

П-165/1

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

ЭЛЕКТРОХИМИЯ  
РАСПЛАВЛЕННЫХ  
СОЛЕВЫХ  
И ТВЕРДЫХ  
ЭЛЕКТРОЛИТОВ

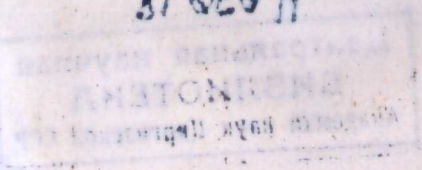
СВЕРДЛОВСК, 1971

17

ЭЛЕКТРОХИМИЯ  
РАСПЛАВЛЕННЫХ  
СОЛЕВЫХ  
И ТВЕРДЫХ  
ЭЛЕКТРОЛИТОВ

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА  
ЭЛЕКТРОЛИТОВ

СВЕРДЛОВСК



571.133

УДК 539.26+546.31 12 : 539.26

М. В. СМЕРНОВ, М. М. ВАСИЛЕВСКАЯ, Г. В. БУРОВ, Б. Д. АНТОНОВ

ПОВЕДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ RbCl И CsCl ВБЛИЗИ ТОЧЕК ПЛАВЛЕНИЯ

В сборнике публикуются результаты выполненных в Институте электрохимии Уральского научного центра АН СССР оригинальных исследований по структуре и свойствам расплавленных солевых и твердых электролитов, кинетике электроосаждения и растворения редких и тугоплавких металлов.

В статьях рассматриваются равновесия между металлами и их ионами разных степеней окисления на примере гафния, ниобия, а также получение плотных осадков. Большое место занимает изучение физико-химических свойств — электропроводности, вязкости, рефракции; изменение свойств кристаллов вблизи точек плавления, прочностных свойств смесей из порошков окиси магния и расплава карбонатов щелочных металлов в зависимости от времени и способа обработки; смешанной проводимости окисных систем; нанесения окисных покрытий.

Книга рассчитана на квалифицированных читателей-электрохимиков.

В работе излагаются результаты исследования структуры и свойств кристаллов RbCl и CsCl в интервале температур от комнатной до плавления. Показано, что перед плавлением в кристаллах хлоридов щелочных металлов образуются, наряду с дефектами по Шоттки, дефекты по Френкелю. С увеличением радиуса катиона наблюдается закономерность в изменениях структуры и свойств от NaCl к CsCl вблизи точек плавления.

Структура и свойства кристаллов NaCl и KCl вблизи точек плавления претерпевают существенные изменения [1—3]. Было интересно проверить, наблюдаются ли подобные явления в других хлоридах, в частности в RbCl и CsCl.

Для исследования были взяты соли RbCl и CsCl, концентрация примесей в которых не превышала 0,001%. Структура кристаллов в интервале температур от комнатной до плавления изучалась по дифракционным картинам, полученным на дифрактометре ДРОН-1 в камере КРВ-1200 и с помощью фоторегистрирующей высокотемпературной камеры типа РКД [4].

Относительное термическое расширение монокристаллов, размеры которых были порядка  $4 \times 4 \times 0,5$  мм<sup>3</sup>, определялось с помощью бинокулярного микроскопа МБС-1. Ошибка измерений линейных размеров составляла около 0,8%.

Кристаллы нагревали в цилиндрической печи сопротивления, установленной на столике микроскопа. Чтобы обеспечить постоянный и равномерный нагрев, торцы печи были закрыты пластинами из оптически прозрачного кварца. Температуру измеряли

Печатается по постановлению  
Редакционно-издательского совета  
Уральского научного центра АН СССР

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

Ответственный редактор выпуска Н. А. Логинов

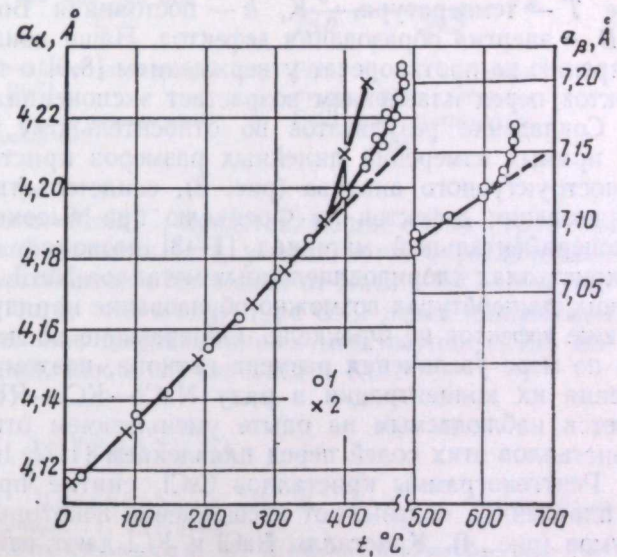


Рис. 1. Температурная зависимость параметра кристаллической решетки CsCl.  
1 — наши данные; 2 — [7].

п 69648  
Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Циргизской ССР

хромель-алюмелевой термопарой, спай которой находился в непосредственной близости от кристалла. Точность измерения температуры  $\pm 5^\circ$ .

Результаты измерений параметров кристаллических решеток RbCl и CsCl в исследуемом интервале температур представлены графически на рис. 1 и 2. Они хорошо согласуются с литературными данными по измерению параметра RbCl от 20 до 193°C [5]. Параметр кристаллической решетки CsCl определялся в основном до температуры  $\sim 500^\circ\text{C}$  [6,7], причем температура  $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода дается авторами разная: 430—450 [6] и 469° [7]. Проведенный нами термографический анализ показал, что это полиморфное превращение наблюдается при 475°C.

Кривые температурной зависимости параметров кристаллических решеток RbCl и CsCl отклоняются от линейного закона при температурах, близких к точкам  $\alpha \rightarrow \beta$ -переходов в CsCl и температуре плавления. Величина этого отклонения, как показали наши расчеты, возрастает по экспоненциальному закону

Кривые температурной зависимости параметров кристаллических решеток RbCl и CsCl отклоняются от линейного закона при температурах, близких к точкам  $\alpha \rightarrow \beta$ -переходов в CsCl и температуре плавления. Величина этого отклонения, как показали наши расчеты, возрастает по экспоненциальному закону

$$\frac{\Delta a}{a_0} = A \exp(-B/kT),$$

где  $T$  — температура, °K,  $k$  — постоянная Больцмана,  $A$  — константа и  $B$  — энергия образования дефектов. Наши данные по термическому расширению не противоречат утверждениям [8,9] о том, что концентрация дефектов перед плавлением возрастает экспоненциально.

Совпадение результатов по относительному расширению, полученных из прямых измерений линейных размеров кристаллов и из данных рентгеноструктурного анализа (рис. 3), свидетельствует о преимущественном образовании дефектов по Френкелю при высоких температурах в RbCl. Экспериментальный материал [1—3] позволяет сделать заключение, что в кристаллах хлоридов щелочных металлов NaCl, KCl, RbCl и CsCl при высоких температурах возможно образование наряду с дефектами по Шоттки также дефектов по Френкелю. Образование последних должно затрудняться по мере увеличения размера катиона, поэтому следует ожидать уменьшения их концентрации в ряду NaCl—KCl—RbCl—CsCl. Это подтверждается наблюдаемым на опыте уменьшением относительного расширения кристаллов этих солей перед плавлением [1, 2, 10].

Рентгенограммы кристаллов CsCl, снятые при температурах, близких к плавлению, показывают расщепление некоторых дифракционных максимумов (рис. 4). Кристаллы NaCl и KCl дают рентгенограммы, на которых наблюдаются системы дополнительных линий. Таким образом, с увеличением радиуса катиона щелочного металла происходит изменение дифракционной картины от NaCl к CsCl; дополнительные линии имеют наибольшую интенсивность у NaCl; у RbCl и CsCl они уже не наблюдаются, но обнаруживается расщепление некоторых максимумов.

Возможно, что эти изменения структуры, не связанные, как показал термографический анализ, с полиморфными переходами в твердом состоя-

нии, обусловлены упорядоченным распределением в основной решетке междоузельных катионов, концентрация которых заметно возрастает перед плавлением.

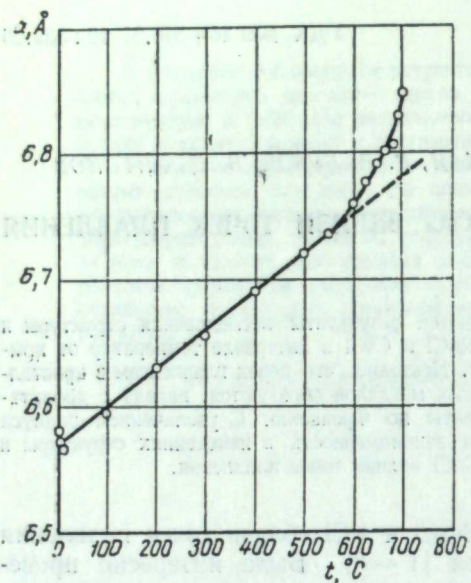


Рис. 2. Температурная зависимость параметра кристаллической решетки RbCl.

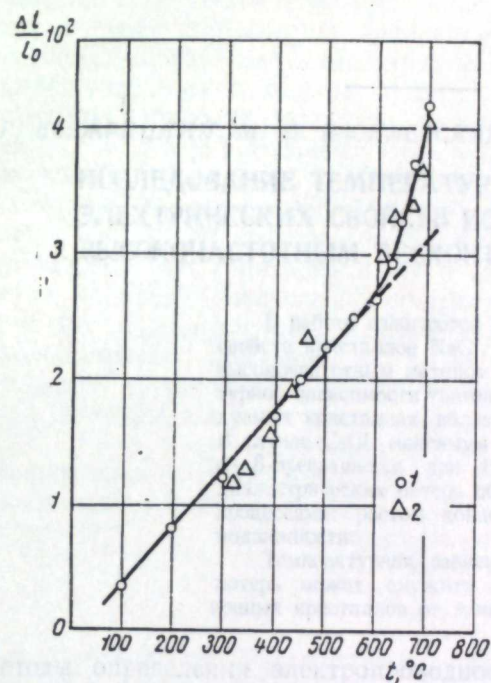


Рис. 3. Относительное линейное расширение кристаллов RbCl.  
1 — по рентгеновским данным; 2 — по прямым измерениям под микроскопом.

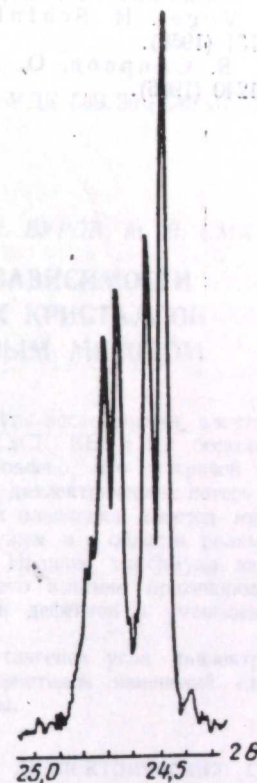


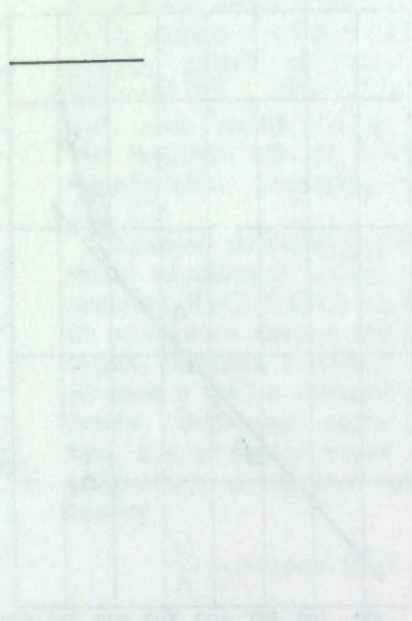
Рис. 4. Расщепление линии (002) кристалла CsCl при температуре 638°C.

Силы связи в группировках  $\text{MeCl}_4^{3-}$ , представляющие собой структурные элементы кристаллической решетки [11], уменьшаются с увеличением радиуса катиона, поэтому устойчивость их падает от NaCl к CsCl. Это также может явиться причиной того, что в структуре CsCl перед плавлением мы наблюдаем лишь расщепление дифракционных максимумов, а не появление дополнительных линий, как в случае NaCl и KCl.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Смирнов, М. М. Василевская, Г. В. Буров. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 14, 82 (1970).
2. М. В. Смирнов, М. М. Василевская, Г. В. Буров. Там же, вып. 14, 88 (1970).
3. М. В. Смирнов, М. М. Василевская, Г. В. Буров. Механизм и кинетика кристаллизации. Тезисы докладов. Минск, «Наука и техника», 1968, стр. 41, 148.
4. В. Н. Стрекаловский, Т. А. Пузанова, В. М. Жуковский. Неорг. мат-лы, 3, 337 (1967).
5. V. T. Deshpand, D. B. Sirdeshmukh. Acta crystallogr., 14, 353 (1961).
6. J. Pöyhönen, A. Runskanen. Ann. Acad. Sci. Fennical Ser. A, VII, № 146 (1964).

7. Z. Morlin, J. Tremmel. Nature (Eng.), 205, 4978 (1965). Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 21 (2), 137 (1966).
8. Р. Хоземан. Тезисы докладов на VII Международном конгрессе кристаллографов. М., 1966, стр. 216.
9. Б. Экштейн. Там же, стр. 214.
10. E. Vogel, H. Schinke, F. Sauerwald. Zs. anorg. allgem. Chem., 284, 131 (1956).
11. М. В. Смирнов, О. М. Шабанов, А. П. Хайменов. Электрохимия, 2, 1240 (1966).



Ф. Р. ВЕРЖБИЦКИЙ, М. М. ВАСИЛЕВСКАЯ, Г. В. БУРОВ, М. В. СМИРНОВ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ БЕСКОНТАКТНЫМ МЕТОДОМ

В работе излагаются результаты исследования электрических свойств кристаллов NaCl, KCl, CsCl, KBr и KI бесконтактным высокочастотным методом. Установлено, что на кривой температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в исследуемых кристаллах вблизи точек плавления имеется максимум. В случае CsCl максимум обнаружен и в области полиморфного  $\alpha$ - $\beta$ -превращения при 475°С. Наличие максимума на кривой диэлектрических потерь обусловлено взаимно противоположными процессами: ростом концентрации дефектов и уменьшением их подвижности.

Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь может служить характеристикой изменений структуры ионных кристаллов от температуры.

Методы определения электропроводности и диэлектрических свойств обычно основаны на использовании непосредственного контакта электрода с исследуемым кристаллом. Конструкция таких ячеек не позволяет производить измерения в точке плавления. Кроме того, при высоких температурах возможны ошибки, связанные как с загрязнением исследуемого кристалла веществом электрода [1], так и с неконтролируемым качеством контакта [2, 3]. Бесконтактный метод измерения электрических свойств на высоких частотах (порядка  $10^5$ — $10^8$  гц) свободен от этих недостатков и обладает рядом преимуществ, которые определяются конструкцией ячейки, возможностями измерительной аппаратуры и специфическим поведением вещества в полях высокой частоты.

Измерительная ячейка состоит из кварцевого сосуда и электродов, расположенных снаружи. Пробирку, заполненную исследуемым веществом, устанавливают в центре печи сопротивления между двумя жестко закрепленными электродами. Температуру образца определяют платина-платинородневой термопарой, спай которой погружают в исследуемое вещество. Второй спай дифференциальной термопары находится в сосуде с  $Al_2O_3$ , который расположен в специальном гнезде нагревательного блока.

По существу, бесконтактная ячейка представляет собой конденсатор с двухслойным диэлектриком, один слой которого — стенки сосуда, другой — изучаемый объект. Изменяемыми параметрами ячейки являются ее емкость и добротность, по изменениям которых можно судить об изменениях диэлектрической проницаемости вещества и тангенса угла диэлектрических потерь. Одновременная регистрация на ленте самописца емкости, тангенса угла диэлектрических потерь, а также температуры образца и дифференциальной термограммы позволяет следить за изменениями ди-

электрических свойств при температурах фазовых переходов в веществе. Подробное описание измерительной аппаратуры установки опубликовано ранее [4]. Бесконтактный высокочастотный метод нашел применение в физико-химическом анализе ряда солевых систем [5]. Однако галогениды щелочных металлов этим методом не исследовались, а использованные обычные классические способы определения их электрических свойств, как правило, ограничивались температурами, далекими от точек плавления [6].

В качестве объектов исследования нами были взяты галогениды щелочных металлов химической и спектральной чистоты. Все измерения производили на частоте 1 Мгц. Для получения компактного образца, а также для удаления влаги соль медленно нагревали до плавления, затем постепенно охлаждали до комнатной температуры, после чего проводили рабочий опыт.

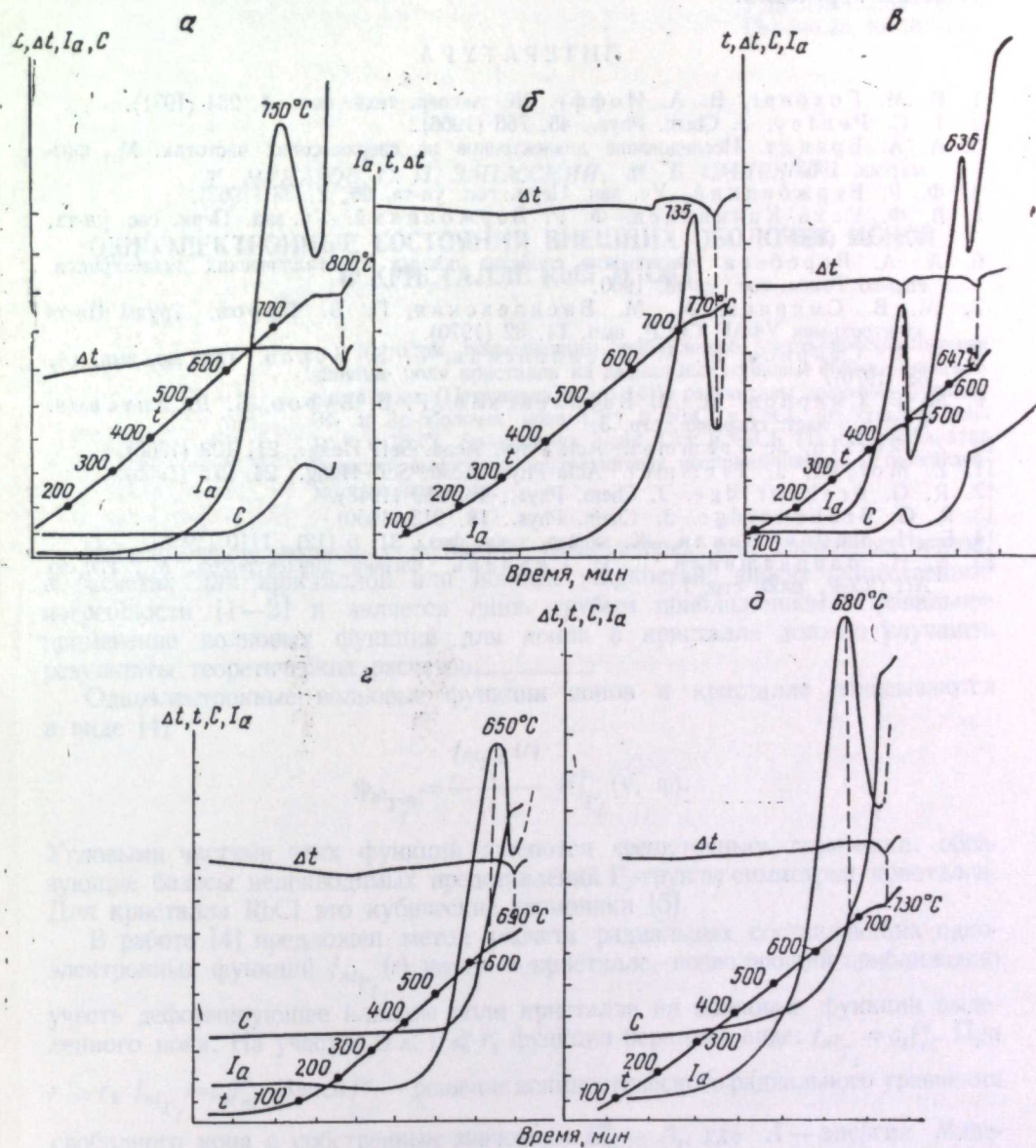
На рисунке представлены результаты измерений. Для всех исследованных солей характерно наличие максимума на кривой тангенс угла диэлектрических потерь — температура вблизи точки плавления. Как показали выполненные ранее рентгенографические, дилатометрические и пикнометрические исследования [7—9], в этих кристаллах при высоких температурах происходит преимущественное образование дефектов по Френкелю. Вблизи точки плавления их концентрация возрастает, так что возможно их частичное упорядочение на базе основной решетки кристалла. Максимум на кривой диэлектрических потерь — температура можно объяснить двумя процессами: ростом концентрации точечных дефектов и уменьшением их подвижности перед точкой плавления.

