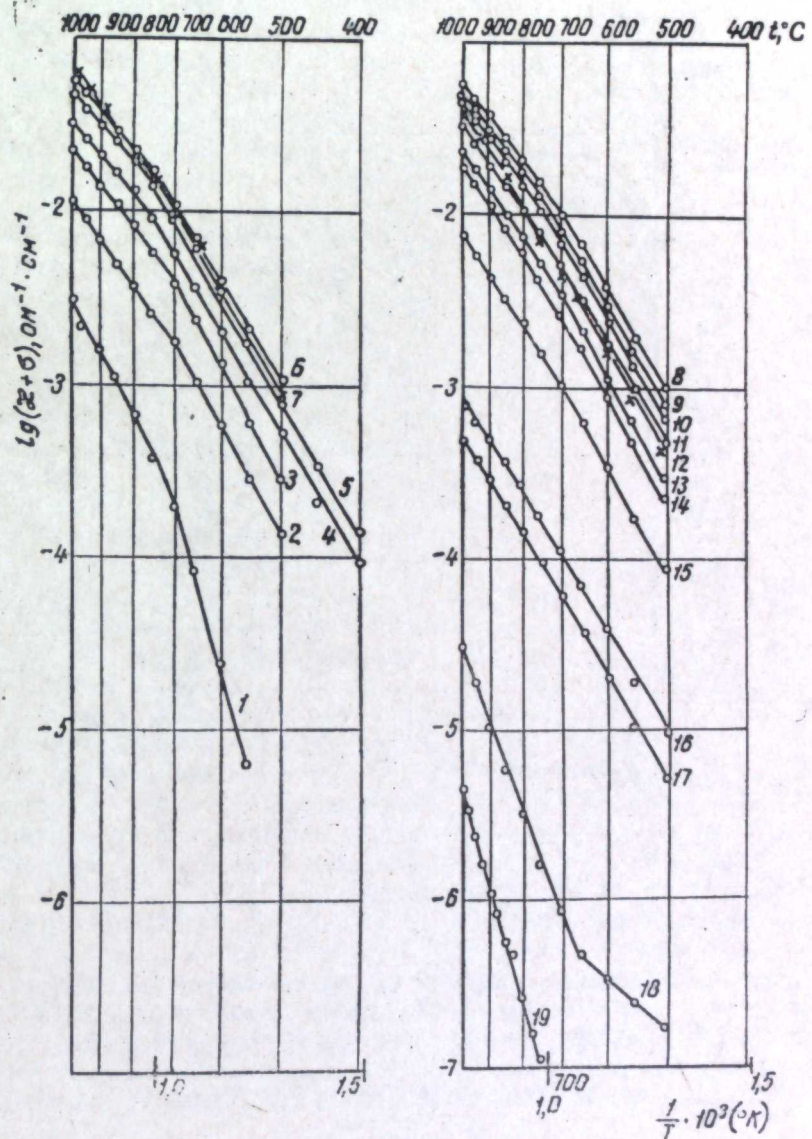


Рис. 2. Температурные зависимости суммарной электропроводности образцов системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$.

Содержание SrO_2 : 1 - 0,1; 2 - 1,0; 3 - 3,0; 4 - 5,0; 5 - 10,0; 6 - 15,0; 7 - 25,0; 8 - 33,3; 9 - 45,0; 10 - 50,0; 11 - 55,0; 12 - 60,0; 13 - 65,0; 14 - 70,0; 15 - 80,0; 16 - 85,0; 17 - 90,0; 18 - 95,0; 19 - 100 мол. %.

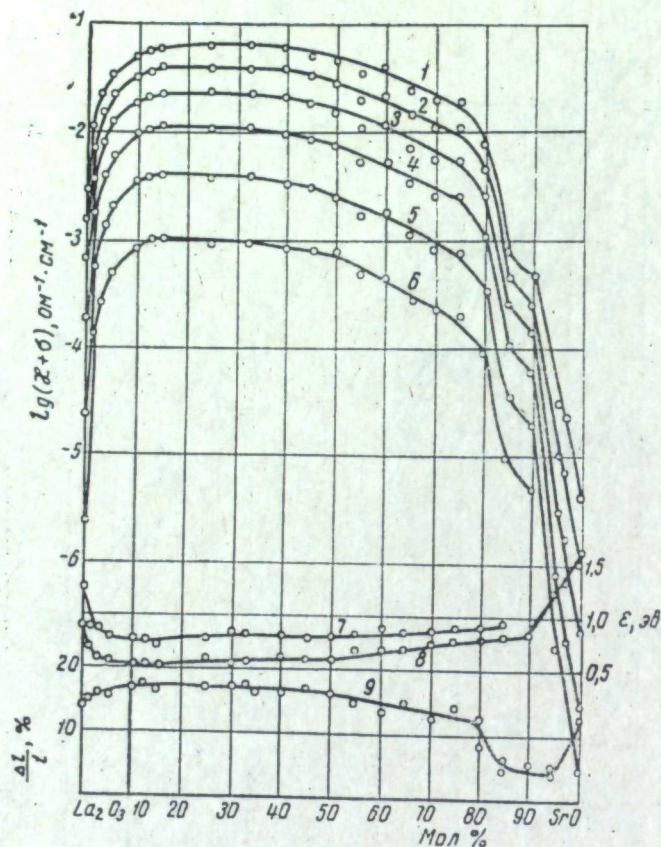


Рис. 3. Концентрационные зависимости свойств системы $\text{La}_2\text{O}_3-\text{SrO}$.

1-6 — изотермы суммарной электропроводности при температурах: 1 — 1000; 2 — 900; 3 — 800; 4 — 700; 5 — 600; 6 — 500 °C; 7-8 — изменение температурных коэффициентов электропроводности ϵ_1 и ϵ_2 ; 9 — изменение линейной усадки образцов.

На рис. 3 можно видеть изотермы суммарной проводимости, изменение температурных коэффициентов ϵ_1 и ϵ_2 и линейной усадки образцов при спекании в зависимости от состава образцов. Изменение ϵ_1 и ϵ_2 соответствует ходу изотерм. Уже при небольших добавках окиси стронция (1—3%) электропроводность окиси лантана очень сильно возрастает, а ϵ_1 и ϵ_2 — уменьшаются. Дальнейший рост проводимости происходит гораздо медленнее. При высоких температурах (800—1000 °C) максимум достигается при 25, а при более низких — при 15 мол.% SrO. Такой характер изотермы электропроводности указывает на изменение взаимодействия дефектов в твердом растворе в зависимости от их концентрации. Подобное явление мы наблюдали в системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ [1]. При образовании твердого раствора в кристаллической решетке смешанного кристалла образуются дефекты, которые, с одной стороны, обуславливают рост электропроводности, а с другой — тормозят этот процесс, так как начиная с определенной концентрации сказывается их взаимодействие между собою. С повышением температуры взаимодействие уменьшается, поэтому при более высоких температурах максимум электропроводности на изотермах сдвигается в сторону более высоких содержаний окисла-добавки, вызывающего образование этих дефектов. Таким образом, ход изотермы со стороны La_2O_3 подтверждает существование твердого раствора на ее основе. Этого нельзя с уверенностью сказать о твердом растворе на основе окиси стронция. При добавлении катионов с большей валентностью к окиси стронция в случае образования смешанных кристаллов электропроводность должна уменьшаться [7]. В действительности же она растет. Это означает, что растворимость La_2O_3 в SrO либо отсутствует, либо очень мала, не превышает 3 мол.%. Интенсивность линий окиси лантана на рентгенограммах спеченного образца с 2,65 мол.% La_2O_3 в SrO значительно слабее интенсивности тех же линий в простой смеси того же состава.

На основании измерения электропроводности мы ничего не можем сказать о наличии химических соединений в данной системе, хотя последнее вообще не исключено, в частности, в области, богатой окисью стронция (минимум линейной усадки, см. рис. 3, кривая 9). Возможно химическое взаимодействие и существует, но при более высоких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

- С. Ф. Пальгуев, З. С. Волченкова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 9, 133 (1966).
- М. Фох. Bull. Soc. Chim. France, № 1, 109 (1961).
- С. Ф. Пальгуев, З. С. Волченкова. Ж. неорг. химии, 7, 3, 615 (1962).
- С. Ф. Пальгуев, С. В. Карпачев, А. Д. Неуймин, З. С. Волченкова. Докл. АН СССР, 134, № 5, 1138 (1960); Докл. АН СССР, 143, 1388 (1962).
- А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев. Докл. АН СССР, 143, 1388 (1962).
- С. Ф. Пальгуев, З. С. Волченкова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 2, 183 (1958).
- Ф. А. Крöger, Н. J. Vink. Solid state phys., 3, N.Y., 1956.

Таблица 2

Изменение температурного коэффициента суммарной электропроводности образцов системы $\text{La}_2\text{O}_3-\text{SrO}$ в зависимости от состава и температуры образцов

SrO, мол.%	ϵ_1 , эв	$t_{\epsilon_1 \rightarrow \epsilon_2}$, °C	ϵ_2 , эв
0	0,91	700	1,28
1,0	0,67	700	0,86
3,0	0,59	750	0,88
5,0	0,55	750	0,79
10,0	0,53	750	0,80
12,5	0,53	750	0,77
15,0	0,53	750	0,71
25,0	0,60	725	0,82
33,3	0,55	725	0,81
35,0	0,58	700	0,79
40,0	0,63	750	0,81
45,0	0,56	750	0,81
50,0	0,61	725	0,80
55,0	0,69	700	0,80
60,0	0,68	700	0,88
65,0	0,68	700	0,84
70,0	0,73	650	0,88
75,0	0,77	625	0,88
80,0	0,73	650	0,91
85,0	0,75	650	0,94
90,0	0,76	650	0,83
95,0	1,24	—	—
100,0	1,65	700	0,65

УДК 541.24.16, 543.5, 666.3/7

А. Г. КОТЛЯР, А. Д. НЕУЙМИН, С. Ф. ПАЛЬГУЕВ,
В. Н. СТРЕКАЛОВСКИЙ, З. Н. ЛАКЕЕВА, Ф. А. РОЖДЕСТВЕНСКИЙ

О СТРУКТУРЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В СИСТЕМАХ

ZrO₂ — Y₂O₃ — Fe₂O₃ и ZrO₂ — Y₂O₃ — MnO₂

Исследованы структура, электропроводность и характер проводимости в системах ZrO₂ — Y₂O₃ — Fe₂O₃ и ZrO₂ — Y₂O₃ — MnO₂ для ряда составов 0,9ZrO₂+0,1 (Y₂O₃+M₂O₃), где М — Fe или Mn. Для спеченных при температурах 1500—1550°С смесей 0,9ZrO₂+0,1 (Y₂O₃+M₂O₃) характерно образование флюоритовых твердых растворов, однако полная стабилизация кубической ZrO₂ наблюдалась только в образцах с 2 и 4 мол.% Fe₂O₃.

Моноклинно-тетрагональное превращение ZrO₂ в присутствии смеси окислов иттрия и марганца (для образца с 4 мол.% Mn₂O₃) начинается с 900°С, флюоритовая фаза четко фиксируется с 1100°С.

В кубических твердых растворах исследуемых систем присутствуют поливалентные ионы железа и марганца, основная часть которых занимает узлы катионной подрешетки. При добавках более 10 мол.% Fe₂O₃ ионы железа могут частично располагаться в междоузлиях.

Образцы с 2 и 4 мол.% Mn₂O₃ обладают высокой ионной проводимостью (1,0—1,4 ом⁻¹.см⁻¹ при 1000°С), для составов с большим содержанием Mn₂O₃ характерна смешанная ионно-электронная проводимость.

В работе по исследованию структуры и электропроводности в системах ZrO₂ — Y₂O₃ — Fe₂O₃ и ZrO₂ — Y₂O₃ — MnO₂ [1] нами показано, что окислы железа и марганца в довольно значительном количестве растворяются в смеси ZrO₂+Y₂O₃. Однако при постоянном соотношении ZrO₂ : Y₂O₃ (9 : 1) трудно было решить вопрос о роли окислов железа и марганца в стабилизации кубической модификации ZrO₂. Более интересны в этом отношении разрезы тройных систем с постоянным содержанием суммы окислов добавок Y₂O₃+Fe₂O₃ или Y₂O₃+Mn₂O₃ и варьируемым соотношением Y₂O₃ : Fe₂O₃ и Y₂O₃ : Mn₂O₃.

В настоящей работе приведены результаты исследования смесей, содержащих 10 мол.% окислов-добавок. Выбор этого разреза тройных систем был обусловлен тем, что минимальное количество Y₂O₃, необходимое для полной стабилизации кубической ZrO₂, составляет примерно 10 мол.% [2].

Образцы для исследования были приготовлены по обычной методике [1] с использованием двуокиси циркония квалификации «ч», окиси иттрия «1-й сорт», окиси железа «ч.д.а» и двуокиси марганца «ч».

Структуру смесей исследовали рентгенографически на дифрактометре УРС-50 ИМ в медном K_α-излучении. Электропроводность измеряли контактным методом с помощью моста переменного тока на частоте 3000 гц [3].

Характер проводимости установлен методом э. д. с. [4] при использовании электрохимической цепи Pt /воздух/ электролит /O₂/ Pt.

Результаты рентгенофазового анализа систем ZrO₂ — Y₂O₃ — Fe₂O₃ и ZrO₂ — Y₂O₃ — MnO₂ сведены в табл. 1 и 2. Фазы обозначены: F — флюоритовая, F* — искаженная флюоритовая (наблюдается расщепление некоторых отражений флюоритовой фазы).

Таблица 1
Результаты рентгенофазового анализа спеченных образцов системы ZrO₂—Y₂O₃—Fe₂O₃

Соотношение Y ₂ O ₃ и Fe ₂ O ₃ в смесях 0,9ZrO ₂ +0,1(xY ₂ O ₃ +yFe ₂ O ₃)		Температура обжига, °С	Обнаруженные фазы
x	y		
1,0	0,0	1550	F
0,8	0,2	1550	F
0,6	0,4	1550	F
0,4	0,6	1550	F*
0,2	0,8	1550	F*, α-ZrO ₂
0,0	1,0	1500	α-ZrO ₂ , Fe ₂ O ₃

Таблица 2
Результаты рентгенофазового анализа спеченных образцов системы ZrO₂—Y₂O₃—MnO₂

Соотношение Y ₂ O ₃ и Mn ₂ O ₃ в смесях 0,9ZrO ₂ +0,1(xY ₂ O ₃ +yMn ₂ O ₃)		Температура обжига, °С	Обнаруженные фазы
x	y		
1,0	0,0	1550	F
0,8	0,2	1550	F
0,6	0,4	1550	F*
0,4	0,6	1450	F*
0,2	0,8	1450	F*
0,0	1,0	1400	α-ZrO ₂

Из приведенных данных видно, что добавки Fe₂O₃ и Mn₂O₃ к чистой ZrO₂ не стабилизируют кубической двуокиси циркония. Обжиг смеси ZrO₂ с 10 мол.% Y₂O₃ приводит к образованию кубической формы ZrO₂. Флюоритовая фаза наблюдается и во всех образцах, содержащих добавки сме-

Таблица 3
Величина E/E₀ · 100 для некоторых составов систем ZrO₂—Y₂O₃—Fe₂O₃ и ZrO₂—Y₂O₃—MnO₂

t, °С	Составы 0,9ZrO ₂ +0,1(Y ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)					Составы 0,9ZrO ₂ +0,1(Y ₂ O ₃ +Mn ₂ O ₃)			
	при содержании Fe ₂ O ₃ , мол. %					при содержании Mn ₂ O ₃ , мол. %			
	2	4	6	8	10	2	4	6	8
600	93,0	92,5	95,7	92,7	—	91,6	—	10,9	—
650	96,0	95,8	96,6	89,8	68,0	92,7	—	17,5	1,0
700	97,6	98,4	99,2	90,0	49,3	95,6	—	26,7	3,0
750	97,7	98,7	99,5	92,6	34,2	96,6	66,0	28,7	5,7
800	99,0	99,2	99,9	92,0	24,0	98,6	75,0	30,3	6,7
850	99,6	99,5	99,9	90,4	14,7	99,2	76,4	35,6	8,8
900	99,5	99,9	99,9	89,5	10,5	99,2	80,4	41,8	10,9
950	99,8	99,9	99,9	89,6	7,8	99,4	82,7	46,0	13,6
1000	99,9	99,9	99,9	91,0	6,0	99,7	84,5	52,0	16,6
1050	99,6	99,9	99,9	91,0	4,7	99,5	86,3	60,0	21,7
1100	99,9	99,9	99,9	90,6	4,4	99,8	88,5	67,0	29,7

сей Y₂O₃ с полутораокисями железа и марганца, но получить полностью стабилизированную ZrO₂ удалось только для образцов с добавками 2 и 4 мол.% Fe₂O₃. В остальных случаях спектр флюоритовой фазы искажался (рис. 1) и тем сильнее, чем больше вводилось в образцы окислов железа или марганца (по сравнению с окисью иттрия).

Наблюдаемые на рентгенограммах расщепления основных линий флюоритовой фазы можно отнести к β-ZrO₂ или твердым растворам на ее основе. На это указывает близость угловых положений добавочных дифракционных отражений к отражениям β-ZrO₂. Так как тетрагональная форма двуокиси циркония существует при температурах выше 1100° [5], то, по-видимому,

окислы железа и марганца (или смесь последних с окисью иттрия) способны стабилизировать β -ZrO₂. Аналогичные явления «стабилизации» тетрагональной фазы наблюдались нами в системе ZrO₂—Y₂O₃—Fe₂O₃ [6].

Интересные результаты получены при терморентгенографировании образца с добавкой 4 мол.% Mn₂O₃: моноклинно-тетрагональное превращение

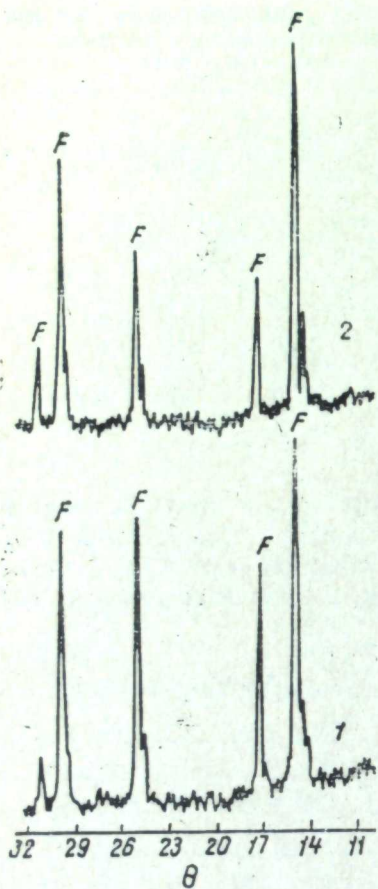


Рис. 1. Рентгенограммы некоторых образцов системы ZrO₂—Y₂O₃—MnO₂.
1—0,9 ZrO₂+0,1 (0,6 Y₂O₃+0,4 Mn₂O₃); 2—0,9 ZrO₂+0,1 (0,4 Y₂O₃+0,6 Mn₂O₃).

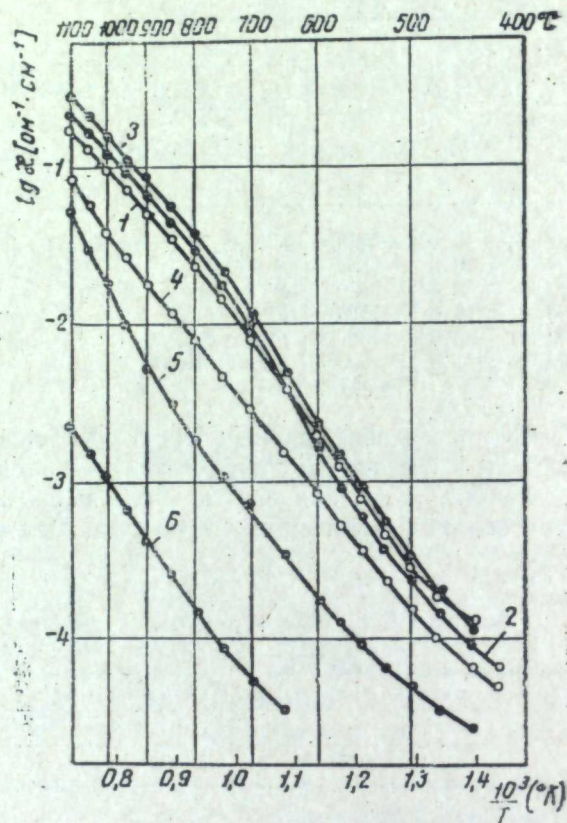


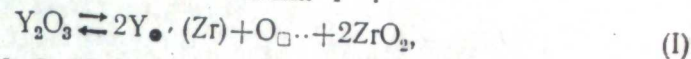
Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности в системе ZrO₂—Y₂O₃—Fe₂O₃.
Состав образцов: 90 мол.% ZrO₂+10 мол.% добавок: 1—Y₂O₃; 2—(0,8 Y₂O₃+0,2 Fe₂O₃); 3—(0,6 Y₂O₃+0,4 Fe₂O₃); 4—(0,4 Y₂O₃+0,6 Fe₂O₃); 5—(0,2 Y₂O₃+0,8 Fe₂O₃); 6—Fe₂O₃.

ZrO₂ наблюдалось уже при температуре 900°, а интенсивное формирование флюоритовой фазы происходило, в отличие от системы ZrO₂—Y₂O₃ [7], при 1100°.

На рис. 2 показана температурная зависимость электропроводности, а в табл. 3 приведены результаты исследования характера проводимости ряда образцов системы ZrO₂—Y₂O₃—Fe₂O₃. Как следует из рис. 2, введение в смесь первых порций Fe₂O₃ приводит к некоторому возрастанию электропроводности по сравнению со смесью 0,9ZrO₂+0,1Y₂O₃, при содержании 4 мол.% Fe₂O₃ электропроводность достигает максимума, а дальнейшее увеличение содержания окиси железа вызывает уменьшение проводимости и изменение ее характера: образец с 8 мол.% Fe₂O₃ имеет смешанную ионно-электронную проводимость (табл. 3).

Известно, что электропроводность флюоритовых твердых растворов Y₂O₃ в ZrO₂ обусловлена миграцией ионов кислорода благодаря большой концен-

трации кислородноионных вакансий в анионной подрешетке кристалла, возникающих при замещении ионов Zr⁴⁺ ионами Y³⁺:



где Y_•(Zr) — замена в кристаллической решетке четырехзарядного иона циркония трехзарядным ионом иттрия; O_□ — вакансия иона кислорода.

Установлено [8], что проводимость образцов состава 0,9ZrO₂+0,1Y₂O₃ близка к максимальной в системе ZrO₂—Y₂O₃, т. е. в данном случае концентрация кислородноионных вакансий такова, что изменение ее в любую сторону ведет к уменьшению проводимости смесей ZrO₂+Y₂O₃.

Твердые растворы 0,9ZrO₂+0,1(Fe₂O₃+Y₂O₃), содержащие 2 и 4 мол.% Fe₂O₃, имеют структуру типа флюорита и в атмосфере кислорода — воздуха обладают кислородноионной проводимостью почти на 100% (табл. 1, 3). В связи с этим можно предположить, что достаточно высокая проводимость этих твердых растворов обусловлена тем, что концентрация кислородноионных вакансий при замене Y₂O₃ окисью железа существенно не изменилась. Это возможно в двух случаях:

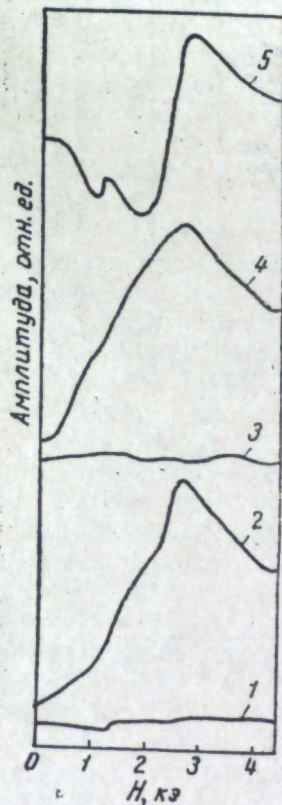


Рис. 3. Спектры ЭПР.
1 — стеклянная пробирка; 2 — FeO; 3 — Fe₂O₃; 4 — 0,5 FeO+0,5 Fe₂O₃; 5 — 0,9 ZrO₂+0,1(0,6 Y₂O₃+0,4 Fe₂O₃).