Тангенс угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) связан с электропроводностью при постоянном напряжении ( $\sigma$ ), частотой колебания напряжения ( $\nu$ ) и диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon$ ) соотношением

$$\text{tg } \delta = \frac{\sigma}{2\pi\nu\epsilon} + \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

где  $\epsilon''$  — мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости,  $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$  — обусловленная ориентационной поляризацией диполей. При высоких значениях  $\nu$  в диэлектриках, какими являются галогениды щелочных металлов,  $\text{tg } \delta$  обусловлен в основном релаксационными потерями ( $\epsilon''$ ).

В ионных кристаллах диэлектрические потери зависят от структуры, концентрации точечных дефектов, их распределения и подвижности. Так, в случае хлорида цезия (см. рисунок) на кривой  $\text{tg } \delta - T$  наблюдается два максимума, один при  $475^\circ\text{C}$  в области полиморфного превращения, другой — примерно за  $10^\circ$  до плавления. Переходу из объемноцентрированной модификации в гранецентрированную в хлориде цезия предшествует резкое возрастание числа точечных дефектов [10, 11], что вызывает увеличение электропроводности и релаксационных потерь. Образование новой фазы резко уменьшает как разупорядоченность в расположении ионов, так и их подвижность, что находит отражение в уменьшении диэлектрических потерь. Брекенридж [12, 13], изучавший диэлектрические свойства кристаллов галогенидов щелочных металлов при низких температурах, считает, что в релаксационных процессах участвуют нейтральные комплексы — диполи, образованные катионными и анионными вакансиями. Б. М. Мацонашвили [14] в основном подтвердил эти выводы и предложил новый механизм диэлектрических потерь, учитывающий взаимодействие вакансий с дислокациями. Расчет концентрации нейтральных комплексов, выполненный Б. М. Мацонашвили и Т. И. Сканави [15], показывает, что в области низкотемпературной проводимости большая часть вакансий находится в ассоциированном состоянии. Переориентация ассоциированных вакансий и обуславливает релаксационную часть диэлектрических потерь. В настоящее время еще нет возможности сколько-нибудь четко представить



Термограмма ( $t$ ), дифференциальная термограмма ( $\Delta t$ ), активная ( $I_a$ ) и реактивная ( $C$ ) электропроводности галогенидов щелочных металлов.

а — NaCl, б — KCl, в — CsCl, г — KJ, д — KBr.

Механизм, определяющий релаксационные потери в ионных кристаллах перед их плавлением. Однако, поскольку диэлектрические потери определяются проводимостью и релаксационными процессами, чувствительность метода высокочастотных измерений выше чувствительности классического метода электропроводности и он может быть применен при исследованиях, связанных с изменениями структуры галогенидов щелочных металлов при фазовых переходах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Гохберг, В. А. Иоффе. Ж. exper. техн. физ., 1, 264 (1931).
2. I. C. Penney. J. Chem. Phys., 45, 756 (1966).
3. А. А. Брандт. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. М., Физматгиз, 1963.
4. Ф. Р. Вержбицкий. Уч. зап. Перм. гос. ун-та, 25, 2, 38 (1963).
5. В. Ф. Усть-Качкинцев, Ф. Р. Вержбицкий. Уч. зап. Перм. гос. ун-та, 178, 92 (1968).
6. А. А. Воробьев. Физические свойства ионных кристаллических диэлектриков. Изд-во Томск. гос. ун-та, 1960.
7. М. В. Смирнов, М. М. Василевская, Г. В. Буров. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 14, 82 (1970).
8. М. В. Смирнов, М. М. Василевская, Г. В. Буров. Там же, вып. 14, 88 (1970).
9. М. В. Смирнов, М. М. Василевская, Г. В. Буров, Б. Д. Антонов. Статья в наст. сборнике, стр. 3.
10. Z. Morlin, J. Tremmel. Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 21, 129 (1966).
11. Z. Morlin, J. Tremmel. Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 24, 277 (1968).
12. R. G. Breckenridge. J. Chem. Phys., 16, 959 (1948).
13. R. G. Breckenridge. J. Chem. Phys., 18, 913 (1950).
14. Б. Н. Мацонашвили. Ж. exper. техн. физ., 31, 6 (12), 1110 (1956).
15. Б. Н. Мацонашвили, Г. И. Сканави. Физика диэлектриков. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 7.

УДК 539.182:546.35/36  
13+546.35/36 13:548.3

Т. МУКАТОВ, С. П. ЗАПАССКИЙ, М. В. СМИРНОВ

### ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ВНЕШНИХ ОБОЛОЧЕК ИОНОВ В КРИСТАЛЛЕ RbCl И CsCl

Методом, позволяющим приближенно учесть деформационное влияние поля кристалла на радиальные волновые функции выделяемого иона (Петрашень и др. [4]), рассчитаны волновые функции 3s- и 3p-оболочек иона Cl<sup>-</sup> в RbCl и CsCl, 4p-оболочки иона Rb<sup>+</sup> и RbCl, 5p-оболочки иона Cs<sup>+</sup> и CsCl. На основании этих функций вычислены диамагнитная восприимчивость и поляризуемость кристаллов.

Использование волновых функций, вычисленных для свободных ионов, в расчетах для кристаллов или ионных жидкостей, вносит существенные погрешности [1—3] и является лишь грубым приближением. Правильное применение волновых функций для ионов в кристалле должно улучшить результаты теоретических расчетов.

Одноэлектронные волновые функции ионов в кристалле записываются в виде [4]

$$\Psi_{nl\Gamma_i^m} = \frac{f_{nl\Gamma_i^m}(r)}{r} K_{\Gamma_i^m}^m(\nu, \varphi).$$

Угловыми частями этих функций являются «решеточные» гармоники, образующие базисы неприводимых представлений  $\Gamma_i$ -группы симметрии кристалла. Для кристалла RbCl это кубические гармоники [5].

В работе [4] предложен метод расчета радиальных составляющих одноэлектронных функций  $f_{nl\Gamma_i}(r)$  ионов в кристалле, позволяющий приближенно учесть деформирующее влияние поля кристалла на волновые функции выделенного иона. На участке  $0 \leq r \leq r_1$  функция берется в виде:  $f_{nl\Gamma_i} = c_1 f_{nl}^0$ . При  $r \geq r_2$   $f_{nl\Gamma_i} = c_3 f_{nl}^*$ . Здесь  $f^*$  — решение асимптотического радиального уравнения

свободного иона с собственным значением  $E_{nl}^0 - A$ , где  $A$  — энергия Маделунга для центрального иона, которая в случае положительного иона меньше нуля и больше нуля — для отрицательного. В области  $r_1 \leq r \leq r_2$  функция задается интерполирующей, с тремя неизвестными параметрами. Значение  $r_1$  выбирается за последним экстремумом функции  $f_{nl}^0$  «свободного» иона,  $r_2$  — значение  $r$ , при котором собственное поле исследуемого иона можно считать кулоновским. Неизвестные параметры в трех уравнениях определяются из условий гладкости функции  $f_{nl\Gamma_i}$  и ее производной в точках  $r_1$  и  $r_2$  и условия нормировки.

Нами рассчитаны радиальные волновые функции электронов внешних оболочек ионов  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Cl^-$  в кристаллах  $RbCl$  и  $CsCl$ . Для внутренних оболочек  $|E_{nl}^0| \gg |A|$  и влияние на них кристаллического поля незначительно. Соответствующие функции свободных ионов, рассчитанные методом Хартри — Фока, взяты из работ [6—8]. Для кристалла  $RbCl$  кратчайшее расстояние  $a=3,27 \text{ \AA}$  и  $|A|=0,2827 \text{ а. е.}$ , для  $CsCl$   $a=3,819 \text{ \AA}$  и  $|A|=0,2441 \text{ а. е.}$

В расчетах использованы следующие значения параметров:

**RbCl**

для  $f_{3s}$  иона  $Cl^-$   $r_1=1,8$ ,  $r_2=7,4$ ,  $E_{3s}^0=-0,727$ ;

для  $f_{3p}$  иона  $Cl^-$   $r_1=2$ ,  $r_2=7,4$ ,  $E_{3p}^0=-0,1486$ ;

для  $f_{4p}$  иона  $Rb^+$   $r_1=3,0$ ,  $r_2=7,0$ ,  $E_{4p}^0=-0,793$ ;

**CsCl**

для  $f_{3s}$  иона  $Cl^-$   $r_1=1,8$ ,  $r_2=7,0$ ;

для  $f_{3p}$  иона  $Cl^-$   $r_1=1,8$ ,  $r_2=7,0$ ;

для  $f_{5p}$  иона  $Cs^+$   $r_1=3,8$ ,  $r_2=7,0$ ,  $E_{5p}^0=-0,6705$ .

В результате вычислений получилось:

ион  $Cl^-$  в  $RbCl$

$0 \leq r \leq 1,8$   $1,05 f_{3s}^0(r)$

$1,8 \leq r \leq 7,4$   $16,06 \exp \left[ -1,421r + \frac{0,827}{r} - \frac{3,073}{r^2} \right]$

$r \geq 7,4$   $16,960 \exp[-1,421r]$

$0 \leq r \leq 2$   $1,046 f_{3p}^0$

$2 \leq r \leq 7,4$   $-4,517 \exp \left[ -0,929r + \frac{2,145}{r} - \frac{4,409}{r^2} \right]$

$r=7,4$   $-4,864 \left( 1 + \frac{1}{0,929r} \right) \exp[-0,929r]$

ион  $Cl^-$  в  $CsCl$

$0 \leq r \leq 1,8$   $1,049 f_{3s}^0$

$1,8 \leq r \leq 7$   $14,86 \exp \left[ -1,394r + \frac{0,803}{r} - \frac{2,974}{r^2} \right]$

$r=7$   $15,29 \exp[-1,394r]$

$0 \leq r \leq 1,8$   $1,043 f_{3p}^0$

$1,8 \leq r \leq 7$   $-3,98 \exp \left[ -0,886r + \frac{2,117}{r} - \frac{4,209}{r^2} \right]$

$r \geq 7$   $-4,259 \left( 1 + \frac{1}{0,886r} \right) \exp[-0,886r]$

ион  $Rb^+$  в  $RbCl$

$0 \leq r \leq 3,0$   $1,00 \cdot f_{4p}^0$

$3,0 \leq r \leq 7,0$   $0,749 \cdot r^{1,980} \exp \left[ -1,01r - \frac{2,585}{r} - \frac{9,047}{r^2} \right]$

$r \geq 7,0$   $0,620 \cdot r^{1,980} \left( 1 + \frac{0,030}{r} + \frac{0,015}{r^2} \right)$

ион  $Cs^+$  в  $CsCl$

$0 \leq r \leq 3,8$   $1,00 \cdot f_{5p}^0$

$$3,8 \leq r \leq 7,0 \quad -0,670r^{2,164} \exp \left( -0,924r - \frac{6,91}{r} + \frac{23,3}{r^2} \right)$$

$$r \geq 7,0 \quad 0,539 \exp[-0,924r] \cdot \left( 1 - \frac{0,282}{r} - \frac{0,014}{r^2} \right)$$

Волновые функции иона  $Cl^-$  в  $RbCl$  несколько отличаются от функций в  $CsCl$ . Электронное облако отрицательного иона «сжимается» как в  $RbCl$ , так и в  $CsCl$  по сравнению с электронным облаком «свободного» иона; что

Таблица 1  
Диамагнитная восприимчивость ионов  
в кристаллах

Ион	$-\chi \cdot 10^6 \text{ см}^{-3} \cdot \text{моль}$	
	Вычисл. с $f_{nl}(r)$	Вычисл. с $f_{nl}^0(r)$
$Cl^-$ в $RbCl$	23,6	30,4
$Cl^-$ в $CsCl$	24,06	30,4
$Rb^+$ в $RbCl$	28,63	27,7
$Cs^+$ в $CsCl$	47,48	45,42

соответствует увеличению связи электрона со своим ядром в кристалле. Это сжатие в  $RbCl$  больше, чем в  $CsCl$ , т. е. и связь внешнего электрона с ядром в кристалле  $RbCl$  сильнее, чем в  $CsCl$ . Функции  $f_{4p}(r)$  иона  $Rb^+$  и  $f_{5p}(r)$  иона  $Cs^+$  убывают с возрастанием  $r$  медленнее, чем соответствующие  $f_{4p}^0(r)$  и  $f_{5p}^0(r)$ . Электронное облако положительного иона в кристалле «расплывается» по сравнению с электронным облаком «свободного» иона. Экспериментальные данные подтверждают это заключение [9].

Таблица 2

Диамагнитная восприимчивость кристаллов  
 $CsCl$  и  $RbCl$

Кристалл	$-\chi \cdot 10^6 \text{ см}^{-3} \cdot \text{моль}$		
	Вычисл. с $f_{nl}(r)$	Вычисл. с $f_{nl}^0(r)$	Данные опыта
$RbCl$ . .	52,2	58,1	51,0
$CsCl$ . .	71,5	75,8	65,0

Приближенно о качестве волновых функций можно судить по результатам вычисления диамагнитной восприимчивости  $\chi$ . Нами была рассчитана диамагнитная восприимчивость ионов  $Cl^-$  и  $Rb^+$  в кристалле  $RbCl$  и ионов  $Cl^-$  и  $Cs^+$  в кристалле  $CsCl$  по формуле

$$\chi = -\frac{e^2 a_B^2}{6\mu c^2} \sum_{nl} 2(2l+1) \int_0^\infty f_{nl}^2(r) r^2 dr = -\frac{e^2 a_B^2}{6\mu c^2} \bar{r}^2,$$

Результаты приведены в табл. 1.

В эксперименте обычно наблюдается величина  $\chi = \chi^+ + \chi^-$ , т. е. сумма восприимчивостей катионов и анионов [10]. Диамагнитные восприимчивости кристаллов  $RbCl$  и  $CsCl$  приведены в табл. 2. Нами были рассчитаны поляризуемости ионов  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Cl^-$  в соответствующих кристаллических состояниях по формуле Кирквуда

$$\alpha = \frac{4a_B^3}{9N} [r^2]^2$$



и оказались равными:

$$\alpha_{\text{Cl}-(\text{RbCl})} = 32,4 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3, \quad \alpha_{\text{Cl}-(\text{CsCl})} = 33,8 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3,$$

$$\alpha_{\text{Rb}+(\text{RbCl})} = 24,9 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3, \quad \alpha_{\text{Cs}+(\text{CsCl})} = 33,6 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3.$$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. O. Löwdin. A Theoretical Investigation into Some Properties of Ionic Crystals, Uppsala, 1948.
2. F. Williams. J. Chem. Phys., 19, 457 (1951).
3. Н. Д. Потехин. Оптика и спектроскопия, 2, 388 (1957).
4. М. И. Петрашень, А. В. Иванова, Г. Вольф. Вестн. Ленингр. гос. ун-та, № 10, 29 (1956).
5. F. Van der Lage, H. Bethe. Phys. Rev., 71, 612 (1947).
6. D. R. Hartree. Proc. Roy. Soc., A 151 (1935).
7. D. R. Hartree. Proc. Roy. Soc., A 143 (1934).
8. D. R. Hartree and W. D. Hartree. Proc. Roy. Soc., A156 (1936).
9. G. Schoknecht. Zs. Naturforsch., 12A, 983 (1957).
10. Я. Г. Дорфман. Диамагнетизм и химическая связь. М., Физматгиз, 1961.

УДК 546.35'131+546.36'131+543.45

М. В. СМОРНОВ, Т. МУКАТОВ

#### МОЛЯРНАЯ РЕФРАКЦИЯ РАСПЛАВОВ NaCl—RbCl и NaCl—CsCl

Экспериментально измерены показатели преломления расплавов NaCl—RbCl и NaCl—CsCl в зависимости от температуры. По формуле Лорентца—Лоренца определены молярные рефракции. Наблюдаемые закономерности в изменении молярной рефракции с составом хорошо согласуются с представлениями об автокомплексной структуре хлоридов щелочных металлов. Теоретически найденные исходя из этого модельного представления показатели преломления как чистых NaCl, RbCl и CsCl, так и их бинарных смесей для нескольких температур удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями.

Рефрактометрический метод исследования свойств ионных жидкостей дает дополнительные сведения о межчастичных взаимодействиях [1].

Таблица 1

Показатели преломления бинарных систем для  $\lambda = 5890\text{Å}$

NaCl, мол. доля	$a$	$b \cdot 10^3$	$t, ^\circ\text{C}$
<b>NaCl—RbCl</b>			
0,90	1,437	0,16	780—830
0,75	1,433	0,16	750—830
0,55	1,429	0,16	760—830
0,35	1,427	0,17	760—830
0,10	1,419	0,17	750—830
0,00	1,415	0,18	770—830
<b>NaCl—CsCl</b>			
0,90	1,457	0,160	790—850
0,75	1,461	0,165	750—830
0,60	1,462	0,165	700—820
0,45	1,464	0,170	660—820
0,30	1,465	0,165	650—830
0,15	1,461	0,160	670—820
0,00	1,463	0,150	670—810

Таблица 2

Молярная рефракция расплавов при  $800^\circ$

NaCl, мол. доля	$\rho, \text{г/см}^3$	$R_D$ (опред.), $\text{см}^3$	$R_{ад}$ , $\text{см}^3$	$\Delta R$ , $\text{см}^3$
<b>NaCl—RbCl</b>				
1,00	1,5493	9,58	9,58	0,00
0,90	1,6098	10,17	9,96	0,21
0,75	1,7200	10,83	10,53	0,30
0,55	1,8686	11,55	11,29	0,26
0,35	1,9977	12,30	12,05	0,25
0,10	2,1286	13,12	13,00	0,12
0,00	2,1755	13,38	13,38	0,00
<b>NaCl—CsCl</b>				
0,90	1,6800	10,57	10,27	0,30
0,75	1,8957	11,66	11,30	0,36
0,60	2,1105	12,51	12,34	0,17
0,45	2,2695	13,53	13,37	0,16
0,30	2,4133	14,55	14,41	0,14
0,15	2,5562	15,34	15,44	0,10
0,00	2,6569	16,47	16,47	0,00

В настоящей работе определяются показатели преломления расплавленных смесей NaCl—RbCl и NaCl—CsCl в зависимости от температуры и состава. Методика измерения подробно описана в предыдущей работе [2]. Для исследования брали «ос. ч.» хлорид натрия. Хлориды рубидия и цезия квалифи-

жакции «х. ч.» многократно перекристаллизовывали и затем плавил под уменьшенным давлением.

Для всех исследованных расплавов показатели преломления линейно уменьшались с повышением температуры, согласно эмпирическим уравнениям. Для системы NaCl—RbCl

$$n = a - b(t - 700),$$

для системы NaCl—CsCl

$$n = a - b(t - 600).$$

В табл. 1 представлены значения коэффициентов  $a$  и  $b$  и температурные интервалы для расплавов указанного состава.

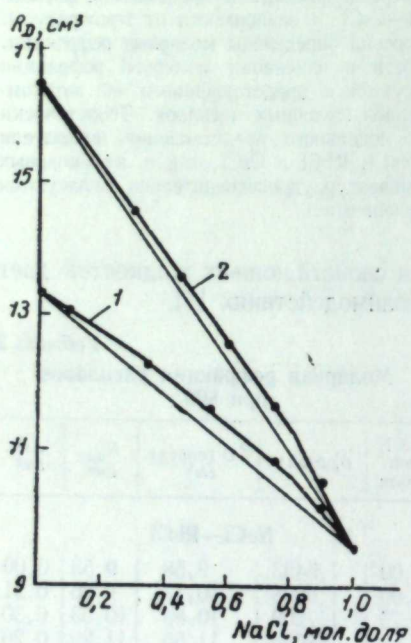
Измеренные нами значения показателей преломления чистых хлоридов рубидия и цезия (соответственно 1,415 и 1,448 при  $700^\circ$  для  $\lambda = 5890 \text{ \AA}$ ) хорошо согласуются с данными Веснина и Бацанова [3] (1,416 при  $710\text{--}755^\circ$  и 1,514 при  $655\text{--}735^\circ$  для  $\lambda = 5870 \text{ \AA}$ ).