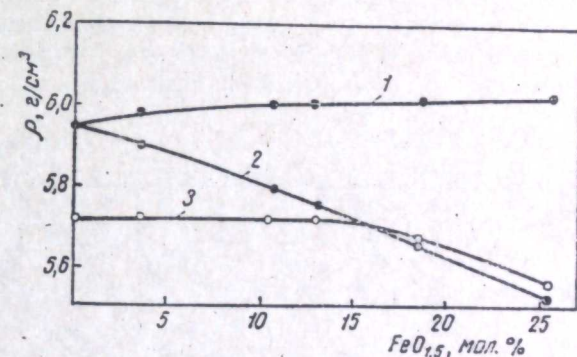
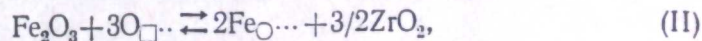


Рис. 4. Пикнометрические и рассчитанные плотности образцов системы ZrO₂—Y₂O₃—Fe₂O₃ для составов с соотношением ZrO₂:Y₂O₃=9:1.
1 — Fe³⁺ в междоузлиях; 2 — Fe³⁺ в узлах; 3 — экспериментальные значения.

а) все ионы железа трехвалентны и располагаются в узлах катионной подрешетки ZrO₂, как и ионы иттрия, а процесс образования кислородноионных вакансий может быть описан уравнением, аналогичным (I);

б) в решетку ZrO₂ вошли двух- и трехзарядные ионы железа, тогда часть из них должна занять междоузлия, с тем чтобы компенсировать «избыток» вакансий ионов кислорода, который мог возникнуть при замещении Zr⁴⁺ двухвалентными ионами железа.

Внедрение ионов железа в междоузлия описывается уравнением:



где Fe_□ — трехвалентный ион железа в междоузлии.

Термогравиметрические измерения показали, что реализуется второй вариант: убыль в весе при спекании образцов составов (0,9ZrO₂+0,1Y₂O₃)+

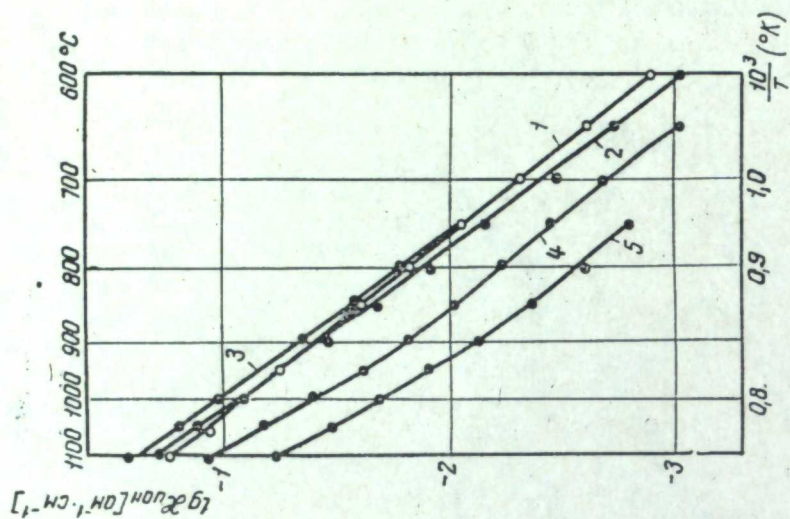


Рис. 6. Температурная зависимость ионной составляющей проводимости в системе $ZrO_2 - Y_2O_3 - MnO_2$. Состав образцов 1 — 5 тот же, что на рис. 5.

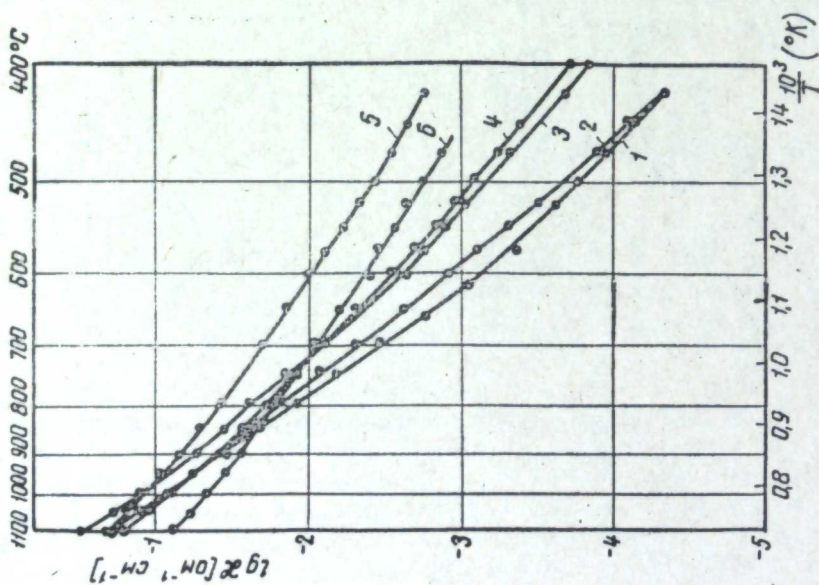


Рис. 5. Температурная зависимость электронной проводимости в системе $ZrO_2 - Y_2O_3 - MnO_2$. Состав образцов: 90 мол. % $ZrO_2 + 10$ мол. % добавок: 1 — Y_2O_3 ; 2 — $(0,8 Y_2O_3 + 2 MnO_2)$; 3 — $(0,6 Y_2O_3 + 0,4 Mn_2O_3)$; 4 — $(0,4 Y_2O_3 + 0,6 Mn_2O_3)$; 5 — $(0,2 Y_2O_3 + 0,8 Mn_2O_3)$.

$+M_2O_3$ ($M - Fe, Mn$), соответствующих флюоритовым твердым растворам с кислородноионной проводимостью [1], свидетельствует о присутствии в них ионов железа и марганца разной валентности.

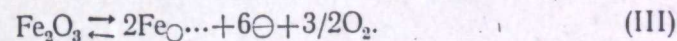
Кроме того, для определения валентности ионов железа в твердом растворе $ZrO_2 + Y_2O_3 + Fe_2O_3$ был использован метод электроннопарамагнитного резонанса (ЭПР). Сравнение спектров ЭПР FeO , Fe_2O_3 и исследуемого электролита $0,9ZrO_2 + 0,1(0,6Y_2O_3 + 0,4Fe_2O_3)$ показало (рис. 3), что последний содержит двух- и трехвалентные ионы железа.

Чтобы выяснить положение ионов железа в решетке исследуемых кубических твердых растворов, проведено сравнение пикнометрических плотностей с плотностями, рассчитанными по кристаллическому параметру (рис. 4). Плотности кристаллов рассчитывали исходя из того, что половина ионов железа в кубических твердых растворах $ZrO_2 + Y_2O_3 + Fe_2O_3$ находится в трехвалентном состоянии, а половина — в двухвалентном (согласно термогравиметрическому анализу), причем предполагалось, что ионы Fe^{2+} всегда замещают ионы Zr^{4+} в кристаллической решетке ZrO_2 , а Fe^{3+} могут располагаться и в междоузлиях.

При рассмотрении рис. 4 обращает на себя внимание несколько заниженная величина измеренной плотности по сравнению с рассчитанной для состава $0,9ZrO_2 + 0,1Y_2O_3$, что, однако, совпадает с литературными данными [9,10]. Вероятнее всего, это связано с недостаточной полной смачиваемостью исследуемого порошка жидкостями (спирт, толуол), используемыми при пикнометрических измерениях. Несмотря на это, экспериментально определенная плотность твердых растворов, содержащих не менее 17,5 мол. % $FeO_{1,5}$ (или 10 мол. % Fe_2O_3), выше рассчитанной в предположении, что все ионы Fe^{3+} находятся в узлах ZrO_2 . Это позволяет заключить, что при достаточно больших содержаниях Fe_2O_3 во флюоритовых твердых растворах $ZrO_2 + Y_2O_3 + Fe_2O_3$ трехвалентные ионы железа могут внедряться в междоузлия.

Некоторое увеличение проводимости образцов с 2 и 4 мол. % Fe_2O_3 по сравнению с образцом, содержащим 10 мол. % Y_2O_3 , не противоречит изложенному выше. Вероятно, добавки окислов железа способствуют спеканию исходных смесей, обеспечивая более совершенный контакт между зернами керамики. Возможно также, что в тройных твердых растворах $ZrO_2 + Y_2O_3 + Fe_2O_3$ возросла подвижность кислородноионных вакансий по сравнению с электролитом $0,9ZrO_2 + 0,1Fe_2O_3$.

Появление электронной проводимости в образце с 8 мол. % Fe_2O_3 может быть связано с образованием электронных дефектов при внедрении ионов железа в междоузлия ZrO_2 :



Не исключен и другой механизм электронной проводимости: при достаточной концентрации поливалентных ионов железа возможен «эстафетный» перескок электронов с Fe^{2+} на Fe^{3+} .

На рис. 5 и 6 приведены графики температурной зависимости суммарной и ионной проводимости в системе $ZrO_2 - Y_2O_3 - MnO_2$. Из сопоставления рис. 2 и 6 видна полная аналогия ионной проводимости образцов с добавками Fe_2O_3 и Mn_2O_3 . Что же касается электронной проводимости, то в системе $ZrO_2 - Y_2O_3 - MnO_2$ ее появление характерно даже для составов с небольшим содержанием Mn_2O_3 (табл. 3). Такое количественное различие электронной проводимости для соответствующих составов в системах $ZrO_2 - Y_2O_3 - Fe_2O_3$ и $ZrO_2 - Y_2O_3 - MnO_2$ может быть объяснено, например, большей, чем у железа, склонностью марганца к перемене валентности.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Неуймин, А. Г. Котляр, С. Ф. Пальгуев, В. Н. Стрекаловский, Н. А. Батраков. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 12, 92 (1969).
2. D. W. Strickler, W. G. Carlson. J. Amer. Ceram. Soc., 48, № 6, 286 (1965).
3. А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 2, 185 (1961)
4. А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев. Там же, вып. 3, 133 (1962).
5. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов, т. 2. М., Металлургия, 1962, стр. 1141.
6. А. Г. Котляр, А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев, В. Н. Стрекаловский, В. Н. Зубанков. Изв. АН СССР, Неорг. мат-лы, 6, № 2, 327 (1970).
7. В. Н. Стрекаловский, В. Н. Зубанков, С. Ф. Пальгуев. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 12, 120 (1969).
8. А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев. Там же, вып. 5, 145 (1964).
9. F. Hund. Zs. Elektrochem., 53, 363 (1951).
10. T. H. Nelson, M. H. Leibold. J. Amer. Ceram. Soc., 47, № 3, 155 (1964).

УДК 541.24.16, 543.5, 666.3/7

А. Г. КОТЛЯР, А. Д. НЕУЙМИН, С. Ф. ПАЛЬГУЕВ,
В. Н. СТРЕКАЛОВСКИЙ, З. Н. ЛАКЕЕВА, Н. А. БАТРАКОВ

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ В СИСТЕМЕ
 $ZrO_2 - Y_2O_3 - WO_3$

Проведены исследования структуры, электропроводности и ее характера у ряда составов системы $ZrO_2 - Y_2O_3 - WO_3$. Установлено, что по мере увеличения добавок WO_3 к смеси $0,9 ZrO_2 + 0,1 Y_2O_3$ стабилизация кубической ZrO_2 затрудняется. Введение до 5 мол.% WO_3 в смесь $0,9 ZrO_2 + 0,1 Y_2O_3$, не изменяя кислородноионного характера проводимости, резко уменьшает ее электропроводность.

Керамика состава $0,9 ZrO_2 + 0,1 Y_2O_3$, обладающая кислородноионной проводимостью, по величине близкой к максимальной в системе $ZrO_2 - Y_2O_3$ [1], широко используется в качестве твердого электролита высокотемпературного топливного элемента. В задачу настоящей работы входило выяснение влияния добавок WO_3 к смеси $0,9 ZrO_2 + 0,1 Y_2O_3$ на ее электропроводность и структурные превращения в процессе спекания.

Фазовый состав смесей исследовали рентгенографически на дифрактометре УРС-50 ИМ в медном K_α -излучении. Электропроводность измеряли контактным способом с помощью моста переменного тока на частоте 3000 гц [2], характер проводимости установлен методом э. д. с. при использовании ячейки, описанной в работе [3]

$Pt | \text{воздух} | \text{электролит} | O_2 | Pt$.

Для приготовления образцов применена двуокись циркония квалификации «ч», окись иттрия «1-й сорт» и вольфрамовый ангидрид «ч». Образцы, приготовленные по обычной методике [4], спекали в атмосфере воздуха с двухчасовой выдержкой.

Из рассмотрения полученных результатов (см. таблицу) видно, что добавки WO_3 к смеси $0,9 ZrO_2 + 0,1 Y_2O_3$ пре-

Результаты рентгенофазового анализа некоторых образцов системы $ZrO_2 - Y_2O_3 - WO_3$ при комнатной температуре

Добавка к смеси $0,9 ZrO_2 + 0,1 Y_2O_3$, WO_3 , мол. %	t, °C	Фазовые составляющие
2	1500	F + дополнительные линии* слабой интенсивности
5	1500	F + дополнительные линии слабой интенсивности
10	1500	F + α - ZrO_2 + дополнительные линии
15	1350	α - ZrO_2 + F + дополнительные линии
20	1350	α - ZrO_2 + дополнительные линии

* Дополнительными называются линии на рентгенограммах, которые не удалось проиндексировать.

пятствуют образованию флюоритового твердого раствора, F (стабилизированной двуокиси циркония) и в тем большей степени, чем больше величина добавки: в образце с 20 мол.%. WO_3 флюоритовая фаза не образуется.

Расшифровка дополнительных линий весьма затруднена как вследствие того, что известен целый ряд соединений Y_2O_3 с WO_3 [5, 6] с близкими структурными характеристиками, так и за счет того, что указанные соединения не были синтезированы в чистом виде (или хотя бы в значительных количествах) в условиях экспериментов.

Однако ухудшение стабилизации кубической ZrO_2 говорит о том, что Y_2O_3 связывается с WO_3 (частично или полностью в зависимости от величины добавки WO_3).

Для выяснения механизма взаимодействия окислов в исследуемой системе мы провели терморентгенографирование образца с 10 мол.%. WO_3 . Рентгенограммы снимали в интервале температур от комнатной до 1500° через каждые 100° .

В ходе эксперимента наблюдались следующие процессы:

1) превращение WO_3 в $WO_{2,9}$ при температуре 600° , на рентгенограмме это выражается в переходе трех наиболее сильных линий WO_3 (при $11,08$; $11,32$ и $12,27^\circ$) в две, характерные для $WO_{2,9}$ (при $11,42^\circ$ и $11,79^\circ$);

2) исчезновение при 800° отражений $WO_{2,9}$ и появление дополнительных линий, которые наблюдались и при последующем нагревании и охлаждении до комнатной температуры;

3) переход $\alpha-ZrO_2$ в $\beta-ZrO_2$ при 1100° ;

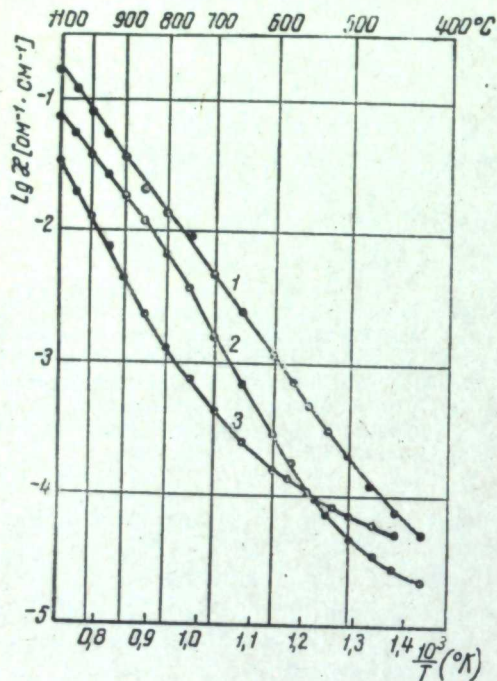
4) взаимодействие Y_2O_3 с $\beta-ZrO_2$ начиная с 1200° , что выражается в появлении спектра флюоритовой фазы, формирование которой полностью завершается при 1500° .

5) частичная дестабилизация кубической ZrO_2 при охлаждении ниже 1000° : на рентгенограммах появляются линии $\alpha-ZrO_2$ при сохранении спектра флюоритовой фазы.

При 800° на рентгенограммах появляются дополнительные линии (отмеченные выше и не пронумерованные нами), причем их интенсивность и положение меняются как при изменении температуры, так и при изотермических выдержках, что может указывать на образование фаз различного состава и на неравновесные состояния системы в условиях опытов.

Ни на одной из полученных рентгенограмм набор дополнительных линий не принадлежит какому-либо из известных соединений Y_2O_3 с WO_3 , но соответствие температуры появления дополнительных отражений с температурой образования соединения $Y_2O_3 \cdot 3WO_3$ [7] служит указанием на возможность взаимодействия именно этих окислов.

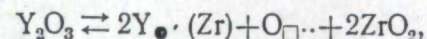
Исследованы электропроводность и характер проводимости образцов,



Температурная зависимость электропроводности в системе $ZrO_2 - Y_2O_3 - WO_3$.

1 — $0,9 ZrO_2 + 0,1 Y_2O_3$; 2 — $0,98 (0,9 ZrO_2 + 0,02 WO_3)$; 3 — $0,95 (0,9 ZrO_2 + 0,05 WO_3)$.

содержащих 2 и 5 мол.%. WO_3 (образцы с большими добавками WO_3 при обжиге растрескивались). Как видно из рисунка, введение WO_3 в смесь $0,9ZrO_2 + 0,1Y_2O_3$ вызывает уменьшение ее проводимости, которая по характеру в исследованном температурном интервале ($700-1100^\circ$) остается практически чисто ионной. Такое падение электропроводности, определяемой концентрацией кислородноионных вакансий, логично связать с меньшей растворимостью Y_2O_3 в ZrO_2 в присутствии WO_3 . В самом деле, согласно уравнению



где $Y_{\bullet}(Zr)$ — замена иона Zr^{4+} в решетке ZrO_2 на ион Y^{3+} , а O_{\square} — вакансия иона кислорода, концентрация кислородноионных вакансий однозначно определяется количеством растворенной в ZrO_2 окиси иттрия.

Таким образом, исследование электропроводности и ее характера подтверждает предположение о взаимодействии окислов иттрия и вольфрама в исследуемой системе.

Растворимость WO_3 в смеси $0,9ZrO_2 + 0,1Y_2O_3$ нами специально не исследовалась, но она может быть лишь очень незначительной, поскольку даже в образце, содержащем всего 2 мол.%. WO_3 , обнаружена вторая фаза.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгубев. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 5, 145 (1964).
2. А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгубев. Там же, вып. 2, 185 (1961).
3. А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгубев. Там же, вып. 3, 133 (1962).
4. А. Д. Неуймин, А. Г. Котляр, С. Ф. Пальгубев, В. Н. Стрекаловский, Н. А. Батраков. Там же, вып. 12, 92 (1969).
5. Н. J. Borchar dt. Inorgan. Chem., 2, 170 (1963).
6. Н. R. Shanks, G. C. Danielson. J. Appl. Phys., 38, № 12, 4923 (1967).
7. Z. Y. Chang Luke, M. G. Schroger. Philips Bert. J. Amer. Ceram. Soc., 50, 4, 211 (1967).

УДК 541.24.16 543.5 548.3 666.3

В. Н. СТРЕКАЛОВСКИЙ, С. Ф. ПАЛЬГУЕВ, В. Н. ЗУБАНКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕНТГЕНОГРАФИИ

IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУОКСИ ЦИРКОНИЯ С Yb_2O_3

Методом высокотемпературной рентгенографии исследованы продукты взаимодействия ZrO_2 с Yb_2O_3 при температурах до $1580^\circ C$. Показано, что при содержаниях в исходных смесях до 33,3 мол.% Yb_2O_3 при нагревании последовательно происходят процессы перехода низкотемпературной α - ZrO_2 в ее высокотемпературную β -форму (температуры перехода $1100-1250^\circ$) с последующим формированием флюоритовых твердых растворов Yb_2O_3 в β - ZrO_2 . Добавки окиси алюминия (4 мол.%) способствуют стабилизации ZrO_2 , снижая температуру начала образования и формирования флюоритовых твердых растворов.

Фазовый состав продуктов высокотемпературного взаимодействия в системе $ZrO_2 - Yb_2O_3$ наиболее детально исследовался французскими учеными [1,2], которые установили возможность образования как твердых растворов Yb_2O_3 в ZrO_2 , так и ряда пока еще мало изученных соединений при содержании Yb_2O_3 более 31%. Имеются также указания об использовании керамики $0,92ZrO_2 + 0,08Yb_2O_3$ в качестве твердых электролитов [3].

Нами исследовано взаимодействие ZrO_2 с Yb_2O_3 в области диаграммы состояния, примыкающей к ZrO_2 (до 33,3 мол.% Yb_2O_3). Продукты взаимодействия регистрировали рентгенографически непосредственно в процессе нагрева образцов заданного состава и после их охлаждения до комнатной температуры по методике, изложенной нами ранее [4].

Использованы препараты ZrO_2 квалификации «без гафния» (содержание примесей приведено в нашей работе [4]) и Yb_2O_3 — «1-й сорт».

По изменению интенсивностей основных линий спектра ($13,98$ и $15,69^\circ$ для ZrO_2 и $14,9^\circ$ для Yb_2O_3) на рентгенограммах исходных ZrO_2 и Yb_2O_3 нетрудно проследить процессы исчезновения исходных фаз. В качестве примера на рис. 1 приведены рентгенограммы исходных смесей, содержащих 2 и 33,3 мол.% Yb_2O_3 , на которых четко видны наиболее интенсивные линии обеих фаз. Однако при взаимодействии окислов должны наблюдаться два процесса: $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение ZrO_2 и переход высокотемпературной тетрагональной фазы двуокиси циркония во флюоритовый твердый раствор (F), которые связаны с появлением интенсивного отражения в области $14,7$ и 15° (CuK_α -излучение) соответственно. В этом случае возникает трудность различать фазы Yb_2O_3 , β - ZrO_2 и F только по наиболее интенсивному отражению и приходится привлекать для этой цели последующие линии β - ZrO_2 , характер изменения которых при переходе к флюоритовой структуре был исследован нами ранее при изучении взаимодействий в системе $ZrO_2 - Y_2O_3$ [5]. Из рассмотрения результатов фазового анализа образцов в про-

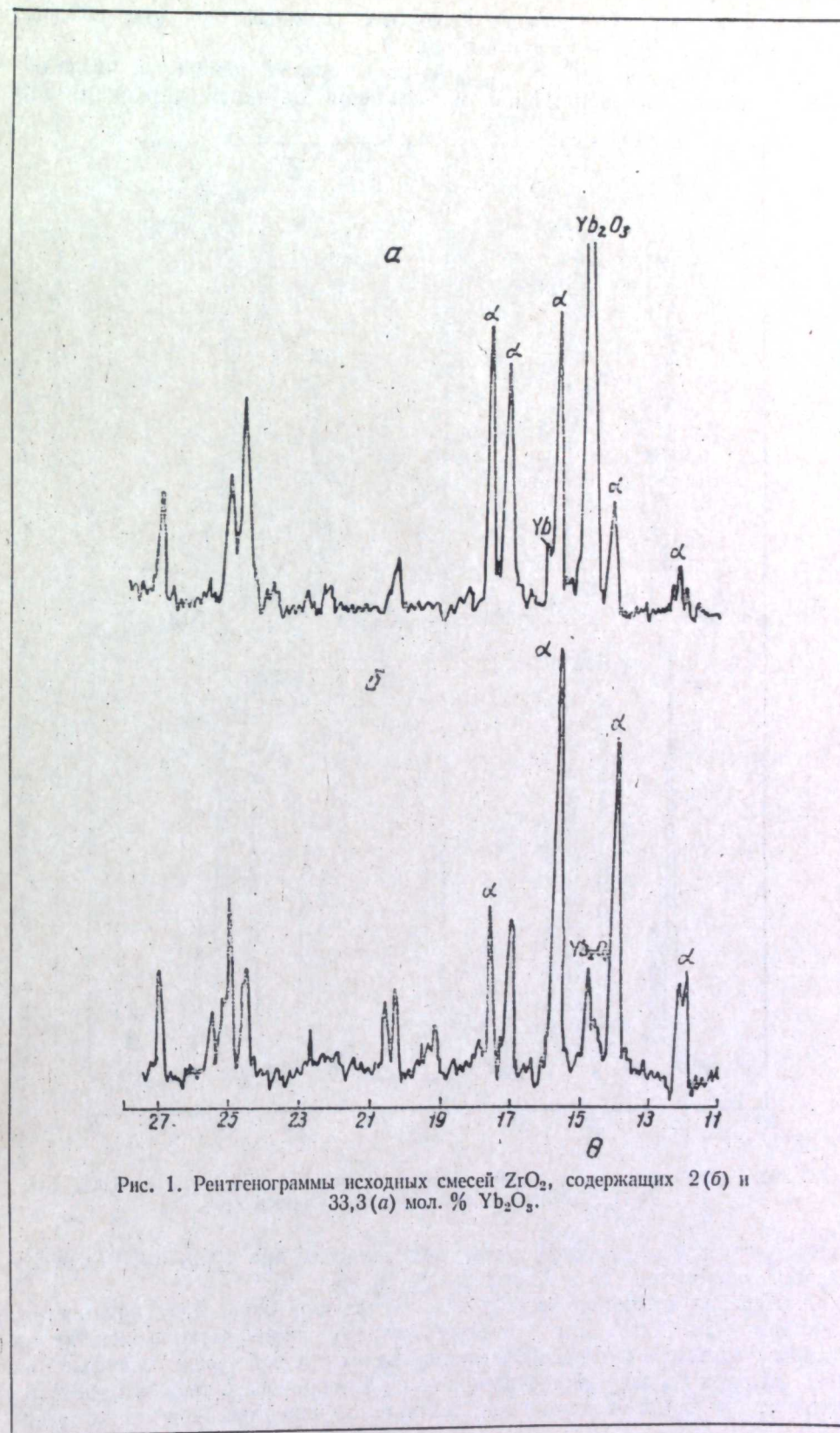


Рис. 1. Рентгенограммы исходных смесей ZrO_2 , содержащих 2 (б) и 33,3 (а) мол. % Yb_2O_3 .