По формуле Лорентца—Лоренца нами рассчитаны молярные рефракции ( $R_D$ ) всех исследованных солевых смесей и их отклонения от аддитивности. Значения плотностей взяты из работы [4]. С повышением температуры молярная рефракция увеличивается незначительно. Результаты расчета  $R_D$  для  $800^\circ$  приведены в табл. 2. На графике (см. рисунок) показана зависимость от состава при этой же температуре молярной рефракции систем NaCl—RbCl (кривая 1) и NaCl—CsCl (кривая 2).

Наблюдаемые положительные отклонения приходится в основном на область 100—25 мол. % NaCl. Наибольшее отклонение лежит в области 75 мол. % NaCl, причем оно больше для системы NaCl—CsCl, т. е. отклонение тем значительнее, чем сильнее различаются радиусы катионов смеси.

Закономерности в изменении молярной рефракции с составом хорошо объясняются исходя из представления об автокомплексной структуре хлоридов щелочных металлов [5]. Согласно этой модели в области 100—25 мол. % NaCl происходит постепенная замена во второй координационной сфере катионов с меньшим радиусом на более крупные, обладающие большей электронной поляризуемостью. В области 75 мол. % NaCl один катион натрия замещается катионом рубидия или цезия соответственно в смесях NaCl—RbCl или NaCl—CsCl.

Исходя из автокомплексной модели нами были теоретически рассчитаны показатели преломления как чистых хлоридов Na, Rb и Cs, так и бинарных смесей NaCl—RbCl, NaCl—CsCl для нескольких температур. Подробно метод расчета описан в работе [2]. Здесь только можно сказать, что поляризуе-



Молярная рефракция расплавов хлоридов при  $800^\circ \text{C}$ .  
1 — NaCl—RbCl; 2 — NaCl—CsCl.

мости ионов в комплексе с  $s$ - и  $p$ -оболочками вычисляются по формуле Кирквуда:

$$\alpha = \frac{4a_B^3}{9N} [r^2]^2.$$

Числа электронов  $N$  в ионах брали равными для  $\text{Na}^+ - 8$ ,  $\text{Rb}^+ - 24$ ,  $\text{Cs}^+ - 33$ ,  $\text{Cl}^- - 16$ . Значения радиальных волновых функций внешних оболочек ионов в комплексе были определены ранее [6].

Таблица 3

Рассчитанные и экспериментальные значения показателей преломления

NaCl—RbCl			NaCl—CsCl		
NaCl, мол. доля	$n_D$ (эксп)	$n_\infty$ (расч)	NaCl, мол. доля	$n_D$ (эксп)	$n_\infty$ (расч)
$t = 750^\circ \text{C}$			$t = 750^\circ \text{C}$		
0,90	1,429	1,407	0,90	1,435	1,40
0,75	1,425	1,396	0,95	1,437	1,413
0,55	1,421	1,396	0,60	1,438	1,421
0,35	1,419	1,396	0,45	1,439	1,425
0,10	1,412	1,397	0,30	1,440	1,433
0,00	1,406	1,397	0,15	1,437	1,442
$t = 800^\circ \text{C}$			$t = 800^\circ \text{C}$		
0,90	1,421	1,398	0,00	1,441	1,443
0,75	1,417	1,387	0,90	1,425	1,392
0,55	1,413	1,387	0,75	1,428	1,404
0,35	1,410	1,387	0,60	1,429	1,412
0,10	1,403	1,388	0,45	1,430	1,415
0,00	1,397	1,398	0,30	1,432	1,423
			0,15	1,429	1,432
			0,00	1,433	1,433

Рассчитанные теоретические показатели преломления сопоставляются в табл. 3 с экспериментально найденными для указанных температур и расплавов. Они вполне удовлетворительно согласуются друг с другом.

Таким образом, изменения молярной рефракции систем NaCl—RbCl и NaCl—CsCl связаны, в основном, с перестройкой второй координационной сферы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- С. С. Бацанов. Структурная рефрактометрия. Изд-во МГУ, 1959.
- М. В. Смирнов, Т. Мукатов, А. П. Хайменов. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 14, 73 (1970).
- Ю. И. Веснин, С. С. Бацанов. Ж. структ. хим., 6, № 4, 1965.
- М. В. Смирнов, В. П. Степанов, Т. Мукатов. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 16, 17 (1970).
- М. В. Смирнов, О. М. Шабанов, А. П. Хайменов. Электрохимия, 2, 1240 (1966).
- Т. Мукатов, С. П. Запасский, М. В. Смирнов. Статья в наст. сборнике, стр. 11.

п69648

Центральная научная  
Библиотека  
Академии наук Кыргызской ССР

УДК 541.133—143

М. В. СМЕРНОВ, Ю. А. ШУМОВ, В. А. ХОХЛОВ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ  
CsJ—CsCl, CsBr—CsCl, CsJ—CsBr

Изучена температурная и концентрационная зависимость удельной электропроводности в системах CsJ—CsCl, CsBr—CsCl и CsJ—CsBr. Рассчитаны эквивалентная электропроводность и энергия активации ионной миграции. Эквивалентная электропроводность монотонно возрастает с увеличением содержания хлорида цезия в расплавах CsJ—CsCl, CsBr—CsCl и бромидов цезия в расплавах CsJ—CsBr, отклоняясь от аддитивно рассчитанных величин в сторону меньших значений. Энергия активации незначительно меняется при переходе от одной чистой соли к другой, сохраняя среднюю величину 4 ккал/моль для всех систем.

Полученные результаты обсуждаются исходя из комплексной модели строения расплавленных галогенидов щелочных металлов.

Рассматривая расплавленную соль как смесь комплексных ионов, «свободных» ионов и вакансий, взаимное расположение которых неупорядочено и подчиняется законам статистического распределения [1], структуру расплавленных хлоридов, бромидов и йодидов щелочных металлов можно представить символической формулой:  $MeX_n^{(n-1)-} + (n-1)Me^+ + \text{вакансии}$ .

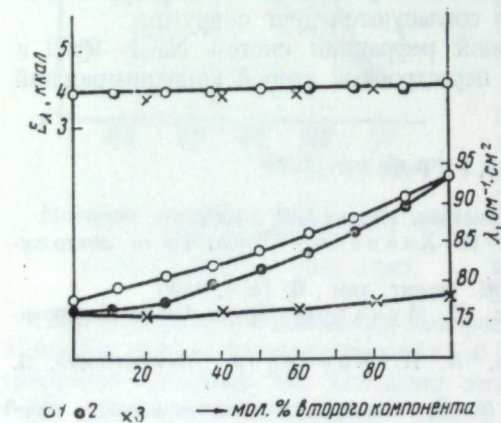


Рис. 1. Изменение эквивалентной электропроводности при 1070° К и энергия активации ионной миграции с составом расплавленных смесей.

1 — CsBr — CsCl; 2 — CsJ — CsCl; 3 — CsJ — CsBr.

ных смесей CsJ—CsCl, CsBr—CsCl, содержащих 12, 25, 37, 50, 63, 75, 88 мол. % CsCl, и CsJ—CsBr, содержащих 20, 40, 60, 80 мол. % CsBr. Из

экспериментальных данных методом наименьших квадратов для нее получены уравнения, описывающие температурную зависимость:

$$\kappa = -a + bt - ct^2.$$

Коэффициенты этих уравнений приведены в таблице. Найденные нами величины удельной электропроводности расплавов CsCl, CsBr, CsJ меняются с температурой гораздо слабее, чем у Яффе и Ван Артсдалена [3], и хорошо согласуются с данными работы [4].

Для того чтобы судить о структурных факторах, влияющих на электропроводность расплавов, были рассчитаны эквивалентные электропроводности исследуемых смесей (см. таблицу), при этом использованы величины плотностей, полученные ранее [4].

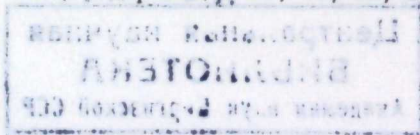


Рис. 2. Относительные отклонения эквивалентной электропроводности при 1070° К от аддитивно рассчитанных величин для расплавленных смесей.

1 — CsBr — CsCl; 2 — CsJ — CsCl; 3 — CsJ — CsBr.

Удельная и эквивалентная электропроводность и энергия активации в расплавленных солевых смесях

Состав, мол. %	Удельная электропроводность, $\kappa = -a + bt - ct^2$ ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>			Эквивалентная электропроводность $\lg \lambda = A - B/T$		$E_a$ , ккал/моль	
	a	b·10 <sup>3</sup>	c·10 <sup>6</sup>	A	B·10 <sup>-3</sup>		
<b>CsCl</b>							
0	0,440	2,171	0,645	0,001	2,6803	0,8524	3,90
10,8	0,766	3,116	1,267	0,001	2,6823	0,8520	3,90
25,0	0,821	3,312	1,343	0,001	2,6970	0,8576	3,92
37,0	0,573	2,659	0,825	0,001	2,7142	0,8665	3,97
50,0	0,682	3,040	1,031	0,002	2,7160	0,8577	3,92
63,0	1,050	4,057	1,614	0,002	2,7654	0,8984	4,11
75,0	0,895	3,738	1,330	0,003	2,7643	0,8841	4,05
88,0	1,140	4,515	1,750	0,003	2,7812	0,8844	4,05
100,0	1,021	4,207	1,348	0,002	2,8186	0,9072	4,14
<b>CsCl—CsJ</b>							
0	0,440	2,171	0,645	0,001	2,6803	0,8524	3,90
10,8	0,766	3,116	1,267	0,001	2,6823	0,8520	3,90
25,0	0,821	3,312	1,343	0,001	2,6970	0,8576	3,92
37,0	0,573	2,659	0,825	0,001	2,7142	0,8665	3,97
50,0	0,682	3,040	1,031	0,002	2,7160	0,8577	3,92
63,0	1,050	4,057	1,614	0,002	2,7654	0,8984	4,11
75,0	0,895	3,738	1,330	0,003	2,7643	0,8841	4,05
88,0	1,140	4,515	1,750	0,003	2,7812	0,8844	4,05
100,0	1,021	4,207	1,348	0,002	2,8186	0,9072	4,14
<b>CsCl—CsBr</b>							
0	0,787	3,335	1,244	0,002	2,6915	0,8601	3,94
12,0	0,736	3,233	1,144	0,001	2,6968	0,8516	3,90
25,0	0,961	3,882	1,536	0,001	2,7052	0,8606	3,94
37,0	1,260	4,769	2,123	0,002	2,7206	0,8584	3,93
50,0	0,933	3,892	1,466	0,001	2,7322	0,8614	3,94
63,0	0,893	3,818	1,350	0,001	2,7467	0,8647	3,96
75,0	0,920	3,942	1,385	0,000	2,7577	0,8664	3,96
88,0	0,890	3,923	1,315	0,001	2,7662	0,8637	3,95
100,0	1,021	4,207	1,348	0,002	2,8186	0,9072	4,14
<b>CsBr—CsJ</b>							
0	0,440	2,171	0,645	0,001	2,6803	0,8524	3,90
20,0	0,576	2,598	0,923	0,002	2,6437	0,8177	3,74
40,0	0,280	1,812	0,342	0,001	2,6750	0,8454	3,87
60,0	0,914	3,614	1,553	0,002	2,6788	0,8486	3,88
80,0	0,557	2,623	0,785	0,002	2,7039	0,8690	3,98
100,0	0,787	3,335	1,244	0,002	2,6915	0,8601	3,94



Эквивалентная электропроводность монотонно возрастает с увеличением содержания хлорида цезия в расплавах CsJ—CsCl, CsBr—CsCl и бромида цезия в расплавах CsJ—CsBr, отклоняясь от аддитивно рассчитанных величин в сторону меньших значений (рис. 1). Максимальные отклонения  $\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda_{ад}} \cdot 100$ , достигающие 3,5% у системы CsJ—CsCl, 1,75% у системы CsBr—CsCl и 1,15% у системы CsJ—CsBr, наблюдаются в области эквимольных составов (рис. 2). Если исходить из предпосылки, что в системах с общим катионом отклонения от аддитивно рассчитанных величин должны изменяться пропорционально разнице радиусов анионов, то следует ожидать их уменьшения в направлении  $M(Cl-J) > M(Br-J) > M(Cl-Br)$ . Это наблюдается для смесей галогенидов натрия, калия [5, 6] и рубидия [4]. Однако, как

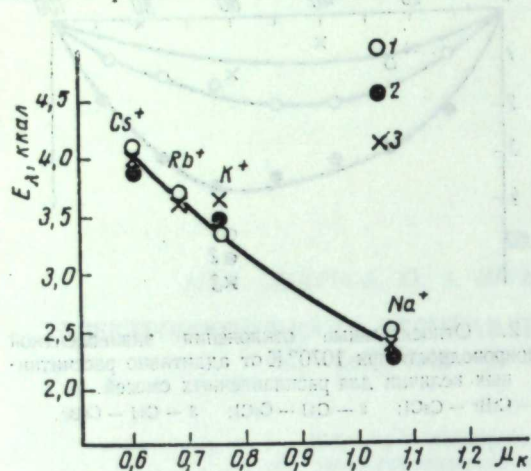


Рис. 3. Изменение энергии активации ионной миграции в зависимости от ионного момента катиона.

1 — MCl, 2 — MJ, 3 — MBr.

видно из рис. 2, такой порядок изменения  $\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda_{ад}} \cdot 100$  с составом нарушается у расплавленных бинарных смесей галогенидов цезия.

Нами была рассчитана энергия связи частиц ( $\Delta H$ ) в тетраэдрических комплексах расплавленных галогенидов щелочных металлов:

— $\Delta H$ , ккал/г-ион		— $\Delta H$ , ккал/г-ион	
LiCl	85,35	KCl	54,56
LiBr	88,40	CsCl	46,66
LiJ	90,33	CsBr	46,19
NaCl	71,08	CsJ	47,52
NaJ	75,73		

При этом принимались во внимание радиусы первых координационных сфер [7] и учитывалось как ион-ионное, так и ион-дипольное взаимодействие частиц [1, 8]. Расчеты показывают, что в случае расплавленных бромида и йодида цезия энергетически более вероятными являются комплексные группировки типа  $CsX_4^{3-}$ , тогда как для расплавленного хлорида цезия возможны и группировки  $XC_4^{3+}$ . Это объясняет наименьшие отклонения от аддитивно рассчитанных величин эквивалентной электропроводности расплавов в системе CsJ—CsBr.

Энергия активации эквивалентной электропроводности незначительно меняется при переходе от одной чистой соли к другой, сохраняя среднюю величину около 4 ккал/моль для всех систем. Подобное же постоянство наблюдается в системах из галогенидов натрия, калия [5, 6] и рубидия [4]. Энергия активации уменьшается для бинарных смесей галогенидов щелочных металлов при увеличении ионного момента общего катиона (рис. 3).

Характер изменения эквивалентной электропроводности и энергии активации ионной миграции свидетельствует о том, что замена одного галогенид-иона в комплексных группировках  $MeX_4^{3-}$  на другой не приводит к существ-

венному перераспределению связей как между ионами в самих комплексах, так и между комплексными группировками и катионами вторых координационных сфер.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Смирнов, О. М. Шабанов, А. П. Хайменов. Электрохимия, 2, 1240 (1966).
2. М. В. Смирнов, В. А. Хохлов, Т. А. Пузанова. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 9, 21 (1966).
3. I. S. Yaffe, E. R. Van Artsdalen. J. Phys. Chem., 60, 1125 (1956).
4. S. Zuca, M. Olteanu. Rev. Roum. Chim., 13, 1567 (1968).
5. E. R. Van Artsdalen, I. S. Yaffe. J. Phys. Chem., 59, 118 (1955).
6. S. Zuca, L. Ionescu-Vasu. Rev. Roum. Chim., 12, 1258 (1967).
7. Строение расплавленных солей. М., «Мир», 1966, стр. 310.
8. О. М. Шабанов. Автореф. канд. дисс. Свердловск, 1966 (УФАИ СССР).

УДК 541.133—143—38; 542.87

Э. Н. РОДИГИНА, Н. П. БЕЛЯКОВА, П. П. САВИНЦЕВ  
ЯЧЕЙКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ  
РАСПЛАВОВ КАРБОНАТОВ

Разработана, изготовлена и проверена ячейка из высокоспеченной окиси магния с нагревательным устройством, которое обеспечивает перепад температур внутри рабочего пространства 0,3—0,2 град/см. Постоянная ячейки ( $709 \text{ см}^{-1}$ ) воспроизводит показания с точностью 1,4%.

Ячейка обладает стабильными свойствами в процессе измерения электропроводности расплавов карбонатных солей и может быть использована для различных электрохимических исследований подобных систем.

Измерение электропроводности расплавов, в частности расплавленных карбонатов, сильно осложнено из-за высокой их активности. Затруднение вызывает выбор материала ячейки и электродов. Обычно применяемые металлические ячейки, которые могут быть изготовлены из материалов, трудно поддающихся коррозии в расплавленных карбонатах, имеют малую постоянную ( $0,1—1 \text{ см}^{-1}$ ) и относительно большие поляризационные ошибки (40—100%) [1, 2].

Для получения более надежных результатов используют ячейки капиллярного типа с большой постоянной (порядка  $10 \text{ см}^{-1}$  и выше) и с относительно малыми поляризационными ошибками, но материалы, из которых изготовляют ячейки капиллярного типа для измерения электропроводности различных расплавов (кварцевое стекло, фарфор, монокристалл окиси алюминия [3—5], нитрид бора [6, 7]), довольно активно взаимодействуют с расплавленными карбонатами. Например, в процессе измерения электропроводности некоторых систем расплавленных карбонатов в ячейке из высокоспеченной окиси алюминия [8, 9, 10] постоянная ячейки изменялась, поэтому перед каждым измерением ее приходилось проверять.

Наиболее удачным материалом ячейки для измерения электропроводности расплавленных карбонатов является окись магния. Она незначительно растворяется в карбонатах щелочных металлов ( $10^{-4}$  моль/моль), имеет достаточно высокую температуру плавления и большое удельное сопротивление (при  $1000^\circ \text{C}—10^{-3}$  ом·см). Джанц с сотрудниками [11] предложили ячейку капиллярного типа из монокристалла окиси магния. Однако выращивание монокристаллов и их обработка для получения капилляров сложной конфигурации трудны.

Мы попытались применить для ячейки капилляры из высокоплотной окиси магния. Это потребовало разработки новой технологии изготовления капилляров и создания специальной конструкции их. Как исходное сырье использована жженая окись магния марки «ч.» ГОСТ 4526-48.

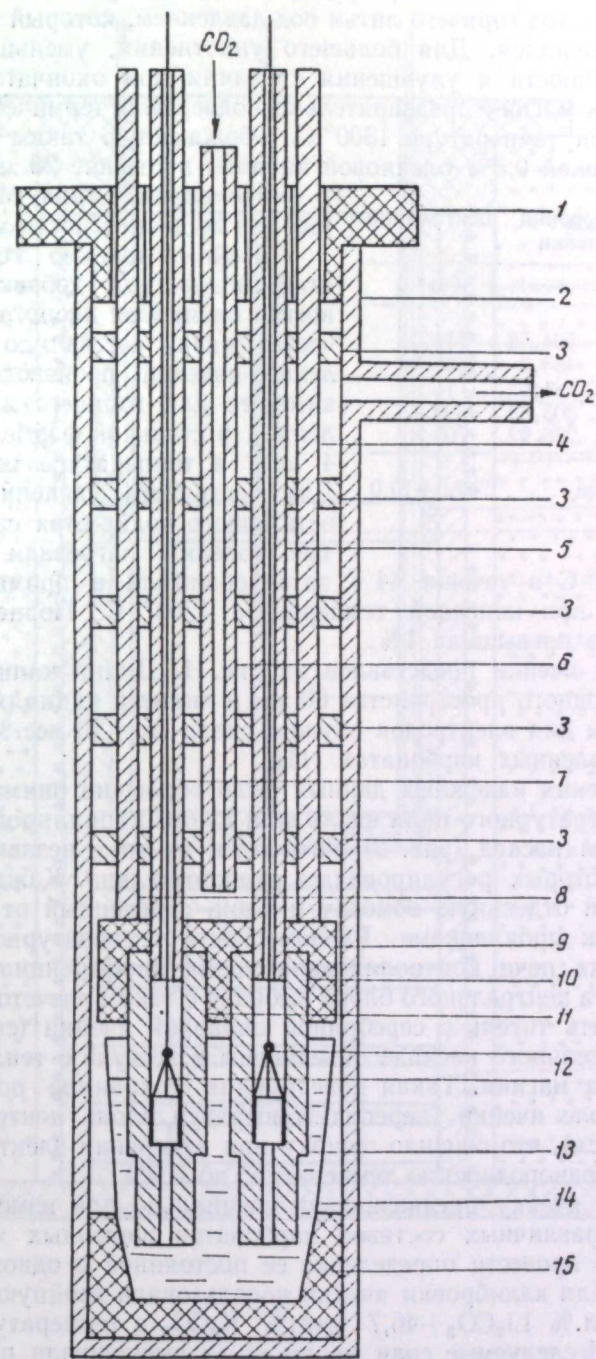


Рис. 1. Схема ячейки для измерения электропроводности расплавов карбонатов.