цессе нагрева, а также конечных продуктов взаимодействия (см. таблицу) могут быть сделаны следующие выводы.

1. Взаимодействие ZrO_2 с Yb_2O_3 во всех случаях начинается после образования высокотемпературной модификации двуокиси циркония. Это

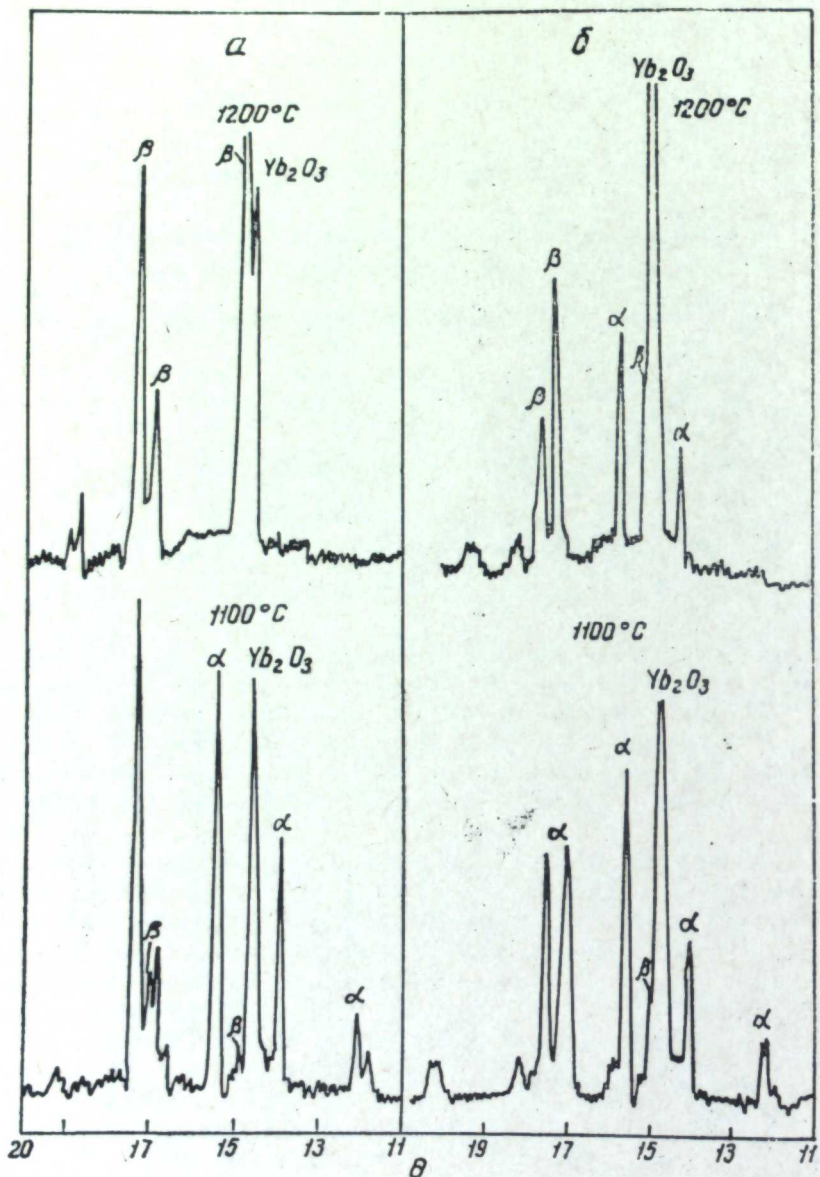


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов взаимодействия ZrO_2 с 15 (а) и 33 (б) мол. % Yb_2O_3 в области образования тетрагональной ZrO_2 .

иллюстрируется рентгенограммами, полученными при 1100—1250° для образцов, содержащих 15 и 33 мол. % Yb_2O_3 (рис. 2).

2. Переход тетрагональной β - ZrO_2 во флюоритовую фазу начинается, по-видимому, с 1300°, что в первую очередь проявляется в искажении профиля наиболее интенсивной линии высокотемпературной модификации ZrO_2 . Однако последующее формирование флюоритового твердого раствора является функцией не только температуры, но и состава. При малых содер-

Фазовый состав продуктов взаимодействия смесей ZrO_2 — Yb_2O_3 в процессе нагревания

t, °C	Yb ₂ O ₃ , мол. %						8' (+4%Al ₂ O ₃)
	2	5	8	15	25	33	
20	$\alpha + Yb_2O_3$	$\alpha + Yb_2O_3$	$\alpha + Yb_2O_3$	$\alpha + Yb_2O_3$	$\alpha + Yb_2O_3$	$\alpha + Yb_2O_3$	$\alpha + Yb_2O_3$
700	$\alpha + Yb_2O_3$	$\alpha + Yb_2O_3$	—	$\alpha + Yb_2O_3$	$\alpha + Yb_2O_3$	$\alpha + Yb_2O_3$	$\alpha + Yb_2O_3$
1000	$\alpha + Yb_2O_3$	$\alpha + Yb_2O_3$	$\alpha + Yb_2O_3$	$\alpha + Yb_2O_3$	$\alpha + Yb_2O_3$	—	$\alpha + Yb_2O_3 + (\beta)$
1100	$\alpha + Yb_2O_3 + \beta$	$\alpha + Yb_2O_3 + \beta$	—	$\alpha + Yb_2O_3 + \beta$	$\alpha + Yb_2O_3 + \beta$	$\alpha + Yb_2O_3 + \beta$	—
1150	$\alpha + \beta + Yb_2O_3$	—	—	$\alpha + Yb_2O_3 + \beta$	$\alpha + Yb_2O_3 + \beta$	$\alpha + Yb_2O_3 + \beta$	$\beta + Yb_2O_3 + \alpha$
1200	$\beta + \alpha + Yb_2O_3$	$\beta + Yb_2O_3$	$\beta + \alpha + Yb_2O_3$	$\beta + Yb_2O_3$	$\beta + Yb_2O_3 + \alpha$	—	$\beta + Yb_2O_3$
1250	$\beta + (Yb_2O_3)$	$\beta + (Yb_2O_3)$	$\beta + Yb_2O_3$	—	$\beta + Yb_2O_3$	$\beta + Yb_2O_3$	β
1300	$\beta + (F)$	—	$\beta + Yb_2O_3$	$\beta + Yb_2O_3$	$\beta + Yb_2O_3 + (F)$	$\beta + Yb_2O_3 + (F)$	$\beta + (F)$
1400	$\beta + (F)$	—	$\beta + Yb_2O_3$	$\beta + Yb_2O_3$	$\beta + Yb_2O_3 + (F)$	$\beta + Yb_2O_3 + (F)$	$\beta + (F)$
1450	$\beta + (F)$	—	—	$\beta + F$	$\beta + Yb_2O_3 + F$	$\beta + Yb_2O_3 + F$	$\beta + F$
1500	$\beta + (F)$	$\alpha + F$	$\beta + (F)$	$\beta + F$	—	—	—
1580	$\beta + (F)$	$F + \beta$	$F + (\beta)$	$F + \beta$	$F(\beta)$	$F(\beta)$	F
20° после охлаждения	$\alpha + \beta(F)$	$F + \alpha$	$F + \alpha$	$F + (\alpha)$	$F(\beta) + \alpha$	$F(\beta) + (\alpha)$	$F + \alpha$

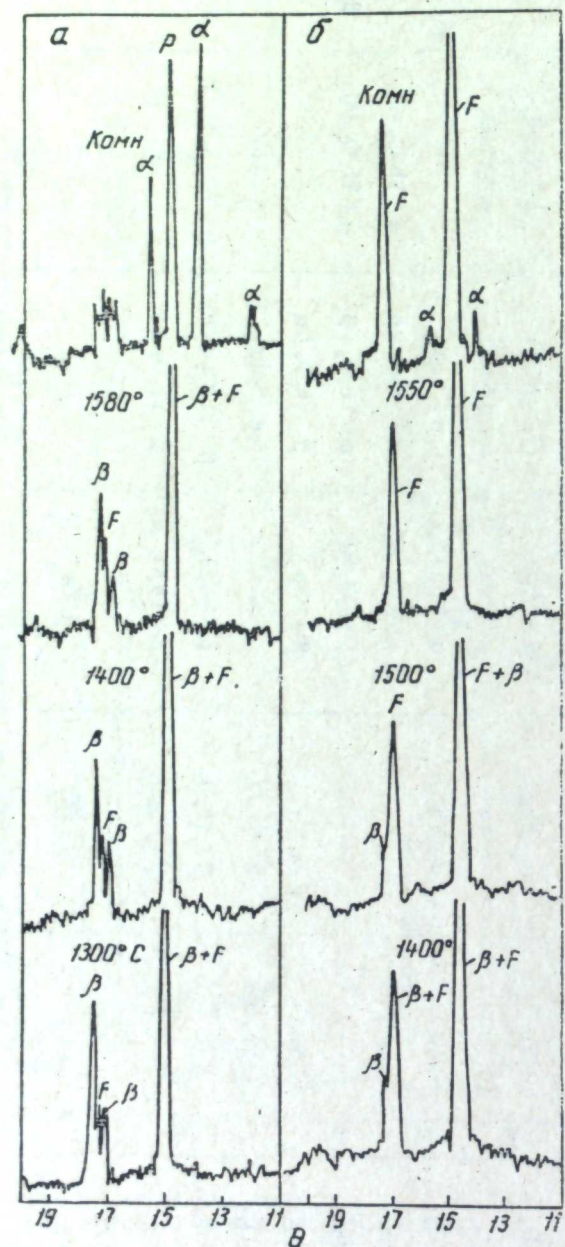


Рис. 3 Рентгенограммы продуктов взаимодействия ZrO_2 с 2 (а) и 25 (б) мол.% Yb_2O_3 в области перехода β - ZrO_2 во флюоритовый раствор.