1 — крышка ячейки; 2 — кварцевая пробирка; 3 — нихромовые диафрагмы; 4 и 8 — нихромовые крепежные стержни; 5 и 7 — алундовые трубки для токоподводов; 6 — трубка для подачи  $\text{CO}_2$ ; 9 — серебряная оправка; 10 и 11 — капилляры из высокоспеченной окиси магния; 12 — электроды из золотопалладиевого сплава; 13 — исследуемый электролит; 14 — тигель; 15 — подставка.

В связи со сложной конфигурацией капилляров для их изготовления выбран метод горячего литья под давлением, который ранее для этих целей на применялся. Для большего уплотнения, уменьшения гидратационной способности и улучшения спекания при окончательном обжиге порошок окиси магния предварительно подвергали термической обработке в капсулах при температуре  $1300^{\circ}\text{C}$ . Обожженную таким образом окись магния с добавкой 0,5% олеиновой кислоты в течение 20 мин измельчали в вибромельнице типа М-10 стальными шарами до дисперсности менее 5 мк.

Результаты измерений постоянной ячейки

$t, ^{\circ}\text{C}$	$R_{V=\infty}$	$R(1+\alpha T)$	$C_{25^{\circ}\text{C}}$
538	501,2	504,58	717,4
556	460,2	463,5	709,8
605	381,6	384,6	711,0
668	303,0	305,63	699,1
705	274,4	276,92	708,8

Среднее . . .  $709,0 \pm 10,0$

шкафу до  $180^{\circ}\text{C}$  в течение 44 ч, затем обжигали в промышленной туннельной печи при конечной температуре  $1700^{\circ}\text{C}$ . Пористость готовых капилляров не превышала 1%.

Общий вид ячейки представлен на рис. 1. Длина капиллярной части 13 мм, электродного пространства 60 мм и диаметр капилляра 0,7 мм.

Материалом для электродов служил сплав  $\text{Au}+20$  вес.%  $\text{Pd}$ , устойчивый в расплавленных карбонатах [11].

Для получения надежных данных было обращено внимание на равномерность температурного поля вдоль всей длины капилляров. С этой целью нагревательный каскад (рис. 2) изготовлен из трех независимых частей, температура которых регулировалась самостоятельно. Каждая часть представляла собой отдельную обмотку и блок, отделенный от других теплоизоляционными прокладками. Равномерность температурного поля центрального блока печи контролировали тремя дифференциальными термометрами. Высота центрального блока выбрана с таким расчетом, чтобы в него могли поместить тигель с серебряной оправкой ячейки (см. рис. 1). Все части нагревательного каскада объединены в кожухе с теплоизоляцией из порошка окиси магния. Такая конструкция сохраняла постоянным температурное поле ячейки (перепад температур вдоль центрального блока  $0,2-0,3$  град/см), что снизило ошибку при измерении электропроводности, вызванную неоднородностью температур, до 0,5%.

Поскольку ячейку предназначали специально для измерения электропроводности различных составов карбонатов щелочных металлов, было целесообразно провести определение ее постоянной в одном из расплавов карбонатов. Для калибровки ячейки использовали двойную эвтектическую смесь 53,3 мол.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3+46,7$  мол.%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  с температурой плавления  $495^{\circ}\text{C}$  [12]. Исследуемые соли марки «х.ч.» высушивали при температуре  $350^{\circ}\text{C}$  в токе сухого углекислого газа до постоянного веса.

Для измерения постоянной ячейки определенное количество исследуемого сплава плавил в тигле, помещенном в установку. Затем специальным устройством с микрометрической подачей в расплав вводили капилляры, жестко укрепленные в блоке с диафрагмами, на такую глубину, чтобы электроды были полностью покрыты расплавом. Этот момент отмечали контрольными электродами. Для получения стабильных показаний перед измерением ячейку выдерживали некоторое время (установленное предвари-

Литейный шликер готовили с пластифицирующими добавками: парафин, воск и олеиновая кислота. Общее количество связки составляло 20%. Оформление изделий производили на полуавтомате для горячего литья под давлением в стальной форме при давлении 4 атм и температуре шликера  $80^{\circ}\text{C}$ . Для частичного удаления связки (до остаточного количества ее 3—5%) отлитые изделия нагревали в сушильном

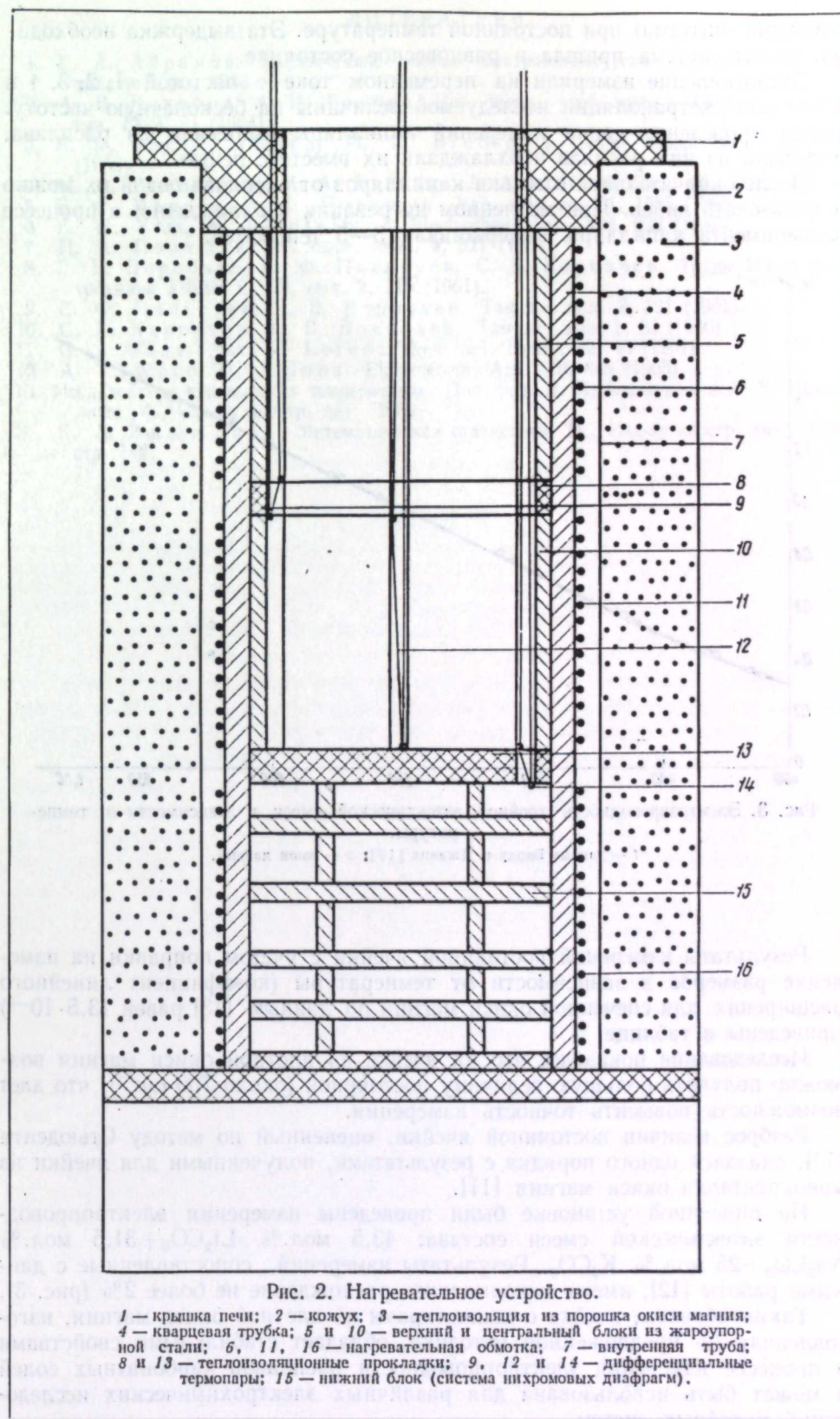


Рис. 2. Нагревательное устройство.

1 — крышка печи; 2 — кожух; 3 — теплоизоляция из порошка окиси магния; 4 — кварцевая трубка; 5 и 10 — верхний и центральный блоки из жароупорной стали; 6, 11, 16 — нагревательная обмотка; 7 — внутренняя трубка; 8 и 13 — теплоизоляционные прокладки; 9, 12 и 14 — дифференциальные термометры; 15 — нижний блок (система никромовых диафрагм).

тельными опытами) при постоянной температуре. Эта выдержка необходима, чтобы система пришла в равновесное состояние.

Сопротивление измеряли на переменном токе с частотой 1, 2, 3, 4 и 5 кГц для экстраполяции исследуемой величины на бесконечную частоту. После проведения серии измерений капилляры вынимали из расплава, выдували из них расплав и охлаждали их вместе с печью.

После окончательной отмывки капилляров от расплава водой их можно использовать вновь. При медленном нагревании и охлаждении в процессе эксперимента капилляры выдерживали 3—5 теплосмен.

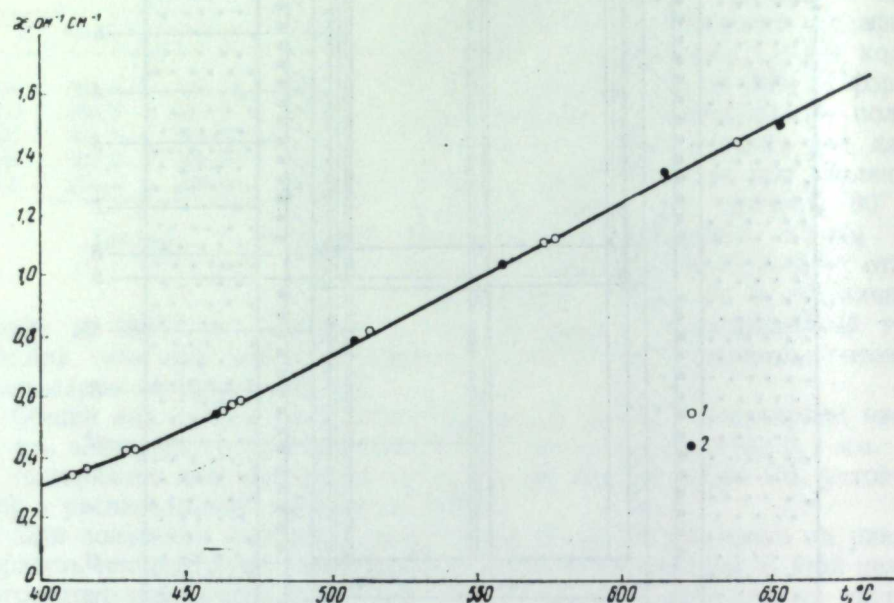


Рис. 3. Электропроводность тройной эвтектической смеси в зависимости от температуры.

1 — данные Варда и Джанца [12]; 2 — наши данные.

Результаты измерений постоянной ячейки с учетом поправки на изменение размеров в зависимости от температуры (коэффициент линейного расширения для спеченной окиси магния по данным [13] равен  $13,5 \cdot 10^{-6}$ ) приведены в таблице.

Исследование показало, что на ячейке из плотной окиси магния возможно получить большую величину постоянной (около  $700 \text{ см}^{-1}$ ), что дает возможность повысить точность измерения.

Разброс величин постоянной ячейки, оцененный по методу Стьюдента [14], оказался одного порядка с результатами, полученными для ячейки из монокристалла окиси магния [11].

На описанной установке были проведены измерения электропроводности эвтектической смеси состава: 43,5 мол.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 31,5$  мол.%  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 25$  мол.%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Результаты измерений, сопоставленные с данными работы [12], имеют максимальное расхождение не более 2% (рис. 3).

Таким образом, ячейка с капиллярами из плотной окиси магния, изготовленная по предложенной методике, обладает стабильными свойствами в процессе измерения электропроводности расплавов карбонатных солей и может быть использована для различных электрохимических исследований подобных систем.

## ЛИТЕРАТУРА.

1. Г. А. Абрамов. Теоретические основы электрометаллургии алюминия. М., Metallurgizdat, 1953.
2. А. В. Ваховов, А. И. Беляев. Изв. высш. учеб. завед., Цветная металлургия, № 2, 81 (1964).
3. E. R. Van Artsdalen, M. A. Bredig. J. Amer. Chem. Soc., 59, 118 (1956).
4. H. R. Bronstein, M. A. Bredig. J. Amer. Chem. Soc., 80, 2077 (1958).
5. Б. Ф. Марков, А. Ф. Полищук. Укр. хим. ж., 31, 1065 (1965).
6. E. W. Yim, M. Flinleib. J. Electrochem. Soc., 104, 622 (1957).
7. П. А. Полищук. Ж. неорг. хим., 9, 921 (1964).
8. Г. В. Воробьев, С. Ф. Пальгуев, С. В. Карпачев. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 2, 115 (1961).
9. С. Ф. Пальгуев, Г. В. Воробьев. Там же, вып. 2, 121 (1961).
10. С. В. Карпачев, Г. В. Воробьев. Там же, вып. 1, 61 (1960).
11. G. J. Janz, Max. R. Lorenz. Rev. Sci. Instr., 32, 40 (1961).
12. A. T. Ward, G. J. Janz. Electrochem. Acta, 10, 849 (1965).
13. Исследования при высоких температурах. Под ред. В. А. Кириллина и А. Е. Шейндлина. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
14. Б. Л. Ван дер Вард. Математическая статистика. М., Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 148.

причем процесс упрочнения, по-видимому, в этом интервале времени не заканчивается. Теплосмена резко уменьшает механическую прочность. Следующая серия опытов с образцами, содержащими 50 вес. % окиси магния, графически представлена на рис. 2 и 3 (кривая I). Все закономерности, ранее обнаруженные, сохраняются: с увеличением времени выдержки стабилизируемое предельное напряжение сдвига увеличивается, теплосмена снижает его, последующая выдержка во времени увеличивает механическую прочность. В течение 75 ч  $\Theta_c$  возрастает почти в 40 раз (от 25 до 1000 Г/см<sup>2</sup>). Процесс упрочнения в течение этого времени не заканчивается полностью.

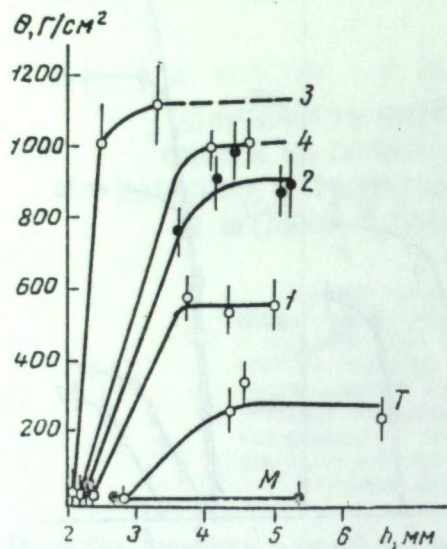


Рис. 2. Зависимость предельного напряжения сдвига при 580°С для смеси из 50 вес. % окиси магния и 50 вес. % расплава карбонатов от глубины погружения при разных способах обработки и времени изотермической выдержки пробы.

M — механическая обработка; 1, 2, 3 — выдержка 28, 50 и 75 ч соответственно; T — теплосмена; 4 — спустя 40 ч после теплосмены.

Данные опытов показывают, что изученные суспензии обладают отчетливо выраженной тиксотропностью, т. е. способностью самопроизвольно увеличивать до некоторого значения прочность во времени и вновь восстанавливать ее в изотермических условиях после механического разрушения. Это свойство присуще только системам со структурами коагуляционного типа [7]. Прочностные свойства таких систем связывают количественно с различными характеристиками исследуемых композиций: количеством частиц в единице объема [8], толщиной жидкостной прослойки между двумя частицами [9, 10] и т. д. Величина и природа сил взаимодействия будет определяться природой дисперсной фазы и дисперсионной среды и зависеть от толщины жидкостной прослойки в местах контакта частиц, заряда частиц, их формы, растворимости, адсорбции на поверхности частиц компонентов жидкой фазы, люофильности и т. д.

Нам представляется правильным оценивать прочность структур коагуляционного типа числом контактов между частицами в единице объема и прочностью контактов [7]. При этом можно полагать, что после механической обработки в единице объема число контактов между частицами системы минимально возможное и прочность связи в местах контактов наиболее низкая. В процессе изотермической выдержки в результате броуновского движения и вращения частицы дисперсной фазы ориентируются от-

носительно друг друга таким образом, что число контактов увеличивается до предельного и прочность каждой связи возрастает до максимально возможной величины. Коагуляционная структура приобретает максимальную прочность. Механическая обработка нарушает установившееся взаиморасположение частиц; число контактов и прочность их уменьшаются, предельное напряжение сдвига уменьшается. При теплосмене процесс разрушения структуры вызывается уменьшением объема дисперсионной среды, особенно резким при переходе из жидкого состояния в твердое. При этом разрушение структуры, по-видимому, идет в меньшей степени, чем при механической обработке. В связи с этим нужно ожидать, что теплосмена, проведенная после механической обработки, не должна вызывать снижения  $\Theta_c$ . Специально поставленные опыты это подтвердили. Упрочнение после теплосмены у систем с «особо легкой» окисью магния, превышающее величину  $\Theta$ , полученную после механической обработки [5], по-видимому, является не следствием теплосмены, а тиксотропным упрочнением в процессе нагревания после теплосмен и самого измерения, продолжительность которого составляла несколько часов. Данные работы [5] получены, следовательно, в условиях одинаковой выдержки после механической обработки, но, вероятно, максимальное упрочнение не было достигнуто. Этот вопрос для дисперсной фазы различного качества будет служить предметом дальнейшего изучения. Ранее [5] мы предположили, что неодинаковая механическая прочность по глубине пробы связана с существованием определенных возможностей седиментационного осаждения частиц дисперсной фазы. Не исключая этой возможности, мы полагаем, что причину явления могут определять и другие факторы, которые необходимо изучить более детально.

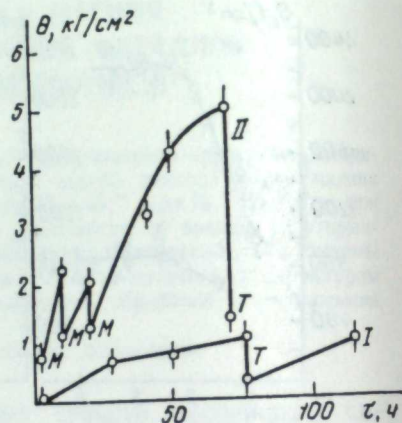


Рис. 3. Зависимость стабилизированного предельного напряжения сдвига от времени.

I, II — системы, содержащие 50 и 55 вес. % MgO; M — механическая обработка; T — теплосмена.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер. Физико-химическая механика, М., «Знание», 1958.
2. P. A. Reh binder. Pure Appl. Chemistry, 10, 337 (1965).
3. I. H. B. George. Rev. energ. prim., 1, 10 (1965).
4. П. А. Ребиндер, Е. Е. Сегалова. Коллоид. ж., 10, 222 (1948).
5. Г. К. Моисеев, Г. К. Степанов, А. Н. Суворов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 14, 112 (1969).
6. И. С. Кайнарский, М. И. Прокопенко, И. Г. Орлова. Порошковая металлургия, № 9 (45), 28 (1966).
7. Ю. С. Зуев. Коллоид. ж., 12, 36 (1950).
8. Е. Д. Яхнин, А. Б. Таубман. Докл. АН СССР, 155, 179 (1964).
9. Б. В. Дерягин. Ж. физ. хим., 3, 1 (1932).
10. Б. В. Дерягин. Минер. сырье, 9, 33 (1934).