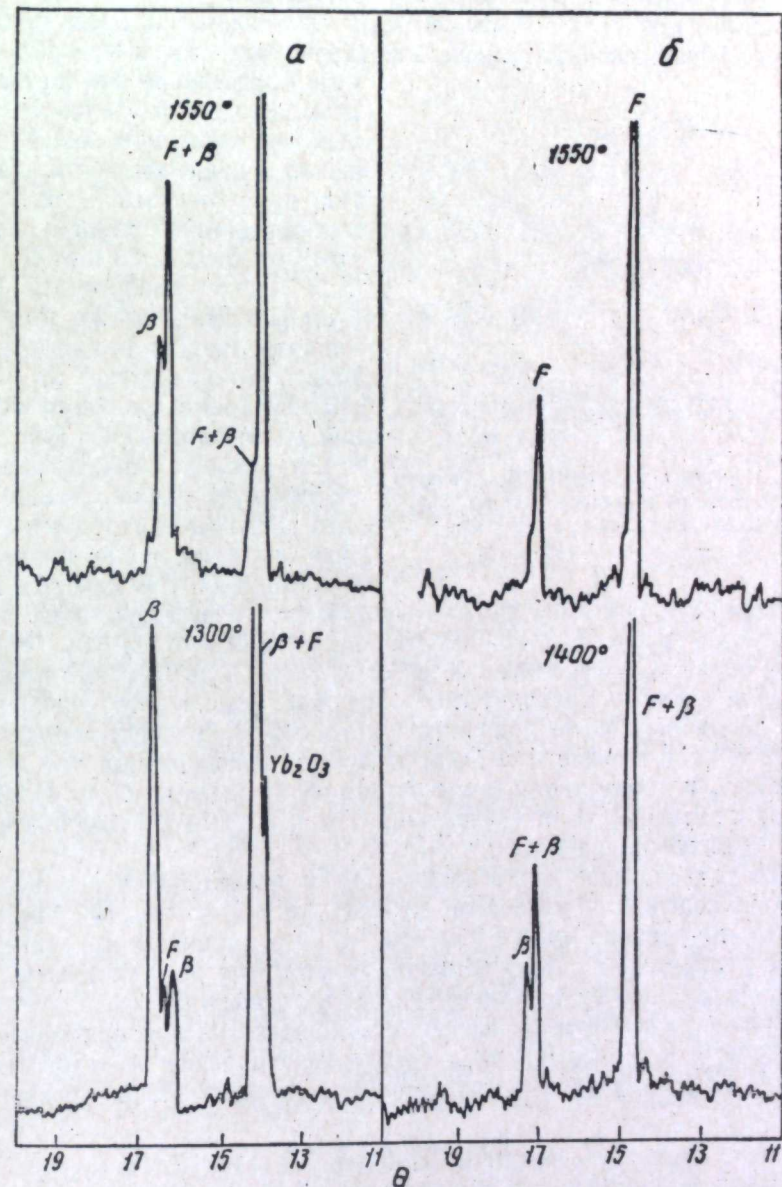


Рис. 4. Влияние добавки Al_2O_3 на образование флюоритового твердого раствора в системе ZrO_2 - Yb_2O_3 .
 а - 92 мол.% ZrO_2 +8 мол.% Yb_2O_3 ; б - 96 мол.% (0.92 ZrO_2 +0.08 Yb_2O_3)+
 +4 мол.% Al_2O_3 .

жаниях Yb_2O_3 (5 мол.%) этот процесс протекает очень медленно и завершается, вероятно, лишь частичным образованием тетрагональных твердых растворов Yb_2O_3 в ZrO_2 , близких по своим структурным характеристикам к флюоритовому твердому раствору. При больших содержаниях окиси иттербия флюоритовая фаза формируется быстрее.

Конечными продуктами нагревания до 1580° являются смеси флюоритовой и тетрагональной фаз. Близость их структурных характеристик затрудняет определение фаз на рентгенограммах, однако анализ охлажденных образцов склоняет к заключению о неоднородности образцов, так как конечными продуктами взаимодействия смесей с содержанием от 5 до 33,3 мол.% Yb_2O_3 были смеси флюоритовой фазы с $\alpha-ZrO_2$, последняя же могла возникнуть лишь в результате обратимого $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода от высокотемпературной к низкотемпературной модификации ZrO_2 (рис. 1—3).

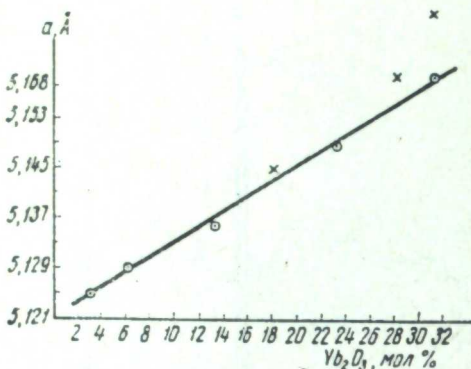


Рис. 5. Изменение параметра флюоритового твердого раствора в системе $ZrO_2 - Yb_2O_3$ (образцы обожжены при $2000^\circ C$).
Крестики — данные работы [2].

ра приведены рентгенограммы продуктов взаимодействия смесей $0,92ZrO_2 + 0,08Yb_2O_3$ и $0,96 \cdot (0,92ZrO_2 + 0,08Yb_2O_3) + 0,04Al_2O_3$ (рис. 4).

Таким образом, нагревание смесей ZrO_2 с Yb_2O_3 до 1580° без продолжительных выдержек не приводит к образованию устойчивого флюоритового твердого раствора. После дополнительного обжига исследованных образцов при $2000^\circ C$ в течение 1 ч были получены флюоритовые твердые растворы, $\alpha-ZrO_2$ в продуктах взаимодействия обнаружено не было. Изменение параметра в зависимости от содержания Yb_2O_3 в исходном препарате представлено графически на рис. 5.

Нам не удалось получить обозначенной в исследовании [1] фазы H_1 , которая наблюдалась в интервале содержаний 31—45 мол.% Yb_2O_3 при длительном нагревании смесей при $1400^\circ C$. Это, по-видимому, может быть связано с условиями проведения наших опытов: все рентгенограммы получены в процессе нагревания смесей. Кроме того, наши образцы изготовлены из препаратов, полученных смешением исходных окислов при тщательном перемешивании и истирании их в ступке, французские исследователи использовали для получения смеси заданного состава метод соосаждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Perez, Y. Iorba. Ann. Chim., 7, 479 (1962).
2. I. Lefevre. Ann. Chim., 8, 117 (1963).
3. O. Antonsen, W. Baukal, W. Fisher. Broun Boveri Mut., 53, 21 (1966).
4. В. Н. Зубанков, В. Н. Стрекаловский, С. Ф. Пальгубев. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 13, 112 (1969).
5. В. Н. Зубанков, В. Н. Стрекаловский, С. Ф. Пальгубев. Изв. АН СССР, Неорг. мат-лы, 5, 1, 88 (1969).

УДК 541.24.16.543.5 548.3.666.3

В. Н. СТРЕКАЛОВСКИЙ, С. Ф. ПАЛЬГУЕВ, В. Н. ЗУБАНКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕНТГЕНОГРАФИИ

V. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУОКСИ ЦИРКОНИЯ СО Sc_2O_3

На основании исследования продуктов взаимодействия ZrO_2 со Sc_2O_3 при нагревании в интервале температур комнатная — 1580° методом высокотемпературной рентгенографии показано, что в системе образуется ряд флюоритоподобных фаз, отличающихся по рентгеновскому спектру. В этом отношении система $ZrO_2 - Sc_2O_3$ отличается от систем типа $ZrO_2 - Me_2O_3$, где Me — редкоземельный элемент.

В продолжение наших работ по выяснению механизма образования флюоритовых твердых растворов на основе двуокиси циркония [1—4] исследовано взаимодействие ZrO_2 с окисью скандия. Диаграмма состояния рассматриваемой системы еще не построена [5], хотя продукты взаимодействия ZrO_2 со Sc_2O_3 в пределах концентраций 0—60 мол.% Sc_2O_3 на образцах, обожженных до 2000° , детально исследовались французскими учеными [6, 7]. Метод высокотемпературной рентгенографии ими не использовался.

Нами снимались рентгенограммы в интервале температур комнатная — 1580° в процессах нагревания и последующего охлаждения продуктов взаимодействия окислов циркония и скандия, содержащих до 33,3 мол.% Sc_2O_3 . Квалификация ZrO_2 — «без гафния» [1], окиси скандия — OC-99 ТУ 4854-57.

Данные анализа рентгенограмм продуктов взаимодействия ZrO_2 со Sc_2O_3 в различных температурных условиях суммированы в таблице.

Прежде чем оценивать полученные результаты, необходимо сделать следующие замечания:

1) рентгенограммы α - и β -модификаций двуокиси циркония, а также твердых растворов с флюоритовой структурой исследованы нами ранее [1—4];

2) вследствие наложения наиболее интенсивных линий рентгеновского спектра Sc_2O_3 и ZrO_2 (низкотемпературной α -модификации) надежно идентифицировать Sc_2O_3 оказывается возможным лишь при высоких температурах, когда образуется высокотемпературная β -фаза ZrO_2 , имеющая свой спектр;

3) при характеристике флюоритоподобных фаз, образующихся в исследованной системе, следует в соответствии с [6] ожидать образования фаз β и γ . Так как буквой β принято уже обозначать высокотемпературную модификацию ZrO_2 , то новую фазу (β по Лефевру) будем обозначать F_1 .

По характеру полученных результатов исследованные образцы можно разбить на три группы с содержанием 5—8, 12,4—18, 22—33 мол.% Sc_2O_3 .

t, °C	Sc ₂ O ₃ , мол. %						
	5	8	12,4	18	22	27	33,3
20							
1000	$\alpha + Sc_2O_3$	$\alpha + Sc_2O_3$	$\alpha + Sc_2O_3$	$\alpha + Sc_2O_3$	$\alpha + Sc_2O_3$	$\alpha + Sc_2O_3$	$\alpha + Sc_2O_3$
1100	$\alpha + Sc_2O_3 + (\beta)$	$\alpha + Sc_2O_3 + (\beta)$	$\alpha + Sc_2O_3 + (\beta)$	$\alpha + Sc_2O_3$	$\alpha + Sc_2O_3$	$\alpha + Sc_2O_3$	$\alpha + Sc_2O_3$
1120	$\alpha + Sc_2O_3 + \beta$	$\alpha + \beta + Sc_2O_3$	$\alpha + Sc_2O_3 + \beta$	$\beta + Sc_2O_3 + \gamma$	$\alpha + Sc_2O_3 + \beta$	$\alpha + \beta + Sc_2O_3$	$\alpha + Sc_2O_3$
1150	$\alpha + Sc_2O_3 + (\alpha)$	—	—	—	$\beta + Sc_2O_3 + \alpha$	—	—
1200	β	$\beta + Sc_2O_3 + F$	$\beta + F$	$\beta + \gamma + (Sc_2O_3)$	$\beta + Sc_2O_3 + \gamma$	$\beta + Sc_2O_3 + F'$	$\beta + Sc_2O_3 + F'$
1250	β	—	—	—	—	—	—
1300	β	$\beta + Sc_2O_3 + F$	$F + Sc_2O_3$	$\beta + \gamma + (Sc_2O_3)$	$\beta + \gamma + Sc_2O_3$	$\beta + F' + Sc_2O_3$	$\beta + F' + Sc_2O_3$
1350	β	—	—	—	—	—	—
1400	β	$\beta + Sc_2O_3 + F$	$F + Sc_2O_3$	$\beta + \gamma + (Sc_2O_3)$	$\beta + \gamma + Sc_2O_3$	$\beta + F' + Sc_2O_3$	$\beta + F' + Sc_2O_3$
1450	β	—	—	—	—	—	—
1500	β	$\beta + F$	$F + Sc_2O_3$	$\beta + \gamma + (Sc_2O_3)$	$\beta + \gamma + Sc_2O_3$	$\beta + Sc_2O_3 + F'$	$F' + \beta + Sc_2O_3$
1550	β	$F + \beta$	$F + (Sc_2O_3)$	$\beta + \gamma$	$\beta + \gamma$	$\beta + Sc_2O_3 + F'$	$F' + \beta + Sc_2O_3$
1580	β	—	—	—	—	$\beta + F'$	$F' + \beta$
1550	—	—	—	—	—	—	$F' + \beta$
1500	—	—	—	—	—	—	$F' + \beta$
1400	—	—	—	—	—	—	$F' + \beta$
1300	—	—	—	—	—	—	$F' + \beta$
1200	—	—	—	—	—	—	$F' + \beta$
1100	—	—	—	—	—	—	$F' + \beta$
1000	—	—	—	—	—	—	$F' + \beta$
900	—	—	—	$\beta + \gamma$	—	—	$F' + \beta$
800	—	—	—	$\beta + \gamma$	—	—	$F' + \beta$
700	—	—	—	$\beta + \gamma$	—	—	$F' + \beta$
600	—	—	—	$\beta + \gamma$	—	—	$F' + \beta$
500	—	$\beta + \alpha$	F_1	$\beta + \gamma$	—	—	$F' + \beta$
400	—	—	F_1	$\beta + \gamma$	—	—	$F' + \beta$
20	$\beta + \alpha$	$\beta + \alpha$	F_1	$\beta + \gamma$	$\beta + \gamma$	$F' + \beta$	$F' + \beta$

Для первой группы характерно то, что взаимодействие ZrO_2 со Sc_2O_3 при температурах до 1580° приводит к стабилизации тетрагональной двуокиси циркония. Это особенно отчетливо проявляется для состава с 5 мол. % Sc_2O_3 (рис. 1). Тетрагональная фаза существует в чистом виде выше 1200° , при охлаждении происходила ее частичная дестабилизация, так как при комнатной температуре наблюдалось сосуществование тетрагонального твердого раствора Sc_2O_3 в ZrO_2 и $\alpha-ZrO_2$. В образцах, содержащих 8 мол. % Sc_2O_3 , частично образовался флюоритовый твердый раствор, причем при высоких температурах этот твердый раствор сосуществовал с β -фазой. После охлаждения сосуществовали тетрагональная β -фаза и $\alpha-ZrO_2$.