УДК 541.182.02+541.118

Г. К. МОИСЕЕВ, А. Н. СУВОРОВ, Г. К. СТЕПАНОВ  
ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ  
ИЗ ПОРОШКОВ ОКСИ МАГНИЯ  
И РАСПЛАВА КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ  
ОТ ВРЕМЕНИ И СПОСОБА ОБРАБОТКИ. II

Методом конического пластомера измерены величины предельного напряжения сдвига дисперсных систем, состоящих из порошков окиси магния трех сортов и расплава 53,3 мол. %  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 46,7$  мол. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при  $580^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха. Системы обладают тиксотропностью и градиентом предельного напряжения сдвига по глубине пробы. В координатах  $\ln \theta$  — концентрация обнаружена линейная зависимость механической прочности от концентрации твердой фазы. При одинаковой концентрации твердой фазы с ростом ее дисперсности механическая прочность увеличивается.

Исследовано предельное напряжение сдвига систем из порошков окиси магния с преимущественным размером частиц (по ситовому анализу) 0,063—0,1 мм и расплава 53,3 мол. %  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 46,7$  мол. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в зависимости от времени изотермической выдержки и способа их обработки; выявлены зависимости прочностных свойств систем из разных сортов порошков окиси магния от концентрации твердой фазы.

Результаты и обсуждение

Исследованы при  $580^\circ\text{C}$  дисперсные системы с содержанием 60, 65 и 70 вес. % порошка окиси магния, полученного измельчением спеченных таблеток с кажущейся плотностью ( $\gamma$ ) 2,3 и 2,5  $\text{Г/см}^3$ . Технология их приготовления, а также методика проведения эксперимента не отличались от описанных ранее [1].

Полученные данные представлены на рис. 1. Их анализ показывает наличие всех закономерностей, обнаруженных ранее для дисперсных смесей, в которых твердой фазой была «особо легкая» окись магния [2]. Существует градиент предельного напряжения сдвига по глубине пробы, уменьшающийся с увеличением расстояния от поверхности пробы; стабилизированное предельное напряжение сдвига ( $\theta_c$ )<sup>1</sup> увеличивается при изотермической выдержке во времени и уменьшается после механического воздействия или теплосмены. Прочность смесей, содержащих окись магния  $\gamma = 2,3 \text{ Г/см}^3$ , для всех концентраций при изотермической выдержке во времени возрастает в 2—3 раза. У систем, содержащих окись магния  $\gamma = 2,5 \text{ Г/см}^3$ , прочность увеличивается в 3—5 раз. С увеличением концентрации твердой фазы степень изотермического упрочнения во времени умень-

<sup>1</sup> Стабилизированным называем предельное напряжение сдвига в условиях, когда оно не зависит от глубины погружения конуса.

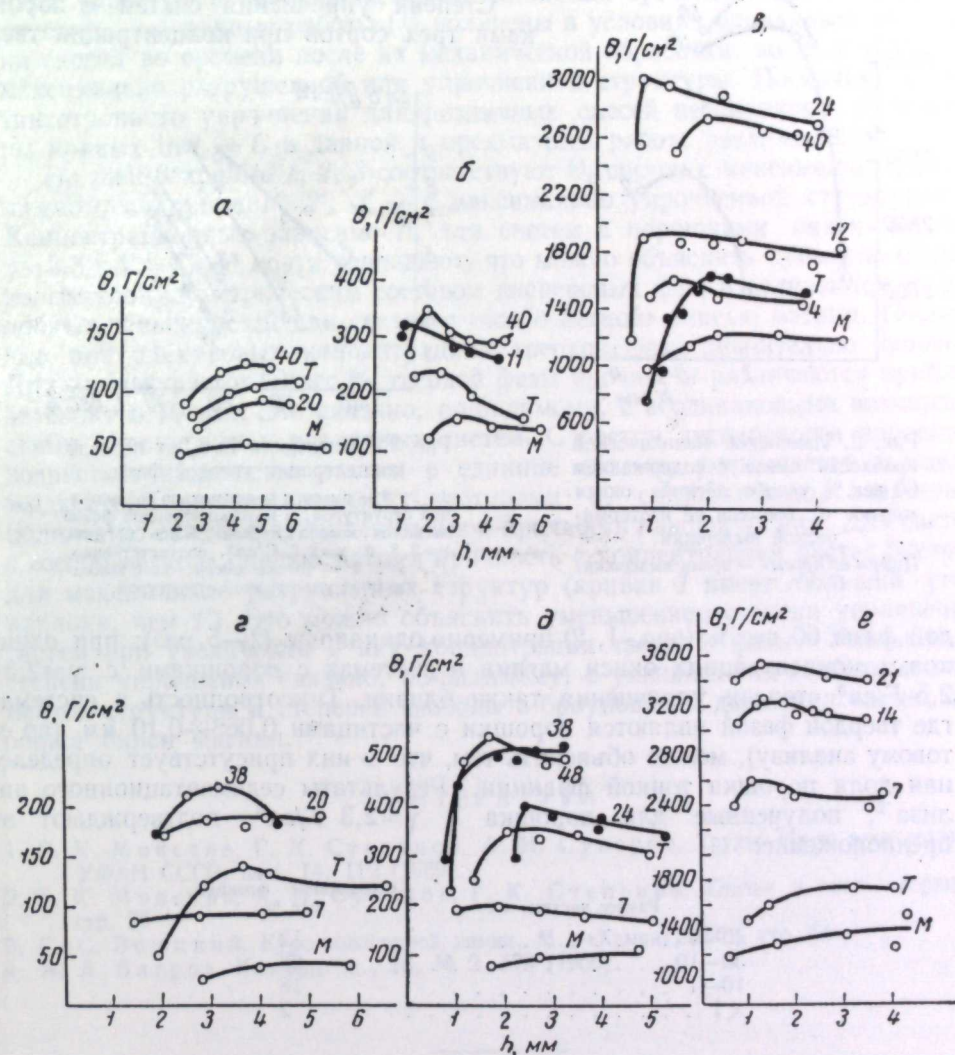


Рис. 1. Изменение механической прочности смесей из окиси магния различных концентраций от времени их изотермической выдержки и обработки.

а — 60, б — 65, в — 70 вес. % окиси магния,  $\gamma = 2,3 \text{ Г/см}^3$ ; з — 60, д — 65, е — 70 вес. % окиси магния,  $\gamma = 2,5 \text{ Г/см}^3$ . М — механическая обработка; цифры на кривых — время изотермической выдержки, ч; Т — теплосмена.

шается. Можно считать, что в интервале времени 40—50 ч процесс тиксотропного упрочнения, в основном, заканчивается. Для сравнения напомним, что системы, содержащие порошок «особо легкой» окиси магния, увеличивают в изотермических условиях  $\Theta_c$  следующим образом: с содержанием окиси магния 50 вес.% — в 16 раз, 55 вес.% — в 4 раза, 60 вес.% — в 2 раза.

Степени упрочнения систем с порошками трех сортов при концентрации твер-

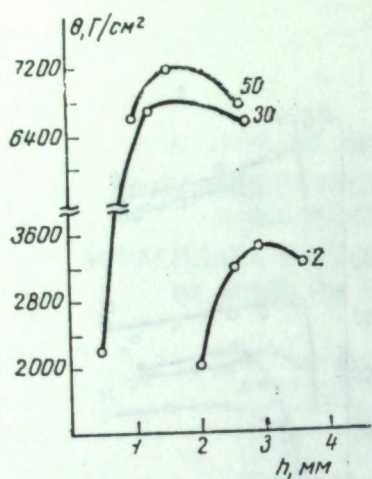


Рис. 2. Изменение механической прочности смеси с содержанием 60 вес.% «особо легкой» окиси магния от времени её изотермической выдержки.

Цифры на кривых — время выдержки.

дой фазы 60 вес.% (рис. 1, 2) примерно одинаковы (2—5 раз); при одинаковых концентрациях окиси магния в системах с порошками с  $\gamma=2,3$  и  $2,5 \text{ Г/см}^3$  степени упрочнения также близки. Тиксотропность в системах, где твердой фазой являются порошки с частицами 0,063—0,10 мм (по ситовому анализу), можно объяснить тем, что в них присутствует определенная доля порошка тонкой фракции. Результаты седиментационного анализа<sup>2</sup>, полученные для порошка с  $\gamma=2,3 \text{ Г/см}^3$ , подтверждают это предположение:

Размер частиц, мк	Содержание фракции, вес. %
40—30 . . . . .	12
30—10 . . . . .	68
10—1 . . . . .	18
<1 . . . . .	2

Фракция порошка с размерами частиц менее 10 мк составляет около 20 вес.%. Частицы таких размеров могут принимать участие в процессах структурообразования [3]; поэтому можно полагать, что причины, вызывающие для исследованных систем увеличение механической прочности при изотермической выдержке во времени, те же, что и для ранее рассмотренных систем [2], где практически все частицы могут принимать участие в процессах тиксотропного упрочнения. Мелкие частицы, распределяясь равномерно между более крупными, играют роль мостиков; в результате броуновского движения они находят такое взаиморасположение, при котором прочность их связей с более крупными частицами (и между собой)

<sup>2</sup> Анализ сделан на седиментометре Фигуровского.

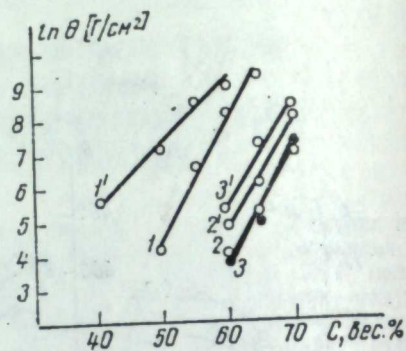


Рис. 3. Зависимость  $\ln \Theta_c$  от весовой концентрации твердой фазы.

1, 2, 3 — смеси с максимально разрушенной структурой, в которых твердой фазой является «особо легкая» окись магния,  $\gamma=2,3$  и  $\gamma=2,5 \text{ Г/см}^3$ , соответственно. 1', 2', 3' — те же смеси, но с максимально упрочненной структурой.

будет наиболее высокой и число таких контактов максимальным. При механической обработке или теплосмене число контактов и прочность каждого из них уменьшаются и механическая прочность всей системы падает. Результаты данной и предыдущей работы [2] позволяют выявить характер зависимости прочностных свойств систем от концентрации и сорта дисперсной фазы. В координатах  $\ln \Theta_c - C$  обнаруживается линейная зависимость (рис. 3). Подобная зависимость от концентрации была получена нами ранее [1] и наблюдалась для глинистых суспензий [4]. Необходимо отметить, что данные работы [1] получены в условиях одинаковой выдержки систем во времени после их механической обработки, но не в условиях максимально разрушенной или упрочненной структуры. Поскольку время тиксотропного упрочнения для различных смесей неодинаково, то наклоны кривых  $\ln \Theta_c - C$  в данной и предыдущей работе различаются.

На рис. 3 кривые 1, 2, 3 соответствуют  $\Theta_c$  систем с максимально разрушенной, а кривые 1', 2', 3' — с максимально упрочненной структурой<sup>3</sup>. Концентрационные зависимости для систем с порошками окиси магния  $\gamma=2,3$  и  $2,5 \text{ Г/см}^3$  почти совпадают, что можно объяснить примерно одинаковым гранулометрическим составом дисперсных фаз, и отличаются от подобных зависимостей для систем с «особо легкой» окисью магния. Последнее при одинаковых концентрациях твердой фазы значительно прочнее. Для концентрации 60 вес.% твердой фазы прочности различаются приблизительно в 70 раз. Это связано, по-видимому, с неодинаковыми возможностями упрочнения у различных систем. С ростом дисперсности порошков возрастает количество частиц в единице объема, уменьшается толщина жидкостной прослойки между частицами и, следовательно, возрастает количество связей в единице объема и прочность каждой из них. Для систем с «особо легкой» окисью магния прочность с концентрацией растет быстрее для максимально разрушенных структур (кривая 1 имеет больший угол наклона, чем 1'). Это можно объяснить уменьшением степени упрочнения систем при увеличении в них концентрации твердой фазы. Уменьшение степени упрочнения связано, по-видимому, с уменьшением свободных элементов структуры и степеней свободы в броуновском движении частиц порошка окиси магния.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Моисеев, Г. К. Степанов, А. Н. Суворов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 14, 112 (1969).
2. Г. К. Моисеев, А. Н. Суворов, Г. К. Степанов. Статья в наст. сборнике, стр. 28.
3. С. С. Воюцкий. Курс коллоидной химии, М., «Химия», 1961, стр. 64.
4. А. А. Багров. Коллоид. ж., 28, № 2, 179 (1966).

<sup>3</sup> Процесс тиксотропного упрочнения не полностью завершен в условиях опыта, но можно считать, что дальнейшая выдержка во времени не изменит величину  $\Theta_c$  более чем на 10—15%.

УДК 541.133.08—143+541.133.08—168

Г. К. МОИСЕЕВ, Н. Н. БАТАЛОВ

### ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ МАТРИЦ ИЗ ОКИСИ МАГНИЯ, НАСЫЩЕННЫХ РАСПЛАВОМ КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В интервале 500—700°С в атмосфере воздуха на мосте переменного тока при частоте 50 кГц измерено сопротивление матриц с пористостью 0,3—0,7, насыщенных расплавом 53,3 мол. %  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 46,7$  мол. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Полученные данные сравниваются с известными из литературы и вычисленными на основании теоретических представлений.

Матрицы из окиси магния, приготовленные методами порошковой металлургии и насыщенные расплавами карбонатов щелочных металлов, могут находить применение в технике [1, 2] и поэтому изучение свойств переноса в этих системах имеет практическую и научную ценность. Литературные данные о них немногочисленны [3—5] и не согласуются между собой. В настоящем сообщении представлены результаты определения в интервале 500—700°С сопротивления матриц из окиси магния с пористостью 0,3—0,7, насыщенных расплавом 53,3 мол. %  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 46,7$  мол. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

#### Экспериментальная часть

Сопротивление измеряли на мосте переменного тока Р-568 с осциллографическим индикатором нуля при частоте 50 кГц. Ячейка для измерения представлена на рис. 1. Матрицы — параллелепипеды с размерами 0,5×0,5×3,0 см — приготавливали из порошков окиси магния ГОСТ — 4526-48 (удельная поверхность, измеренная по методике работы [6], составляла 20—25 м<sup>2</sup>/г) прессованием при давлениях 1—2 т/см<sup>2</sup> и спеканием при 800—1200°С. На торцы матриц наносили тонкий слой серебра путем прокаливания при 600°С суспензии карбоната серебра в спиртовом растворе канифоли. Пористость матриц определяли как измерением объема и веса и сравнением их с теоретическим, так и пикнометрически. Результаты не отличались более чем на ±5%. Геометрические размеры определяли с точностью ±0,05 мм. Матрицы пропитывали при 600°С расплавом карбонатов. Контроль проводили сравнением изменения веса пробы и расчетного количества карбонатной составляющей. Разница не превышала ±5%, и далее считали, что все поры матриц заполнены расплавом. Каждую матрицу, таким образом, можно охарактеризовать пористостью и весовым содержанием в ней окиси магния. Для приготовления расплава использовали химикаты квалификации «х. ч.» и «ч. д. а.» Опыты проведены в атмосфере воздуха.

#### Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены полнитермы электросопротивления матриц в зависимости от весового содержания в них окиси магния (или пористости).

В шкале  $\lg R - 1/T$  экспериментальные точки хорошо описываются прямыми линиями, уравнения которых приведены в табл. 1. С уменьшением пористости (с ростом содержания  $\text{MgO}$ ) величина  $A$ , пропорциональная энергии активации переноса, несколько возрастает.

Зависимость удельного сопротивления от пористости матриц (или от содержания  $\text{MgO}$  в них) приведена на рис. 3. С уменьшением пористости сопротивление плавно растет. Интересно сравнить полученные данные с известными из литературы.

Данные Даниель-Бека с сотрудниками [3] выше, чем наши, в 1,5—2 раза, Бурса и Кателара [4] приблизительно в 5 раз. Допуская, что при равных весовых содержаниях окиси магния в матрице последняя будет иметь близкое распределение пор по размерам и коэффициентам извилистости, можно сравнить наши результаты с работой [5] по методике, использованной ранее [8]. Сравнение показывает, что по нашим данным сопротивление на 20—50% ниже.

Причинами различия в сопротивлениях, по-видимому, являются условия приготовления матриц и методика измерения сопротивления. При равной общей пористости различные матрицы могут обладать разным количеством пор на единицу сечения и разным распределением их по диаметрам. Возможно, что с увеличением количества пор уменьшается их средний диаметр и возрастает коэффициент извилистости, что может привести к увеличению сопротивления. С увеличением дисперсности исходного порошка окиси магния, давления прессования и температуры спекания можно ожидать, что матрица будет иметь узкие поры. Грубые порошки будут после спекания образовывать матрицы с широкими и сравнительно немногочисленными порами. При общей равной пористости в единице объема удельное сопротивление матриц второго сорта будет, по-видимому, меньше. Поэтому при сравнении результатов сопротивления необходимо сравнивать условия получения матриц и дисперсность исходных материалов.

Хотя авторы работ [3, 5] утверждают, что использованная ими методика приводит к получению дисперсных «загущенных» смесей, сравнение их данных с данными по сопротивлению дисперсных смесей [8] и результатами настоящей работы показывает, что их композиции являются типичными матричными системами, а методика приготовления не исключает возможности захвата и удержания воздушных пузырьков в теле матрицы, что должно приводить к увеличению сопротивления последней. Поскольку невозможно определить пористость полученных композиций, то объем захваченной воздушной фазы определить нельзя.

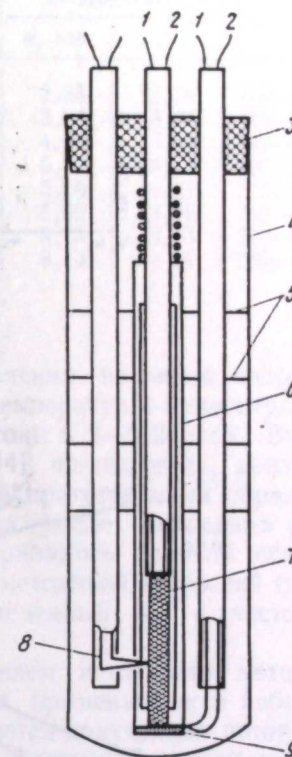


Рис. 1. Схема ячейки для измерения сопротивления матриц.

1, 2 — серебряные токоподводы; 3 — резиновая пробка с тефлоновой прокладкой; 4 — кварцевая пробирка; 5 — тепловые экраны; 6 — фиксатор; 7 — матрица; 8 — термопара; 9 — нижний серебряный электрод.

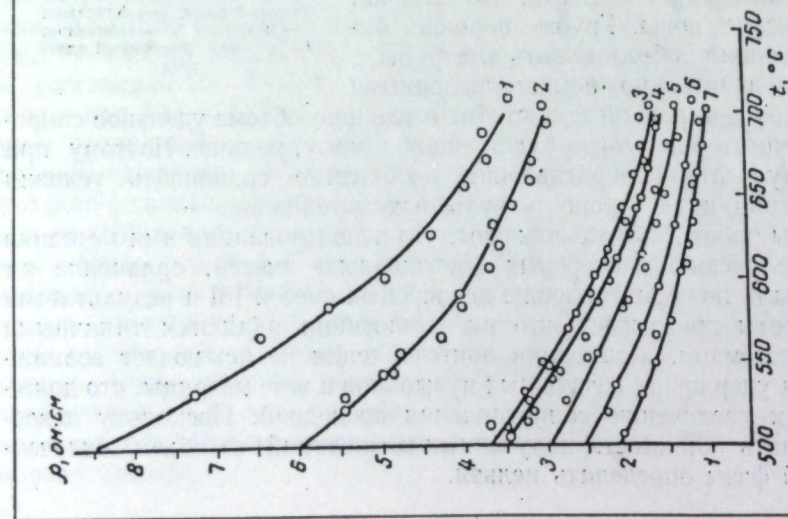


Рис. 2. Удельное сопротивление матриц в зависимости от температуры и пористости (в скобках — вес. % окиси магния).  
Пористость, %: 1 — 30 (81), 2 — 37 (76), 3 — 46 (69), 4 — 50 (66), 5 — 52 (63), 6 — 57 (68), 7 — 64 (51).