Для образцов, содержащих 12,4 и 18 мол. % Sc_2O_3 , характерно образование фаз, наиболее близких по структуре к флюоритовой.

Из рассмотрения рентгенограмм нагревания — охлаждения смесей ZrO_2 с 12,4 мол. % Sc_2O_3 (рис. 2) следует, что формирование флюоритовой фазы начинается приблизительно с 1300° и к 1580° заканчивается. При охлаждении ниже 600° спектр флюоритовой фазы изменяется в сторону образования фазы F_1 . Переход $F \rightleftharpoons F_1$ является обратимым, что было проверено специально. Для этого готовили новые образцы того же состава, нагревали их до $1550^\circ C$ (с 3-часовой выдержкой) и снимали рентгенограммы полученных продуктов в нескольких циклах нагревания — охлаждения (рис. 3).

Как видно из рис. 3, при 1580° и 3-часовой выдержке смеси 87,6 ZrO_2 — 12,4 Sc_2O_3 образуется обычная флюоритовая фаза, которая однако не сохраняется при охлаждении до комнатной температуры (на рентгеновском спектре видно расщепление основных линий флюоритовой фазы и появление дополнительных отражений). Образуется фаза F_1 .

По данным комплексного термического анализа, наблюдаемый фазовый

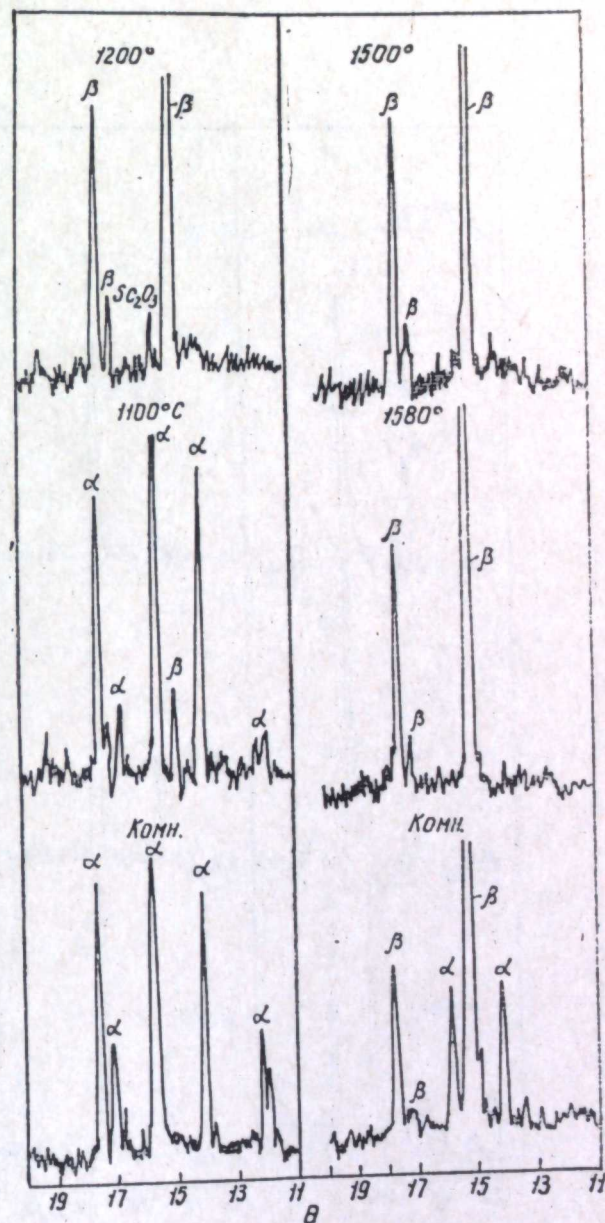


Рис. 1. Рентгенограммы нагревания смесей двуокиси циркония с 5 мол. % Sc_2O_3 .

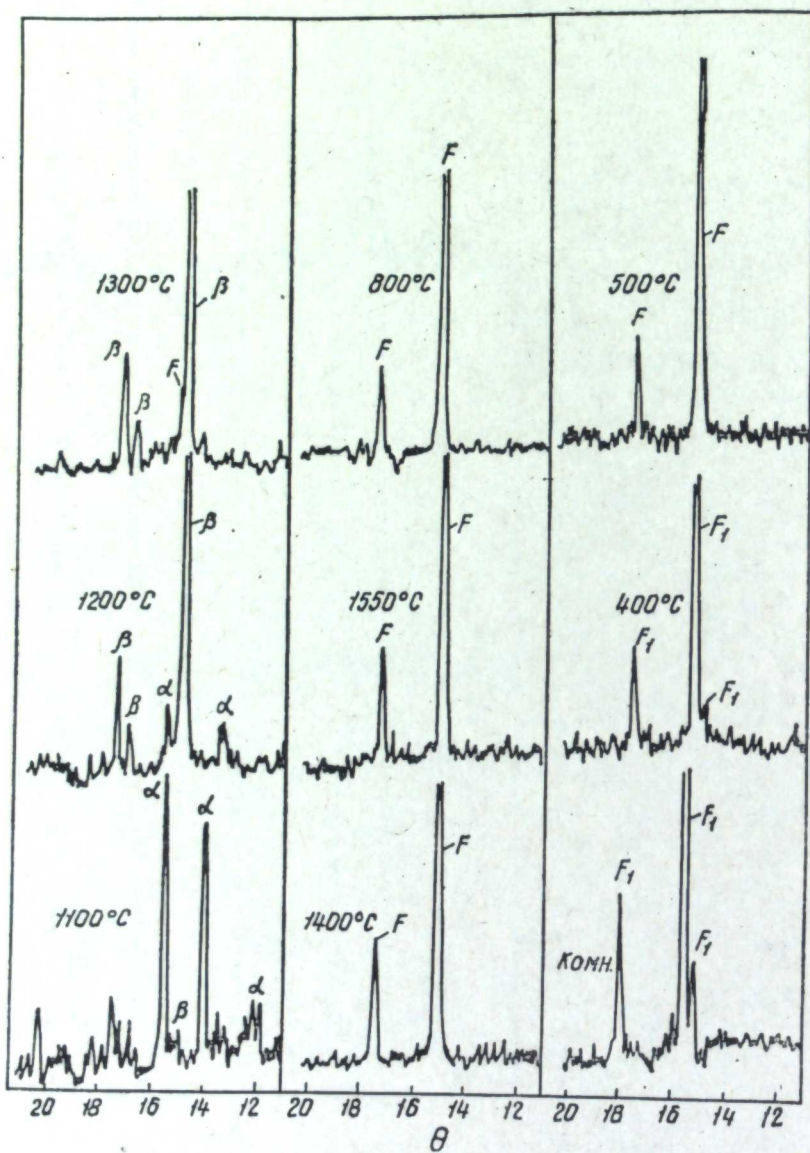


Рис. 2. Рентгенограммы нагрева — охлаждения смесей с 12,4 мол. % Sc_2O_3 .

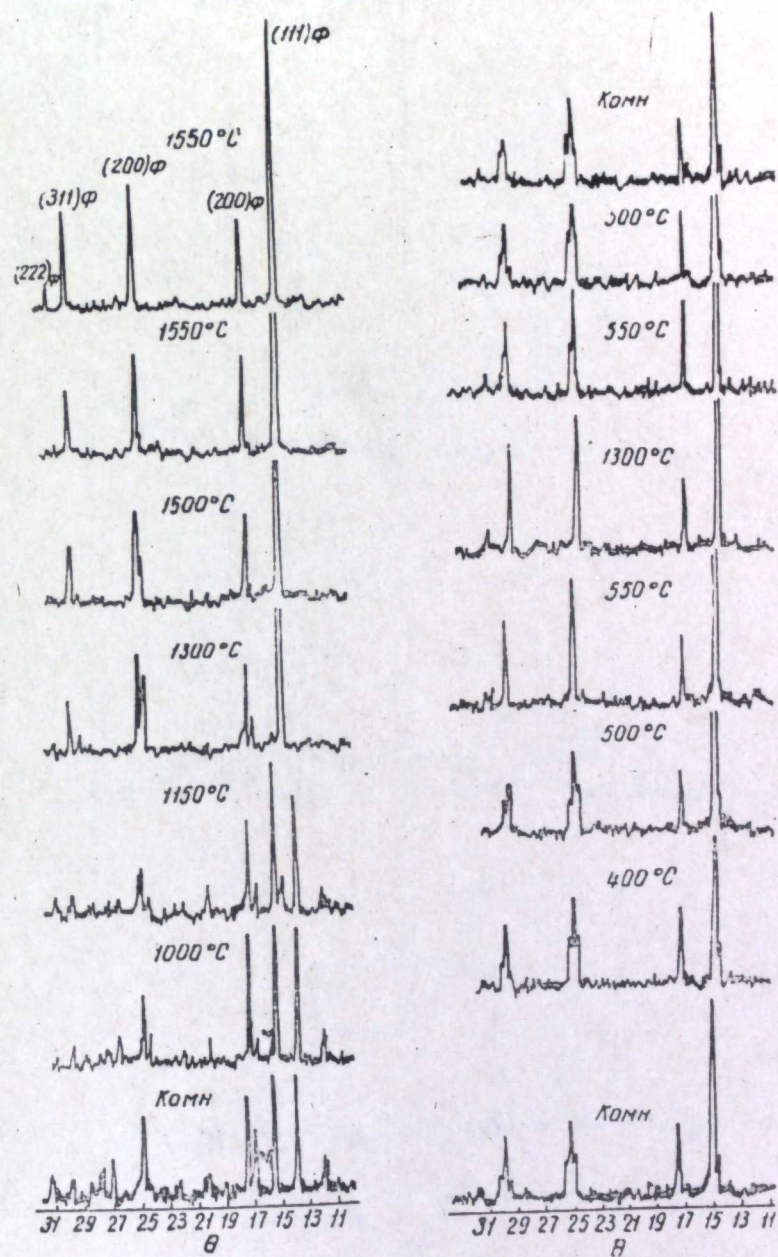


Рис. 3. Рентгенограммы нагрева — охлаждения смесей с 12,4 мол. % Sc_2O_3 в дополнительных опытах по выявлению обратимости $F \rightleftharpoons F_1$ -перехода.

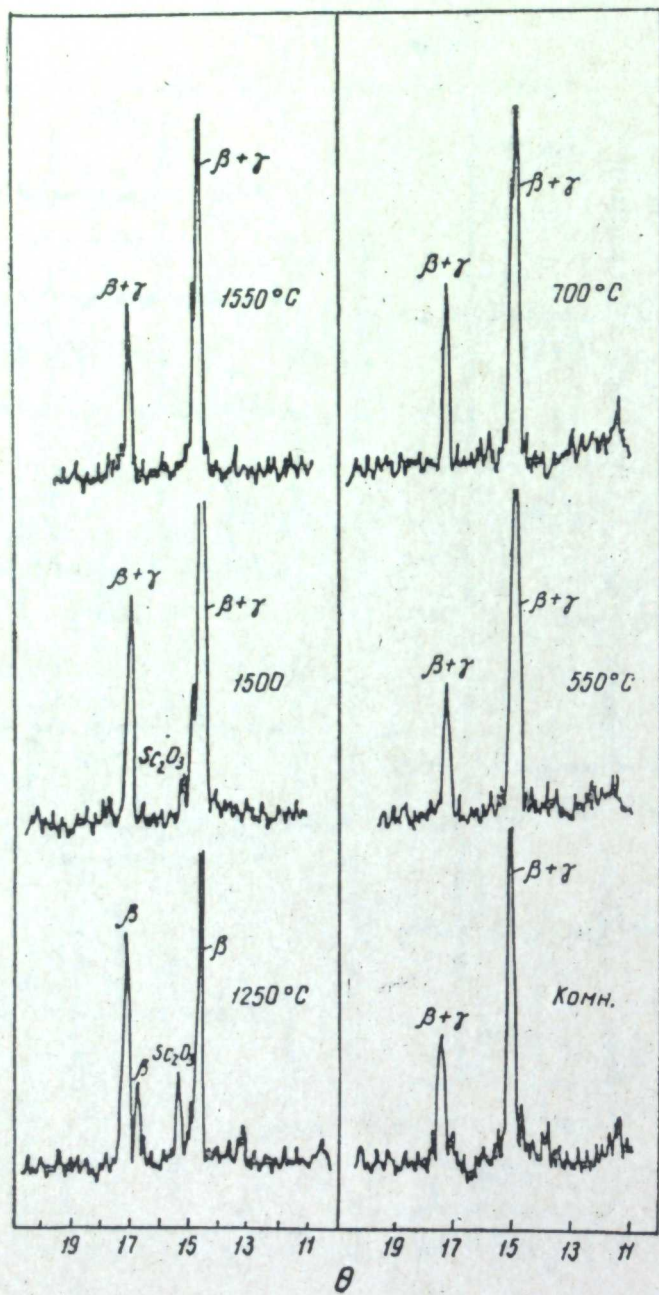


Рис. 4. Рентгенограммы нагрева—охлаждения смесей с 22 мол.% Sc_2O_3 .