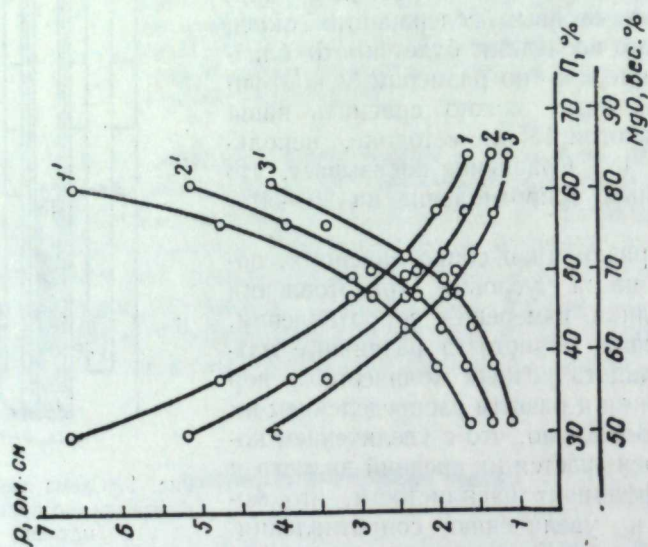


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления матриц от пористости (1, 2, 3) и содержания магния (1', 2', 3') для температур 550, 600 и 650°С, соответственно.

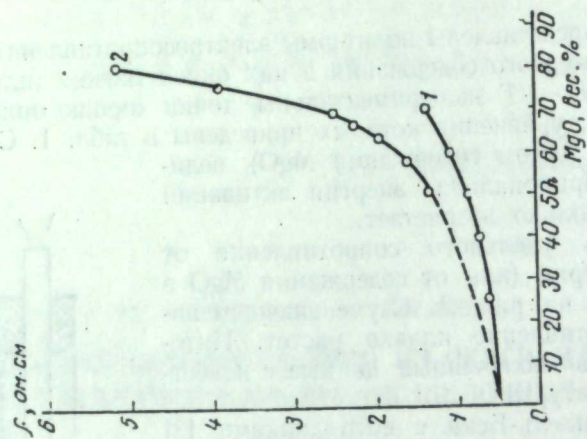


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления дисперсных 1 и матричных композиций 2 от содержания окиси магния при 600°С.

Определение сопротивлений методом зондов на постоянном токе [3] может вносить погрешности, связанные с определением расстояния между потенциальными вводами, однако в целом методика исключает поляризацию электродов и погрешности из-за сопротивлений в местах контактов.

В работе [5] часть измерений для некоторых составов проводили при частоте 1 кГц и часть — на мосте постоянного тока. В обоих случаях результаты должны быть завышенными: в первом — из-за отсутствия экстраполяции на бесконечную частоту, во втором — из-за поляризационного сопротивления.

Параллельно с измерениями на частоте 50 кГц для всех исследованных матриц нами измерены сопротивления на мосте постоянного тока РЗ29. При этом во всем интервале температур и концентраций результаты больше измеренных на переменном токе в 2—2,2 раза. Высокие значения сопротивления матриц по работе [4], по-видимому, связаны с методикой приготовления образцов (в матрицах после насыщения расплавом сохранялось до 10% объема пустот) и с методикой измерений (применяли переменный ток с частотой 1 кГц).

Показателем неточности методик определения, применяемых в работах [3, 5], является полученная авторами линейность политерм сопротивления. На рис. 4 приведены зависимости сопротивления от содержания окиси магния для дисперсных смесей [8] и матричных композиций при 600°С. Как и следовало ожидать, сопротивление матриц при одинаковых условиях выше, чем сопротивление дисперсных смесей, в 1,5—1,7 раза. При одинаковых концентрациях окиси магния в дисперсной смеси и матрице величины, пропорциональные энергии активации переноса, совпадают. Это дает основание полагать, что перенос происходит за счет жидкой фазы без особых затруднений, связанных с порами в матрице. Поэтому с некоторыми допущениями можно принять, что отношение  $R_M/R_{л.с}$  равно коэффициенту извилистости пор в матрице.

Сравнение экспериментальных результатов с рассчитанными из теоретических представлений приведено в табл. 2. Были взяты уравнения:

$$R = R_{ж} [(1 + \theta) / (1 - \theta^{2/3})] \quad [9], \quad (1)$$

$$R = R_{ж} [(\theta + 2) / (1 - \theta)^{1/2}] \quad [10], \quad (2)$$

$$R = R_{ж} / (1 - 3/2\theta) \quad [11], \quad (3)$$

$$R = R_{ж} / \varphi(\theta) \quad [12], \quad (4)$$

Таблица 1  
Политермы удельного сопротивления матриц

MgO, вес. %	Пористость матрицы, %	R = R <sub>ж</sub> exp(A/T)		T, °К
		R <sub>0</sub> · 10*	A	
0*	—	2,25	2,74	840—960
51	64	3,98	3,06	779—985
58	57	4,68	3,09	791—980
63	52	5,37	3,15	800—978
67	50	5,50	3,21	778—999
69	46,5	5,62	3,26	782—978
76	36,5	8,13	3,33	794—978
81	30	8,13	3,61	799—983

\* Данные работы [7].

Таблица 2  
Сравнение экспериментальных и рассчитанных сопротивлений для матричных систем при 600°С, Ом·см

MgO, вес. %	Опытные данные	Расчет по уравнениям			
		(1)	(2)	(3)	(4)
50	1,30	0,91	0,98	1,22	1,14
60	1,70	1,12	1,19	1,90	1,66
70	2,60	1,48	1,56	3,10	3,48

где  $\Theta$  — объемное содержание окиси магния. Последнюю считали непродвинутой [13]. Более подробный анализ этих уравнений приведен ранее [8].

Результаты сравнения показывают, что оценочный расчет сопротивления матриц можно проводить по уравнениям (3) и (4). При этом отклонения от опыта составляют 10—15 и 10—25% соответственно. С увеличением концентрации окиси магния разница между опытными и расчетными данными возрастает.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. H. J. Broers, I. A. A. Ketelaar. Топливные элементы. Под ред. Г. Д. Янга. Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 111.
2. H. H. Chambers, A. D. J. Tantram. Там же, стр. 135.
3. В. С. Даниель-Бек, Л. И. Егоров, В. П. Максимов, Б. Д. Штейнбах. Сборник работ по химическим источникам тока. М. — Л., «Энергия», 1966, стр. 188.
4. G. H. J. Broers, I. A. A. Ketelaar. Ind. Engng Chem., 52, 303 (1960).
5. Э. Н. Родигина, Д. Г. Футорьянская, Г. К. Степанов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 12, 37 (1969).
6. Г. К. Степанов, Л. П. Клевцов. Там же, вып. 3, 179 (1962).
7. A. T. Ward, G. I. Janz. Electrochem. Acta, 10, 849 (1965).
8. Г. К. Монсеев, Н. Н. Баталов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 16, 91 (1970).
9. H. W. Russell. J. Amer. Ceram. Soc., 5, 61 (1935).
10. В. Н. Оделевский. Ж. техн. физ., 21, 6, 667 (1951).
11. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. М., Гостехиздат, 1957.
12. В. В. Скороход. Инж. физ. ж., № 8, 51 (1969).
13. С. Ф. Пальгуев, З. С. Волченкова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 2, 157 (1961).

УДК 532.13 : 532.612.4 : 542.3

И. Н. ТАЛУТРОВ, В. П. КОСТЕНЕЦКИЙ, Г. К. МОИСЕЕВ,  
А. И. ОКУНЕВ

#### ПЛОТНОСТЬ, ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$

Измерены температурная и концентрационная зависимости плотности ( $\rho$ ), поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) и вязкости ( $\mu$ ) расплавов  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$  при температурах 960—1200°С. Установлено, что в концентрационном интервале 0—60 мол.%  $\text{CaSO}_4$   $\rho$  и  $\sigma$  уменьшаются с температурой по линейному, а  $\mu$  — по экспоненциальному закону.

Концентрационные зависимости поверхностного натяжения и адсорбции указывают на вероятность существования в расплавах  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$  анионов  $[\text{NaSO}_4]^-$  (преимущественно на поверхности), а вязкости и энергии активации вязкого течения — анионов  $[\text{Ca}_x(\text{SO}_4)_y]^{n-}$  (преимущественно в объеме).

Сведения о свойствах расплавов  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$  в литературе ограничены. Диаграмма состояния этой системы, уточненная в работе [1], характеризуется наличием максимума при содержании в расплаве 20 мол.%  $\text{CaSO}_4$ , не связанного с образованием химического соединения, и ограниченной растворимостью  $\text{CaSO}_4$  в интервале 890—1450°С. Дополнительные сведения о строении расплавов этой системы могут быть получены измерением плотности ( $\rho$ ), поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) и вязкости ( $\mu$ ).

#### Методика экспериментов и обработка результатов

Плотность и поверхностное натяжение определяли в системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$  методом максимального давления в пузырьке газа (аргона) [2]. Применяли дифференциальный вариант метода, позволяющий существенно повысить точность измерений. Для этого в измерительную схему (рис. 1) включали вместо датчика давления капилляр, погруженный в термостатированный сосуд с дистиллированной водой. Измерения сводились к определению разности глубин погружения эталонного и измерительного капилляров (сточенных «на нож»), точность измерений  $\rho$  и  $\sigma$  составила около 1%.

Вязкость расплавов определяли на вибрационном вискозиметре, описанном в работе [3], с использованием амплитудно-амплитудного метода [4]. Шпindel вискозиметра представлял собой пластину из спеченной окиси алюминия, размером  $3 \times 10 \times 1$  мм, посаженную на стержень из нихромовой проволоки. В качестве градуировочных жидкостей для вискозиметра применяли химически чистые четыреххлористый углерод, концентрированную серную кислоту и ртуть, значения  $\rho$  и  $\sigma$  которых измерены с точностью 0,01% [5]. Амплитуду колебаний шпинделя измеряли с помощью лампового вольтметра.

Расплавы готовили сплавлением химически чистых безводных сульфатов кальция и натрия по методике, указанной в работе [1]. Измерения проводили в окислительной атмосфере в интервале 960—1200°С. Температуру контролировали термпарой ТПП-IV, погруженной в расплав, и потенциометром ПС-08.

Все части аппаратуры, находящиеся в контакте с расплавом, были выполнены из спеченной окиси алюминия, скорость взаимодействия которой с сульфатами в исследованном интервале температур мала [6]. Коррозии этих частей в опытах не наблюдалось.

Плотность и поверхностное натяжение вычисляли по уравнениям

$$\rho_x = \rho_3 \frac{\Delta h_3}{\Delta h_x}, \quad (1)$$

$$\sigma_x = \sigma_3 + \frac{g \rho_3 r h_3}{2}, \quad (2)$$

полученным из условия равенства максимальных давлений в пузырьках, выдавливаемых в исследуемом расплаве и эталонной жидкости:

$$\frac{2\sigma_3}{r} + g h_3 \rho_3 = \frac{2\sigma_x}{r} + g h_x \rho_x, \quad (3)$$

где  $h$  — глубина погружения капилляра в жидкость;  $r$  — радиус капилляра;  $g$  — ускорение свободного падения. Индексы  $x$  и  $3$  относятся соответственно к расплаву и к эталонной жидкости.

Расчетное уравнение амплитудно-амплитудного метода для жидкостей с плотностью  $\rho_x$  и вязкостью  $\mu_x$  — после градуировки вискозиметра имело вид:

$$\sqrt{\rho_x \mu_x} = \frac{C_1}{A} - C_2, \quad (4)$$

где  $A$  — амплитуда колебаний шпинделя,  $мв$ ;  $C_1$  и  $C_2$  — постоянные подвесной системы вискозиметра, равные соответственно 3640 и 47,7.

Результаты измерений  $\rho$ ,  $\sigma$  и  $\mu$  обрабатывали методом наименьших квадратов.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Для всех расплавов в интервале концентрации 0—60 мол.%  $CaSO_4$  были получены (см. таблицу) линейные зависимости  $\rho$  и  $\sigma$  и экспоненциальная зависимость  $\mu$  от температуры ( $^{\circ}K$ ), причем разброс экспериментальных данных от найденных зависимостей не превышал 0,5—1,0%. Полученными значениями плотности чистого  $Na_2SO_4$  находятся в согласии с данными работы [7] в перекрываемом интервале с точностью  $\pm 1\%$ , а поверхностного натяжения — с приведенными для двух температур в справочнике [8] — с точностью до 3%.

Из концентрационных зависимостей  $\rho$  и  $\sigma$  (рис. 2) следует, что образование расплавов  $Na_2SO_4 - CaSO_4$  сопровождается монотонным возрастанием

Коэффициенты в уравнениях политерм плотности, поверхностного натяжения и вязкости расплавов  $Na_2SO_4 - CaSO_4$

CaSO <sub>4</sub> , мол. %	$\rho_T = a - bT$ , кг/м <sup>3</sup>		$\sigma_T = a_1 - b_1T$ , мДж/м <sup>2</sup>		$\mu_T = B e^{\frac{E_\mu}{RT}}$ , мн·сек/м <sup>2</sup>	
	$a$	$b \cdot 10^4$	$a_1$	$b_1 \cdot 10^4$	$B \cdot 10^3$	$E_\mu$ , кДж/моль
0	2,405	3,274	273,1	691,2	14,80	41,8
10	2,510	3,667	277,9	720,6	4,79	57,4
20	2,625	4,133	278,0	702,6	2,40	65,8
30	2,695	4,300	283,8	718,5	4,07	63,5
40	2,763	4,500	288,9	728,1	28,84	46,0
50	2,808	5,533	297,9	760,7	—	—
55	2,816	4,467	306,5	805,0	47,86	40,0
60	2,823	4,400	317,5	866,4	—	—

плотности и поверхностного натяжения. Ход кривых 2 и 3 отвечает небольшим отрицательным отклонениям от аддитивности, что подтверждает предположение об отрицательной величине энергии смешения в этой системе,

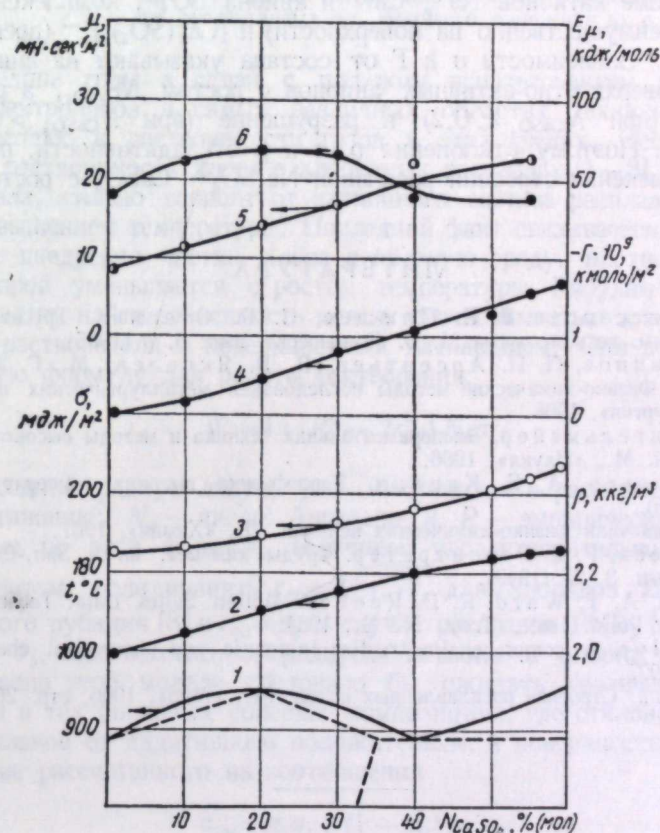


Рис. 2. Состав — свойства в системе  $Na_2SO_4 - CaSO_4$  при  $t = 1000^{\circ}C$ .

1 — линия ликвидуса; 2 — плотность; 3 — поверхностное натяжение; 4 — адсорбция; 5 — вязкость; 6 — энергия активации вязкого течения.

близкой к наблюдаемой (около 10 кДж/моль) в системе  $Na_2CO_3 - CaCO_3$  [19]. Исходя из величин обобщенных моментов в расплавах  $Na_2SO_4 - CaSO_4$

вероятно образование и вытеснение на поверхность комплексного аниона  $[\text{NaSO}_4]^-$ , как это наблюдается в карбонатных расплавах [9]. Повышение концентрации  $\text{CaSO}_4$  в расплаве, вследствие более сильного поляризирующего действия катиона  $\text{Ca}^{2+}$ , приводит к частичному разрушению поверхностно-активных комплексов и соответствующему повышению поверхностного натяжения. Последнее находит отражение в отрицательной величине адсорбции  $\text{CaSO}_4$ , рассчитанной по уравнению

$$\Gamma = - \frac{N_{\text{CaSO}_4} (1 - N_{\text{CaSO}_4})}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial N_{\text{CaSO}_4}} \quad (5)$$

Изменения концентрационной зависимости объемных свойств — вязкости (кривая 5) и энергии активации вязкого течения (кривая 6) показывают, что прирост  $\mu$  с добавками  $\text{CaSO}_4$  в расплав наблюдается в интервале  $N_{\text{CaSO}_4}$  от 0,0 до 0,4, а значения  $E_\mu$  имеют максимум при составе расплава, отвечающем максимуму линии ликвидуса (кривая 1). Характер изменения  $\mu$  и  $E_\mu$  обусловлен повышенной концентрацией единиц вязкого течения при 20 мол. %  $\text{CaSO}_4$ , что связано, вероятно, с образованием в объеме комплексов типа  $[\text{Ca}_x(\text{SO}_4)_y]^{n-}$ .

Таким образом, расплавы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$  характеризуются, по-видимому, наличием, кроме катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и аниона  $\text{SO}_4^{2-}$ , комплексных анионов  $[\text{NaSO}_4]^-$  (преимущественно на поверхности) и  $[\text{Ca}_x(\text{SO}_4)_y]^{n-}$  (преимущественно в объеме). Зависимости  $\sigma$  и  $\Gamma$  от состава указывают на снижение концентрации поверхностно-активных анионов с ростом  $N_{\text{CaSO}_4}$ , а  $\mu$  и  $E_\mu$  — на образование (при  $N_{\text{CaSO}_4} \leq 0,2$ ) и разрушение (при  $N_{\text{CaSO}_4} > 0,2$ ) аниона  $[\text{Ca}_x(\text{SO}_4)_y]^{n-}$ . Поэтому отклонения  $\rho$ ,  $\sigma$  и  $\mu$  от аддитивности, по-видимому, отражают изменения строения расплавов  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$  с ростом концентрации  $\text{CaSO}_4$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Комиссарова, В. Е. Плющев, С. Б. Степина. Труды Моск. ин-та тонкой хим. технол. имени М. В. Ломоносова, вып. 5, 3 (1955).
2. С. И. Филиппов, П. П. Арсентьев, В. В. Яковлев, М. Г. Крашенинников. Физико-химические методы исследования металлургических процессов. М., «Металлургия», 1968.
3. С. В. Штангельмейер. Экспериментальная техника и методы высокотемпературных измерений. М., «Наука», 1966.
4. А. И. Соловьев, А. Б. Каплун. Теплофизика высоких температур, 2, № 1, 139 (1965).
5. Краткий справочник физико-химических величин. Л., «Химия», 1967.
6. Н. С. Лилеев, Р. Г. Розентретер. Труды хим.-мет. ин-та Зап.-Сиб. фил. АН СССР, вып. 3, 25 (1949).
7. G. J. Janz, A. T. Ward, R. D. Reeves. Molten Salts Data. Techn. Bull. Ser., Reusselaer Polyt. Inst., Troy, N. Y., 1964.
8. G. W. Mellor. A comprehensive treatise inorganic and theoretical chemistry, v. 2, N. Y., 1927.
9. Т. Ферланд. Строение расплавленных солей. М., «Мир», 1966, стр. 262.

УДК 541.123—143+541.123.28

М. В. СМЕРНОВ, В. Е. КОМАРОВ, Ю. В. НАСОНОВ

### РАСТВОРИМОСТЬ ХЛОРА В РАСПЛАВЛЕННЫХ БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ХЛОРИСТОГО БАРИЯ

Исследована в широком температурном интервале растворимость хлора в расплавленных смесях  $\text{LiCl} - \text{CsCl}$ ,  $\text{NaCl} - \text{BaCl}_2$  и  $\text{CsCl} - \text{BaCl}_2$  при давлении хлора в газовой фазе, равном 1 атм. Для всех смесей полученные величины растворимости хлора меньше рассчитанных из линейного изменения их с составом смеси.

В последние годы в связи с широким использованием расплавленных солевых электролитов в самых различных областях техники проявляется большой интерес к растворимости газов в этих средах. Особое внимание привлекает растворимость хлора в хлоридных расплавах [1—8]. Установлено, что она мала, сильно зависит от катионного состава расплавов и увеличивается с повышением температуры. Последний факт связывается с физическим механизмом внедрения частиц хлора в солевую среду, плотность упаковки частиц которой уменьшается с ростом температуры. Рябухин и Букун [3] сделали попытку найти зависимость между растворимостью хлора, размерами ионов соли-растворителя и поверхностным натяжением. Они получили полуэмпирическую формулу для работы растворения:

$$W = 4\pi (R^2 - 2r_{\text{cp}}^2) N_0 \sigma,$$

где  $r_{\text{cp}}$  — средний радиус лакун, уже имеющихся в расплаве;  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $N_0$  — число Авогадро и  $R$  — эмпирическая константа. Рассчитанные по этой формуле величины удовлетворительно согласуются с экспериментом, если принять  $r_{\text{cp}} = \sqrt{r_{\text{к}} \cdot r_{\text{а}}}$  для хлоридов калия и цезия [3], хлористого рубидия [8] и  $r_{\text{cp}} = r_{\text{к}}$  в случае расплавов  $\text{PbCl}_2$  [4] и  $\text{BaCl}_2$  [7] (здесь  $r_{\text{к}}$  и  $r_{\text{а}}$ , соответственно, радиусы катиона и аниона расплавленной соли). Согласно этой модели следовало бы ожидать увеличение растворимости хлора в тех бинарных солевых композициях, где отклонения мольного объема расплавов от аддитивного положительны, а поверхностное натяжение смеси меньше рассчитанного из соотношения

$$\sigma_{\text{см}} = n_1 \sigma_1 + (1 - n_1) \sigma_2, \quad (1)$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — поверхностное натяжение в индивидуальных расплавленных хлоридах,  $n_1$  и  $(1 - n_1)$  — мольные доли компонентов в смеси. Однако в действительности этого не наблюдается. Рябухин, Букун, Укше и Леонова, установив, что в смесях  $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2$ ,  $\text{KCl} - \text{MgCl}_2$  [5] и  $\text{NaCl} - \text{KCl}$  [6] отклонения растворимости хлора от аддитивной отрицательны, не вскрывают сущности причин этого экспериментального факта.

Анализ литературных данных и результатов собственных исследований позволил нам [7] высказать предположение, что внедрение частиц хлора в расплавленный электролит сопровождается их специфическим взаимодействием с аннонами хлора.

В настоящей работе исследовалась в зависимости от температуры растворимость хлора при давлении 1 атм в смесях CsCl — LiCl, CsCl — BaCl<sub>2</sub>, NaCl — BaCl<sub>2</sub> с тем чтобы выяснить, каким образом на этот процесс влияют плотность упаковки частиц растворителя, его поверхностное натяжение и

Значения постоянных *A* и *B* в уравнении для растворимости хлора в расплавах хлоридов

Содержание второго компонента, мол. %	<i>T</i> , °К	<i>A</i>	<i>B</i>	±Δ
<b>CsCl—LiCl</b>				
0	1027—1249	2,812	820	0,012
13,2	970—1139	3,083	700	0,028
22,7	970—1233	3,092	800	0,007
31,7	970—1130	3,066	950	0,013
50,0	963—1138	2,996	1250	0,008
66,1	968—1130	3,270	1280	0,003
80,5	964—1146	3,442	1380	0,004
92,2	982—1146	2,754	2430	0,006
100	939—1146	1,991	3620	0,041
<b>CsCl—BaCl<sub>2</sub></b>				
0	1027—1249	2,182	820	0,012
16,5	1058—1272	2,723	1160	0,049
25,3	1081—1253	2,649	1380	0,009
36,2	1080—1268	2,568	1680	0,011
50,5	1092—1250	2,148	2080	0,009
69,7	1096—1275	1,681	3270	0,015
83,4	1222—1321	1,652	3540	0,015
<b>NaCl—BaCl<sub>2</sub></b>				
0	1103—1253	1,827	3390	0,003
24,9	1150—1292	2,025	3240	0,014
39,5	1193—1265	1,960	3410	0,008
49,7	1171—1255	1,593	3900	0,008
59,1	1179—1277	1,689	3860	0,001
80,1	1208—1308	1,303	4450	0,014

структура входящих в его состав ионов. Методика эксперимента описана в работе [7]. Найденные температурные зависимости растворимости хорошо описываются уравнениями типа  $\lg N = -A - B/T$ , где *N* — мольная доля растворенного хлора, *T* — абсолютная температура. Для указанных температурных интервалов и составов расплавленных смесей значения постоянных *A* и *B* приведены в таблице (здесь же даны среднеквадратичные ошибки измерений Δ). Во всех изученных нами солевых смесях температурный коэффициент растворимости положителен.

Известно, что для расплавленных смесей CsCl — LiCl и CsCl — BaCl<sub>2</sub> наблюдаются заметные положительные отклонения мольных объемов от аддитивных [9, 10] и очень большие отрицательные отклонения поверхностного натяжения от рассчитанных по формуле (1) [11, 12]. Согласно данным Рябухина и Букун [3], можно было ожидать, что в этих расплавленных солевых смесях растворимость хлора больше аддитивной. На опыте же установлено обратное. На рис. 1 и 2 представлены относительные отрицательные отклонения растворимости хлора при 963°К в расплавах CsCl — LiCl, а на

рис. 2 — при *T* = 1250°К для расплавов CsCl — BaCl<sub>2</sub>, KCl — BaCl<sub>2</sub> [7] и NaCl — BaCl<sub>2</sub>. Эти факты трудно объяснить только на основании механизма внедрения, о чем уже говорилось в работе [7]. Во всех четырех солевых системах они линейно возрастают с увеличением концентрации LiCl и BaCl<sub>2</sub>.

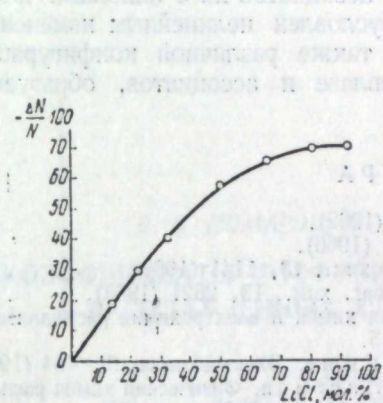


Рис. 1. Относительные отклонения растворимости хлора от аддитивных значений в смесях CsCl — LiCl при *T* = 963°К.

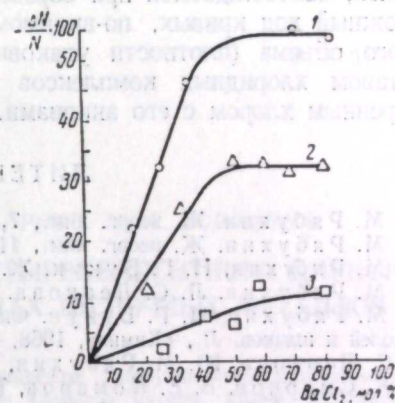


Рис. 2. Относительные отклонения растворимости хлора от аддитивных значений в смесях хлоридов при *T* = 1250°К.  
1 — CsCl — BaCl<sub>2</sub>; 2 — KCl — BaCl<sub>2</sub>;  
3 — NaCl — BaCl<sub>2</sub>.

примерно до 50 мол.%, а затем почти не изменяются до 100 мол.% LiCl или BaCl<sub>2</sub>. Такое изменение растворимости с составом можно объяснить следующим образом: по мере введения в расплав катионов с большим ионным моментом анноны хлора связываются в более прочные комплексы [13], в результате чего ослабляется их взаимодействие с частицами растворенного

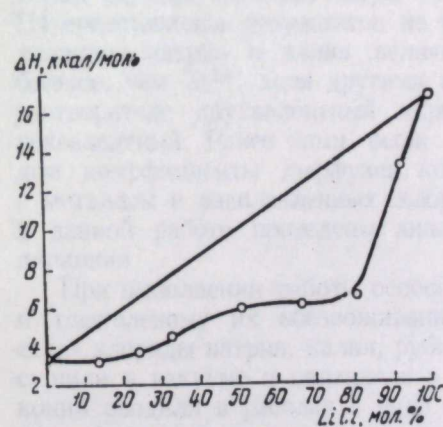


Рис. 3. Изменение парциальной энтальпии растворения хлора в смесях CsCl — LiCl с составом расплава.

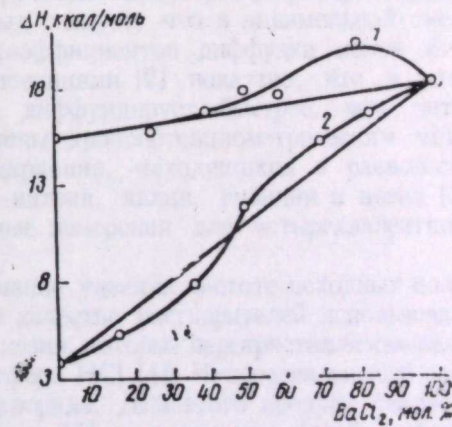


Рис. 4. Изменение парциальной энтальпии растворения хлора в смесях хлоридов с составом расплава.  
1 — NaCl — BaCl<sub>2</sub>; 2 — CsCl — BaCl<sub>2</sub>.

хлора. В расплавах NaCl — BaCl<sub>2</sub> ионные моменты катионов наиболее близки и эффект замены одного из них другим менее резко выражен.

Интересно проследить за изменениями парциальной теплоты растворения в смесях (рис. 3, 4). В составах с концентрацией 80 мол.% LiCl в системе CsCl — LiCl и 30—40 мол.% BaCl<sub>2</sub> в системе CsCl — BaCl<sub>2</sub> на кривых Δ*H* — состав наблюдается уменьшение положительной энтальпии растворения.



Характерно, что именно этим солевым композициям соответствуют максимальные отклонения мольного объема от аддитивного. Это в какой-то мере объясняется, если считать, что энтальпия растворения хлора складывается из работы, затрачиваемой на внедрение частиц хлора в солевую среду и энергии связи, освобождаемой при образовании ассоциатов их с анионами хлора.

Сложный ход кривых, по-видимому, обусловлен нелинейным изменением мольного объема (плотности упаковки), а также различной конфигурацией и составом хлоридных комплексов в расплаве и ассоциатов, образуемых растворенным хлором с его анионами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Рябухин. Ж. неорг. хим., 7, 1101 (1962).
2. Ю. М. Рябухин. Ж. неорг. хим., 11, 2415 (1966).
3. Ю. М. Рябухин, Н. Г. Букун. Ж. неорг. хим., 13, 1141 (1968).
4. Ю. М. Рябухин, Л. С. Леонова. Ж. неорг. хим., 13, 2621 (1968).
5. Ю. М. Рябухин, Н. Г. Букун. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Л., «Химия», 1968, стр. 115.
6. Л. С. Леонова, Ю. М. Рябухин, Е. А. Укше. Электрохимия, 5, 464 (1969).
7. М. В. Смирнов, В. Е. Комаров, Ю. В. Насонов. Физическая химия расплавленных солей и шлаков, ч. 1. Киев, «Наукова думка», 1969, стр. 405.
8. М. В. Смирнов, В. Е. Комаров, Ю. В. Насонов. ВИНТИ, № 826—69 Деп.
9. М. В. Смирнов, В. П. Степанов, В. А. Хохлов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 9, 9 (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. 9, 15 (1966).
12. М. В. Смирнов, В. П. Степанов. Там же, вып. 10, 35 (1967).
13. М. В. Смирнов, О. М. Шабанов, А. П. Хайменов. Электрохимия, 2, 1240 (1966).

УДК 541.135—14

В. Е. КОМАРОВ, М. В. СМИРНОВ, Н. П. БОРОДИНА

#### КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФфуЗИИ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ЦИРКОНИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Измерены коэффициенты диффузии четырехвалентного циркония в расплавленных хлоридах натрия, калия, рубидия, цезия. Установлено, что скорость диффузии понижается в ряду от NaCl к CsCl и растет с повышением температуры, при этом коэффициент диффузии ионов четырехвалентного циркония меньше, чем коэффициент диффузии смеси ионов, находящейся в равновесии с металлическим цирконием, в соответствующих средах. Сделана попытка расчета коэффициентов диффузии, для чего в уравнение Стокса-Эйнштейна, учитывающее релаксационное торможение со стороны атмосферы противоионов, введена эмпирическая поправка на комплексообразование в расплавах.

В последние годы в литературе появляется все больше информации о коэффициентах диффузии в расплавленных солевых средах. Однако в некоторых случаях сведения имеют противоречивый характер. Например, в работе [1] представлены результаты, из которых следует, что в эквимольной смеси хлоридов натрия и калия величины коэффициентов диффузии ионов  $Zr^{4+}$  больше, чем  $Zr^{2+}$ , хотя другими исследованиями [2] показано, что в этом растворителе двухвалентный цирконий диффундирует быстрее, чем четырехвалентный. Ранее нами были измерены хронопотенциометрическим методом коэффициенты диффузии ионов циркония, находящихся в равновесии с металлом в расплавленных хлоридах натрия, калия, рубидия и цезия [3]. В данной работе проведены аналогичные измерения для четырехвалентного циркония.

При выполнении работы особое внимание уделяли чистоте исходных солей и тщательному их обезвоживанию. В качестве растворителей использовали «х.ч.» хлориды натрия, калия, рубидия, цезия, которые перекристаллизовывали, сушили в вакууме и сплавляли в атмосфере HCl [4]. Четырехвалентный цирконий вводили в расплав в виде тетрахлорида. Для этого продукт квалификации «ч.д.а.» перегоняли в токе водорода [5] до получения белой, плотной кристаллической массы. Все операции по приготовлению и загрузке тетрахлорида осуществляли без контакта с кислородом и влагой воздуха. Измерения проводили в кварцевом контейнере в атмосфере инертного газа, очищенного от следов кислорода и паров воды многократным барботированием через расплавленный литий при  $t=300^\circ\text{C}$ . Индикаторный электрод изготавливали из молибдена в виде цилиндра с  $d=4$  мм,  $h=5$  мм, поверхность его полировали до зеркального блеска. Анодом служил стержень из спектрально чистого угля с  $d=5$  мм, который предварительно прокалывали в вакууме при температуре, превышающей на  $100^\circ$  температуру опыта. Ячейку обогревали в термостатированной печи сопротивления с автоматическим регулиро-

ванием температуры, которую поддерживали постоянной на заданном уровне в пределах  $\pm 2^\circ$ . Кривые  $\varphi - t$  регистрировали катодным осциллографом С1-19Б и шлейфным осциллографом Н-102. Величину переходного времени ( $\tau$ ) определяли по методу Райнмуса [6—8].

Количественная интерпретация кривых потенциал — время с использованием уравнения Санда возможна в том случае, когда в расплаве отсутствуют конвективные потоки, имеется большой избыток индифферентного электролита, процесс протекает в условиях полубесконечной линейной диффузии и поверхность электрода не меняется во время опыта. Величина переходного времени в этих условиях определяется [9] соотношением

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F C D^{1/2}}{2I} \quad (1)$$

Из него следует, что величина  $\tau^{1/2}$  обратно пропорциональна силе тока, и для обратимых электродных процессов, контролируемых только диффузией, прямая  $\sqrt{\tau} - 1/I$  должна проходить через начало координат.

Результаты наших измерений, отложенные на графике  $\sqrt{\tau} - 1/I$ , представляют собой прямые, проходящие через начало координат (рис. 1). Это означает, что реакции, протекающие на электродах, в условиях наших опытов лимитируются только линейной диффузией и не включают другие стадии, которые осложняли бы их течение. Коэффициенты диффузии рассчитывались по уравнению

$$D = 1,37 \cdot 10^{-6} \left( \frac{MI}{\rho a q S} \right)^2 \tau \text{ см}^2/\text{сек}, \quad (2)$$

где  $a$  — концентрация циркония, вес.%;  $M$  — молекулярный вес;  $I$  — сила тока;  $S$  — площадь поверхности катода,  $\text{см}^2$ ;  $\rho$  — плотность электролита. Учитывая, что в наших опытах концентрация циркония невелика (0,3—1 вес.%), за плотность солевой смеси без большой ошибки можно принять плотность растворителя [10—11].

Коэффициенты диффузии ионов четырехвалентного циркония измерены нами в хлоридах натрия, калия, рубидия и цезия в интервале  $979-1220^\circ \text{K}$ . Как видно из рис. 2, экспериментальные точки довольно хорошо укладываются в координатах  $\lg D - 1/T$  на прямые, описываемые следующими эмпирическими уравнениями:

$$\lg D = -2,44 - 2040 \cdot \frac{1}{T} \pm 0,03 \quad (1073-1220^\circ \text{K}),$$

для KCl

$$\lg D = -2,10 - 260 \cdot \frac{1}{T} \pm 0,03 \quad (1073-1195^\circ \text{K}),$$

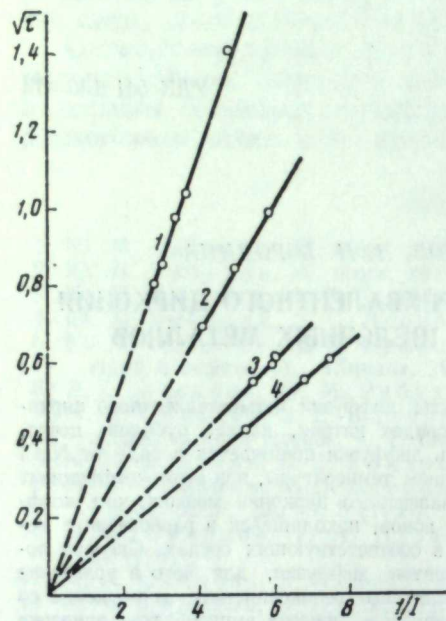


Рис. 1. Зависимость  $\sqrt{\tau} - 1/I$  для ионов четырехвалентного циркония в расплавах: 1 — NaCl; 2 — KCl; 3 — RbCl; 4 — CsCl.

представляют собой прямые, проходящие через начало координат (рис. 1). Это означает, что реакции, протекающие на электродах, в условиях наших опытов лимитируются только линейной диффузией и не включают другие стадии, которые осложняли бы их течение. Коэффициенты диффузии рассчитывались по уравнению

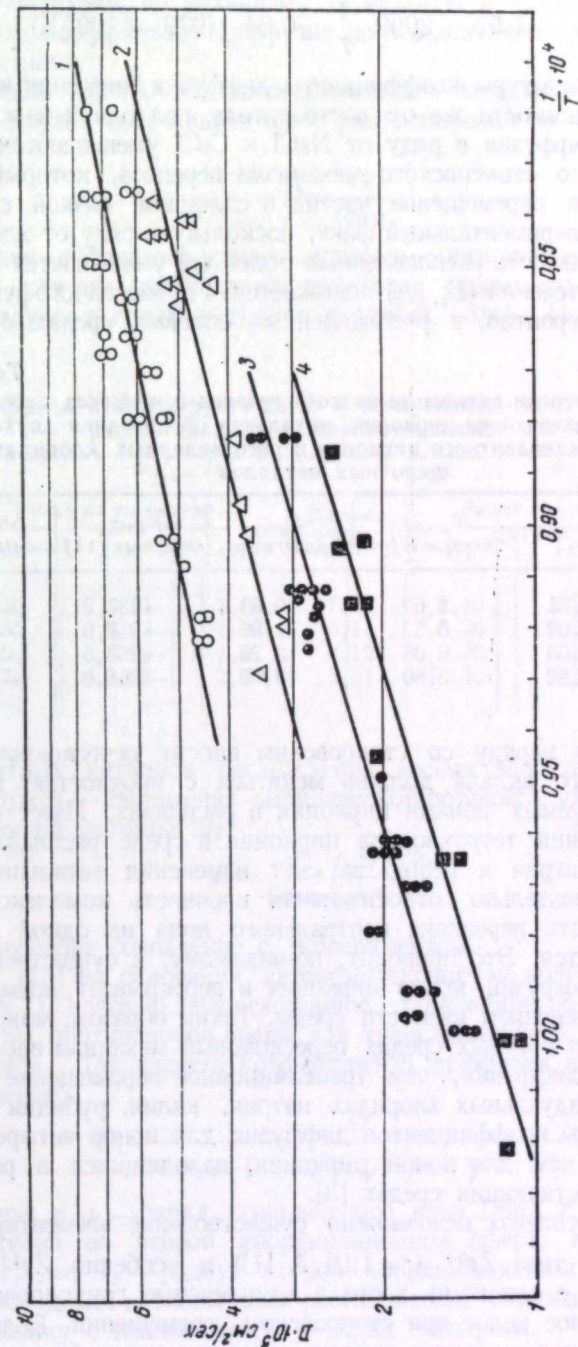


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов диффузии ионов четырехвалентного циркония в расплавленных хлоридах щелочных металлов: 1 — NaCl; 2 — KCl; 3 — RbCl; 4 — CsCl.