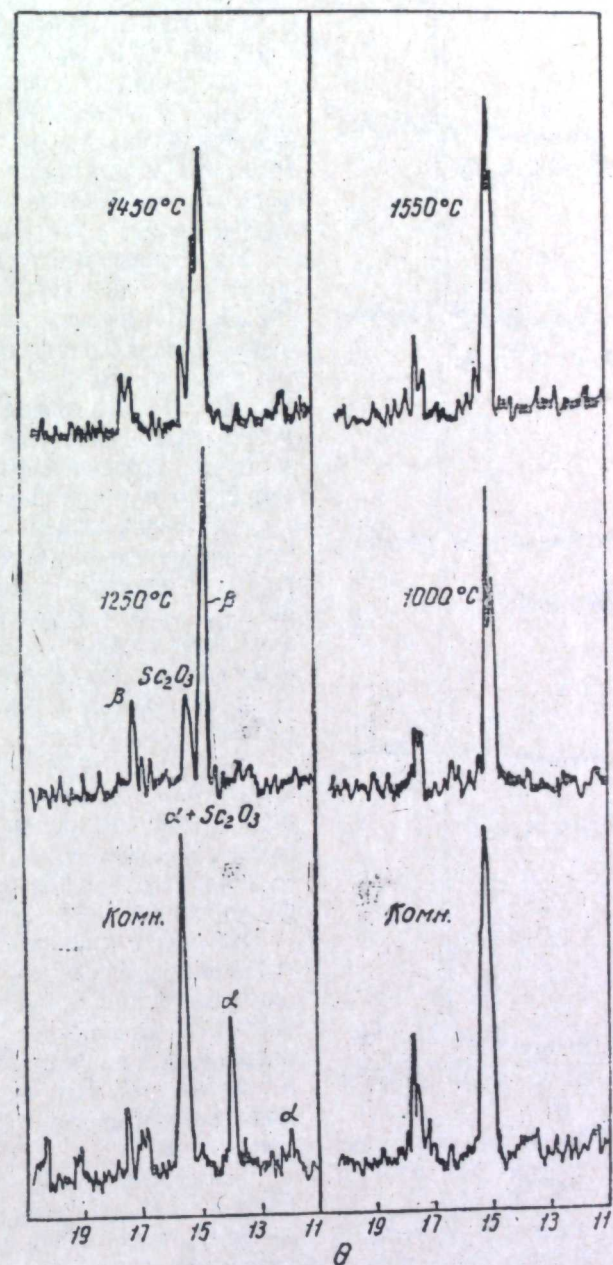


Рис. 5. Рентгенограммы нагрева—охлаждения смесей с 33,3 мол.% Sc_2O_3 .

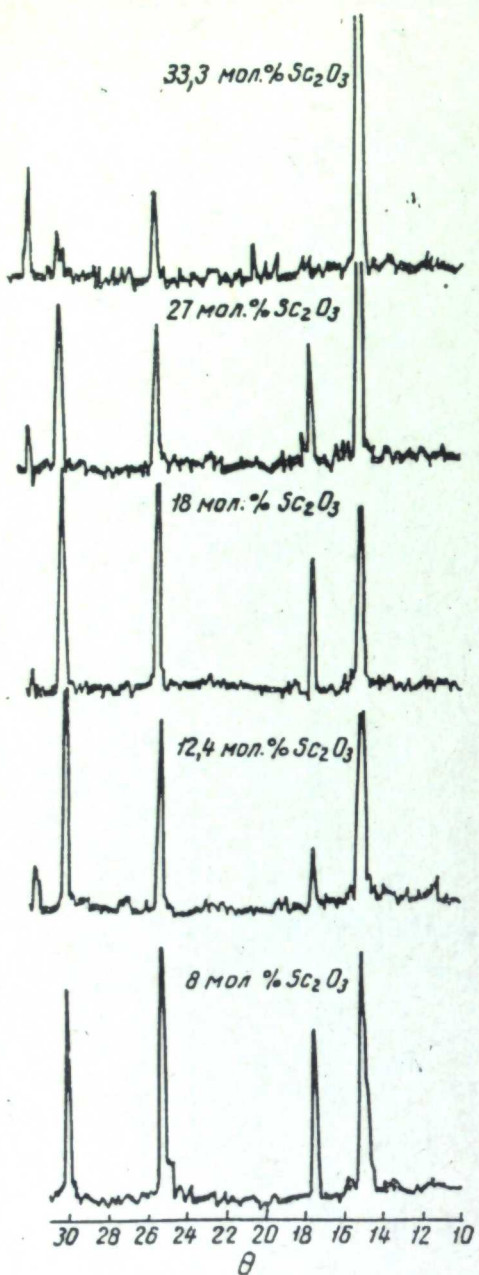


Рис. 6. Рентгенограммы продуктов взаимодействия ZrO_2 и Sc_2O_3 после обжига при $2000^\circ C$.

редкоземельный элемент, система $ZrO_2-Sc_2O_3$ имеет свои особенности, заключающиеся в первую очередь в образовании набора фаз, близких по структуре к флюоритовой.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Стрекаловский, В. Н. Зубанков, С. Ф. Пальгуев. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 12, 120 (1968).
2. В. Н. Зубанков, В. Н. Стрекаловский, С. Ф. Пальгуев. Изв. АН СССР, Неорг. мат-лы, 5,1, 88 (1969).

переход $F_1 \rightleftharpoons F$ совершается в интервале $580-630^\circ C$ [7], высокотемпературным рентгенографированием переход отмечен в интервале $500-505^\circ C$.

Рентгенограммы образцов с еще большим содержанием Sc_2O_3 (22 и 33,3 мол.%) близки к рентгенограммам широко известных флюоритовых твердых растворов на основе Zr_2O . На рис. 4 и 5 приведены некоторые из них, полученные в процессе нагревания смесей.

Из анализа рентгенограмм следует, что до 1200° образуется $\beta-ZrO_2$, а выше этой температуры — флюоритоподобная фаза, по-видимому, типа γ , по квалификации Лефевра [7], что проявляется первоначально в виде уширения с некоторым расщеплением наиболее интенсивной линии β -фазы (со стороны больших углов) и в отсутствии расщепления, характерного для первого дублета тетрагональной $\beta-ZrO_2$. Из-за небольших выдержек при высоких температурах в условиях наших экспериментов образование фазы γ в чистом виде не наблюдается.

При 33,3 мол.% Sc_2O_3 картина значительно усложняется и просто интерпретирована быть не может, возможно, что в условиях экспериментов образуется смесь флюоритоподобных фаз.

На рис. 6 приведены рентгенограммы смесей ZrO_2 со Sc_2O_3 различного состава, прокаленных при $2000^\circ C$. Сравнение их также наталкивает на мысль о том, что в системе возможно существование ряда различающихся флюоритоподобных фаз.

Таким образом, в отличие от систем $ZrO_2-Me_2O_3$, где Me —

3. В. Н. Зубанков, В. Н. Стрекаловский, С. Ф. Пальгуев. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 13, 112 (1969).
4. В. Н. Стрекаловский, С. Ф. Пальгуев, В. Н. Зубанков. Там же, вып. 14, 129 (1970).
5. Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. И. Курцева. Диаграммы состояния силикатных систем. М.—Л., «Наука», 1965.
6. J. Lefevre. Ann Chim., 8, 117 (1963).
7. J. Lefevre. Rev. hautes temperat. et refract., 1, № 3, 229 (1964).

СОДЕРЖАНИЕ

М. В. Смирнов, В. Н. Чеботин, В. Е. Комаров, Ю. В. Насонов, А. П. Хайменов. Активность ионов в расплавленных солях.	3
М. В. Смирнов, В. П. Степанов, Т. Мукатов. Плотность и мольный объем расплавов в системах $\text{LiCl} - \text{NaCl}$, $\text{NaCl} - \text{RbCl}$, $\text{NaCl} - \text{CsCl}$.	17
М. В. Смирнов, В. П. Степанов. Избыточные термодинамические характеристики поверхностного слоя бинарных хлоридных расплавов.	21
М. В. Смирнов, Г. В. Ченцова, А. П. Хайменов. Спектры поглощения расплавов в системе $\text{NaCl} - \text{KCl}$.	31
Г. В. Ченцова, М. В. Смирнов. Спектры поглощения расплавов в системе $\text{NaCl} - \text{CsCl}$ и RbCl .	36
М. В. Смирнов, Т. Мукатов. Показатели преломления расплавленных фторидов лития, натрия и калия.	40
Л. Е. Ивановский, В. А. Котелевский, Б. Я. Раскин. Равновесие между ванадием и его ионами в расплавленной смеси бромидов калия и натрия.	42
М. В. Смирнов, А. В. Покровский, Н. А. Логинов. Зависимость кажущихся стандартных электродных Fe(I)/Fe и Fe(II)/Fe и формального окислительно-восстановительного Fe(II)/Fe(I) потенциалов от радиуса катодона соли-растворителя в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов.	46
А. Н. Барабошкин. Микрораспределение тока на катоде при электролизе комплексных электролитов.	49
А. Н. Барабошкин. Микрораспределение тока при осаждении металлов переменной валентности.	54
А. Н. Барабошкин. Микрораспределение тока при пассивировании поверхности катода электроактивными веществами.	60
А. Н. Барабошкин, А. Ф. Шунайлов, З. С. Мартемьянова. Осаждение молибденовых покрытий током переменной полярности.	67
М. В. Смирнов, Н. А. Красильникова, И. Н. Озерная. Взаимодействие железа с чистыми хлоридами щелочных металлов и с растворами в них хлористого водорода.	78
М. В. Смирнов, И. Я. Любимцева. Термическое разложение расплавленного карбоната лития.	82
О. П. Пенягина, И. Н. Озерная, М. В. Смирнов. Влияние водорода на поведение железа и никеля в расплавленных карбонатах.	88
Г. К. Моисеев, Н. Н. Баталов. Электросопротивление смесей из порошков окиси магния и расплава карбонатов щелочных металлов.	91
Г. К. Степанов. Энергоемкость различных топлив при высокотемпературном электрохимическом окислении.	99
Н. Г. Илющенко, Н. И. Шуров, А. И. Анфиногенов. Метод э.д.с. при исследовании термодинамических свойств сплавов.	106
В. Е. Соломатин, Н. Г. Илющенко, Н. И. Корнилов, Г. И. Беляева. Исследование термодинамических свойств системы $\text{Fe}-\text{Pd}$ методом э.д.с.	111
З. С. Волченкова, С. Ф. Пальгуев. Фазовый состав и электропроводность образцов системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$.	122
А. Г. Котляр, А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев, В. Н. Стрекаловский, З. Н. Лакеева, Ф. А. Рождественский. О структуре и электропроводности в системах $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MnO}_2$.	128
А. Г. Котляр, А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев, В. Н. Стрекаловский, З. Н. Лакеева, Н. А. Батраков. Структура и электропроводность в системе $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$.	135
В. Н. Стрекаловский, С. Ф. Пальгуев, В. Н. Зубанков. Исследование оксидных материалов методом высокотемпературной рентгенографии. IV. Взаимодействие двуокиси циркония с Yb_2O_3 .	138
В. Н. Стрекаловский, С. Ф. Пальгуев, В. Н. Зубанков. Исследование оксидных материалов методом высокотемпературной рентгенографии. V. Взаимодействие двуокиси циркония со Sc_2O_3 .	145

ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ И ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Труды Института электрохимии Уральского филиала АН СССР, вып. 16

РИСО УФАН СССР
Свердловск, К-49
ул. Первомайская, 91

Редактор изд-ва Г. Е. Никитюк

Техн. редактор Н. Р. Рабинович

Корректор М. И. Зубринская

РИСО УФАН СССР № 491-48(70).

Подписано к печати 26/XI 1970 г.

Печ. л. 13,6.

Тираж 1250.

НС 35672.

Уч-изд. л. 14,52.

Цена 1 р. 46 к.

Сдано в набор 4/VI 1970 г.

Формат 70×108^{1/16}.

Бумага типографская № 2.

Заказ 381.

Типография изд-ва «Уральский рабочий», г. Свердловск, проспект Ленина, 49.