для RbCl

$$\lg D = -1,92 - 2890 \cdot \frac{1}{T} \pm 0,04 \quad (1002-1133^\circ \text{K}),$$

для CsCl

$$\lg D = -1,92 - 2999 \cdot \frac{1}{T} \pm 0,04 \quad (979-1109^\circ \text{K}).$$

С повышением температуры коэффициенты диффузии циркония во всех солях возрастают. В зависимости же от растворителя при одной и той же температуре скорости диффузии в ряду от NaCl к CsCl уменьшаются.

В рамках только стоксовского механизма переноса, который рассматривает диффузию как перемещение частиц в сплошной вязкой среде, трудно объяснить этот экспериментальный факт, поскольку в ряду от хлорида натрия к хлориду цезия вязкость расплавленных солей ( $\eta$ ) уменьшается [12], энергия активации вязкого течения ( $E_{a, \text{в.т.}}$ ) понижается, а процесса диффузии ( $E_{a, \text{д.}}$ ) — растет (табл. 1). Вероятно, в расплавленных солевых средах существенный

Таблица 1.

Вязкость, энергии активации вязкого течения и процесса переноса четырехвалентного циркония, энтальпия образования двух- и четырехвалентного циркония в расплавленных хлоридах щелочных металлов

Соль-растворитель	$\eta \cdot 10^2, \text{ пз [12]}$	$E_{a, \text{в.т.}}, \text{ ккал/моль [12]}$	$E_{a, \text{д.}}, \text{ ккал/моль}$	$D_{\text{Zr}^{2+}} \cdot 10^5$									
				$\Delta H_{\text{ZrCl}_2}, \text{ ккал/моль [14]}$	$\Delta H_{\text{ZrCl}_4}, \text{ ккал/моль [14]}$								
						Расчет по уравнениям							
	(3)	(4)	(5)	Данные опыта $T=1100^\circ \text{K}$	(3)	(4)	(5)	Данные опыта $T=1100^\circ \text{K}$					
NaCl	1,31	8,69	9,33	-237,2	-115,3	6,10	5,15	1,69	7,54	7,10	3,29	1,73	5,02
KCl	1,02	6,52	11,86	-257,0	-124,5	7,85	6,63	1,89	5,11	9,20	4,25	1,92	3,49
RbCl	1,00	6,08	13,22	-263,5	-127,1	8,00	6,75	1,67	4,12	9,30	4,30	1,68	2,83
CsCl	0,82	5,80	13,70	-268,0	-129,6	9,76	8,25	1,73	3,51	11,40	5,25	1,72	2,23

вклад в диффузию наряду со стоксовским вносит перескоковый механизм [13]. Величина этого вклада должна меняться с прочностью комплексных группировок, образуемых ионами циркония в расплавах. Известно [14], что энтальпия образования тетрахлорида циркония в среде расплавленных хлоридов растет от натрия к цезию за счет изменения энтальпии смешения (см. табл. 1), следовательно, относительная прочность комплексов увеличивается, и вероятность перескока центрального иона из одной группировки в другую уменьшается. Это приводит, по-видимому, к существенному понижению скорости диффузии ионов циркония и перекрывает возможный рост ее, связанный с изменением вязкости среды. Таким образом, можно полагать, что в расплавленных солевых средах перескоковый механизм вносит больший вклад в процесс диффузии, чем трансляционное перемещение по Стоксу. Измерения в индивидуальных хлоридах натрия, калия, рубидия и цезия показали, что величины коэффициентов диффузии для ионов четырехвалентного циркония меньше, чем для ионов циркония, находящихся в равновесии с металлом в соответствующих средах [3].

В хлоридных расплавах невозможно существование элементарных многозарядных катионов типа  $\text{Zr}^{2+}$  ( $r=1,01 \text{ \AA}$  [11]) и особенно  $\text{Zr}^{4+}$  ( $r=0,87 \text{ \AA}$  [18]). Они связаны с анионами хлора в комплексные группировки, которые ведут себя как единое целое при стоксовском перемещении. Если положить, что  $\text{Zr}^{4+}$  образует группировки с шестью анионами хлора больших размеров, чем  $\text{Zr}^{2+}$  с четырьмя, то трансляционное перемещение комплекса четырехвалентного циркония должно происходить с меньшей скоростью. Возрастание подвижности циркония той и другой валентности с уменьшением радиуса катиона соли-растворителя обусловлено относительным понижением прочности

хлоридных комплексов, т. е. облегчением перескокового механизма, превалирующего в процессе переноса.

Таким образом, на основании полученных результатов можно считать, что цирконий в расплавленных солевых средах диффундирует в виде комплексных группировок по механизму перескоков и трансляционного перемещения, причем коэффициент диффузии двухвалентного циркония выше, чем четырехвалентного.

В ряде работ [2, 15, 16] экспериментально полученные величины коэффициента диффузии сопоставляются с рассчитанными по уравнению Стокса—Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{6\pi r \eta}, \quad (3)$$

где  $r$  — радиус диффундирующего иона;  $\eta$  — вязкость окружающей среды. В отдельных случаях наблюдается некоторая сходимость результатов, особенно для двухвалентных катионов в смесях солей. Но для одно-, трех-

Таблица 2

Коэффициенты диффузии двух- и четырехвалентного циркония, рассчитанные и экспериментальные,  $\text{см}^2/\text{сек}$

Соль-растворитель	$D_{\text{Zr}^{2+}} \cdot 10^5$				$D_{\text{Zr}^{4+}} \cdot 10^5$			
	Расчет по уравнениям			Данные опыта $T=1100^\circ \text{K}$	Расчет по уравнениям			Данные опыта $T=1100^\circ \text{K}$
	(3)	(4)	(5)		(3)	(4)	(5)	
NaCl	6,10	5,15	1,69	7,54	7,10	3,29	1,73	5,02
KCl	7,85	6,63	1,89	5,11	9,20	4,25	1,92	3,49
RbCl	8,00	6,75	1,67	4,12	9,30	4,30	1,68	2,83
CsCl	9,76	8,25	1,73	3,51	11,40	5,25	1,72	2,23

четыревалентных катионов расхождения весьма значительны. Введение в уравнение Стокса—Эйнштейна эмпирической поправки, учитывающей заряд  $z$  диффундирующей частицы [2]

$$D = \frac{kT}{6\pi r \eta} \left( \frac{2r}{z^{1,5}} \right)^{0,5}, \quad (4)$$

несколько улучшает совпадение с экспериментом.

В работе [13] на основании автокомплексной модели строения расплавленных солей [17] учтено релаксационное торможение со стороны окружающей атмосферы противоионов среды для трансляционного перемещения комплексных ионов. Для расчета коэффициента диффузии в этом случае получается уравнение:

$$D_i = \frac{kT}{6\pi r_i \eta + \sqrt{2\pi} q_i^2 q_j^2 \sqrt{m_j} e^2 / 6 \sqrt{kT} \epsilon r_2^2}, \quad (5)$$

где  $r_i$  — радиус и  $q_i$  — заряд комплексного иона  $[\text{MeX}_n]^{n-k}$ ;  $q_j$  и  $m_j$  — заряд и масса катиона во второй координационной сфере;  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная среды;  $r_2$  — радиус второй координационной сферы, в которой находятся свободные катионы соли-растворителя, окружающие комплексные ионы, попеременно с вакансиями;  $e$  — заряд электрона.

Расчет по этому уравнению дает удовлетворительное совпадение с экспериментальными величинами для некоторых поливалентных металлов [13]. Однако для наших систем все рассчитанные по уравнениям (3)—(5) значения коэффициентов диффузии увеличиваются в ряду от хлорида натрия к хлориду цезия, а экспериментальные — уменьшаются (табл. 2). Это объясняется, по-

видимому, тем, что при выводе уравнения учитывается только сопротивление жидкости трансляционному перемещению комплексных группировок и релаксационное их торможение за счет взаимодействия с противоионами среды. Мы попытались эмпирическим путем учесть также вклад в массоперенос механизма перескоков.

При сопоставлении экспериментальных данных настоящей работы с результатами исследований по термодинамике образования ди- и тетрахлорида циркония в расплавленных солевых средах [14] видна определенная связь

Таблица 3

Коэффициенты диффузии двух- и четырехвалентного циркония, рассчитанные и экспериментальные, см<sup>2</sup>/сек

Соль-растворитель	T, °K	D <sub>Zr<sup>2+</sup></sub> · 10 <sup>8</sup>		D <sub>Zr<sup>4+</sup></sub> · 10 <sup>8</sup>	
		Расчет по (7)	Данные опыта	Расчет по (7)	Данные опыта
NaCl	1100	6,05	7,54	3,89	5,02
NaCl—KCl [2]	1073	5,00	5,41	3,19	3,75
KCl	1100	4,61	5,11	2,93	3,49
RbCl	1100	3,59	4,12	2,25	2,83
CsCl	1100	3,23	3,51	2,01	2,23

Таблица 4

Коэффициенты диффузии трехвалентного молибдена [19] и урана [20], рассчитанные и экспериментальные, см/сек<sup>2</sup>

Соль-растворитель	T, °C	D <sub>Mo<sup>3+</sup></sub> · 10 <sup>8</sup>		D <sub>U<sup>3+</sup></sub> · 10 <sup>8</sup>		D <sub>U<sup>4+</sup></sub> · 10 <sup>8</sup>	
		Расчет по (7)	Данные опыта	Расчет по (7)	Данные опыта	Расчет по (7)	Данные опыта
LiCl	662	7,20	3,80				
	810	13,30	6,70				
NaCl—KCl	700			2,3	2,80	2,24	2,10
	800			3,7	4,60	3,43	3,90
KCl	790	4,71	3,80				
	928	7,26	7,20				
CsCl	674	2,72	1,50				
	837	4,56	3,70				

между коэффициентами диффузии и энтальпией образования соответствующих комплексов, а именно: коэффициент диффузии уменьшается в направлении увеличения энтальпии образования хлоридов двух- и четырехвалентного циркония (см. табл. 1). Это говорит о том, что коэффициент диффузии зависит не только от вязкости, размера и заряда частицы, но и от прочности связи центрального катиона с анионами внутри комплекса, которой определяется вероятность перескока центрального катиона из одной группировки в другую. Поскольку уравнение (3) учитывает вязкость растворителя и взаимодействие зарядов диффундирующих частиц и среды, есть смысл уточнить его, введя эмпирический множитель, учитывающий прочность образующихся группировок:

$$\Delta = \frac{mr'}{r|\Delta H|} \cdot 10^8, \quad (6)$$

где  $\Delta H$  — энтальпия образования хлорида исследуемого металла в данном растворителе, ккал/моль;  $m$  — координационное число комплекса;  $r'$  — радиус центрального катиона;  $r$  — радиус катиона соли-растворителя.

Коэффициенты диффузии, вычисленные по уравнению

$$D_i = \frac{kT}{6\pi r_i \eta + \sqrt{2\pi} q_i q_j \sqrt{m_j} e^2 / 6kT \epsilon r_i^2} \cdot \frac{mr'}{r|\Delta H|} \cdot 10^8, \quad (7)$$

представлены в табл. 3 и 4.

Как видно, значения коэффициентов диффузии, вычисленные по уравнению (7), довольно близки к полученным на опыте и в ряду от хлорида натрия к хлориду цезия уменьшаются, как и экспериментальные данные. Таким образом, уравнение (7) можно использовать для оценки величин коэффициентов диффузии поливалентных катионов в различных солевых растворителях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. Sakakiga. J. Electrochem. soc. Japan, 35, № 2, 75 (1967).
2. А. Н. Барабошкин, М. В. Смирнов, Н. А. Салтыкова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 2, 53 (1961).
3. В. Е. Комаров, М. В. Смирнов, Н. П. Бородин, В. Н. Алексеев. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 13, 3 (1969).
4. N. A. Laitinen, N. S. Ferguson, R. A. Osteryoung. J. Electrochem. Soc., 104, № 8, 516 (1957).
5. L. J. Howell, R. S. Sommer, H. H. Kellogg. J. Metals, 9, № 1, 193 (1957).
6. W. H. Reinmuth. Anal. chem., 33, 485 (1961).
7. C. D. Russell, J. M. Peterson. J. Electroanal. chem., 5, 467 (1967).
8. О. В. Ларионов, Я. В. Дурдин. Электрохимия, 4, вып. 6, 630 (1968).
9. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии. М., Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 221.
10. М. В. Смирнов, В. П. Степанов, В. А. Хохлов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 9, 9 (1966).
11. I. S. Yaffe, E. R. Van Artsdalen. J. Phys. Chem., 60, 1125 (1956).
12. J. G. Murgulescu, S. Zuca. Zs. phys. Chem., 222, № 5,6, 300 (1963).
13. М. В. Смирнов, О. М. Шабанов. Электрохимия, 2, вып. 8, 953 (1966).
14. М. В. Смирнов, В. Я. Кудряков. Ж. неорг. хим., вып. 5, 1211 (1965).
15. Ю. М. Рябухин, Е. А. Укше. Докл. АН СССР, 145, 366 (1962).
16. В. Ф. Пименов, Ю. В. Баймаков. Электрохимия, 4, вып. 11, 1357 (1968).
17. М. В. Смирнов, А. М. Шабанов, А. П. Хайменов. Электрохимия, 2, вып. 11, 1240 (1966).
18. Справочник химика, т. 1. М., Госхимиздат, 1951, стр. 288.
19. М. В. Смирнов, О. А. Рыжик, Г. Н. Казанцев. Электрохимия, 1, 59 (1965).
20. О. В. Скиба, М. В. Смирнов, Т. Ф. Хаземова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 4, 11 (1963).

Н. П. БОРОДИНА, М. В. СМЕРНОВ, В. Е. КОМАРОВ

КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЦИРКОНИЯ  
В РАСПЛАВЛЕННОМ ХЛОРИСТОМ ЛИТИИ

Измерены коэффициенты диффузии ионов циркония, находящиеся в равновесии с металлом в расплавленном хлориде лития.

Получены температурные зависимости коэффициентов диффузии двухвалентного циркония в расплавленных галогенидах щелочных металлов.

Показано, что двухвалентный цирконий в расплавах щелочных металлов диффундирует быстрее четырехвалентного.

Ранее нами были измерены коэффициенты диффузии ионов циркония, находящихся в равновесии с металлом в расплавленных хлоридах натрия, калия, рубидия и цезия [1]. В среде расплавленных галогенидов в контакте с металлом присутствуют одновременно ионы двух и четырехвалентного циркония [2—7].

Соотношение между ними меняется с температурой, концентрацией исследуемого иона и радиусом катиона соли-растворителя. Доля двухвалентного циркония возрастает в ряду от хлорида цезия ( $X=0,82$  при  $T=1073^\circ\text{K}$ ,  $N=3,2 \cdot 10^{-3}$ ) к хлориду лития ( $x=0,94$  при  $T=1073^\circ\text{K}$ ,  $N=3,2 \cdot 10^{-3}$ ). Представляло интерес определить коэффициенты диффузии ионов циркония, находящихся в равновесии с металлом в расплаве LiCl, поскольку полученные на опыте величины наиболее близки к величинам коэффициентов диффузии двухвалентного циркония.

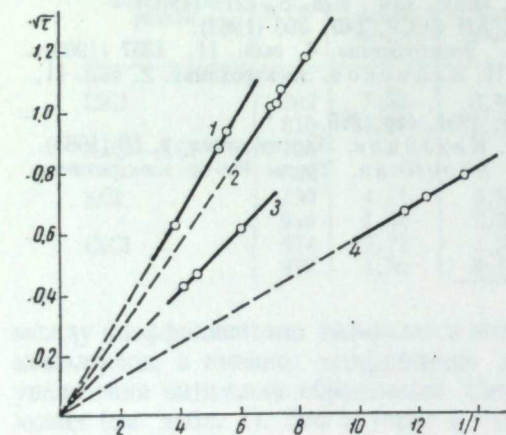


Рис. 1. Зависимость  $\sqrt{\tau} - 1/I$  для ионов циркония, находящихся в равновесии с металлом, в расплавах хлоридов: 1 — LiCl; 2 — KCl; 3 — RbCl; 4 — NaCl.

Измерения были проведены хронопотенциометрическим методом в интервале  $973-1105^\circ\text{K}$  при концентрации циркония  $0,70-0,75\%$  ( $N=3,2 \cdot 10^{-3}$ ). Подготовка хлорида лития и методика эксперимента была такой же, как в предыдущих работах [1,8—10].

На рис. 1 в координатах  $\sqrt{\tau} - 1/I$  приведена графическая зависимость величин переходного времени для ионов циркония, находящихся в равновесии с металлом в среде расплавленных хлоридов лития, натрия, калия, ру-

бидия. Из графика видно, что экспериментальные значения ( $\tau^{1/2}$ ) в пределах ошибок измерений укладываются на прямые, проходящие через начало координат. Это свидетельствует о том, что выделение циркония на катоде лимитируется только процессом диффузии и не осложняется каталитическими реакциями. Полученные в опыте коэффициенты диффузии циркония в LiCl представлены на рис. 2 в координатах  $\lg D - \frac{1}{T}$ . Они довольно хорошо укладываются на прямые, отвечающие эмпирическому уравнению

$$\lg D = -2,64 - \frac{1505}{T} \pm 0,04, \quad (1)$$

рассчитанному методом наименьших квадратов.

Однако определение коэффициента диффузии хронопотенциометрическим методом, когда в электролите присутствуют одновременно ионы разной валентности, может привести к некоторой ошибке, связанной с тем, что часть

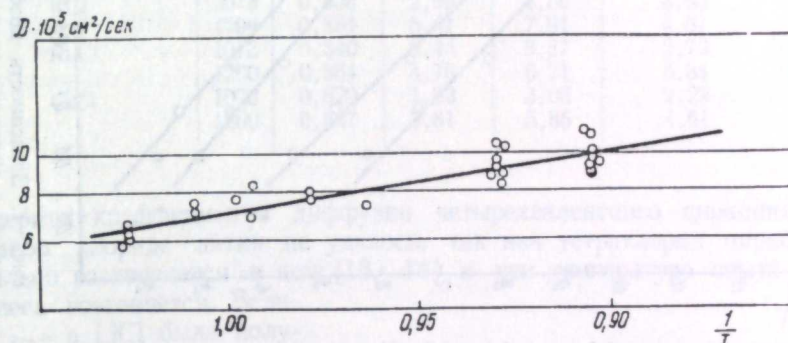
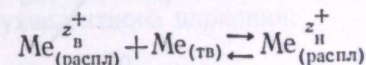


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов диффузии ионов циркония, находящихся в равновесии с металлом в расплавленном хлориде лития.

тока расходуется на перезаряд ионов. Это приводит к завышению переходного времени  $\tau$ . Для того чтобы найти коэффициент диффузии ионов только нижней валентности ( $D_{II}$ ), необходимо к определяемой экспериментально величине внести поправку, учитывающую перезаряд. Исходя из этого, в работе [11] предложено уравнение:

$$D_{II}^{1/2} = \frac{2i\tau^{1/2}}{\pi^{1/2}z_{II} \cdot FC^0} \frac{1}{x} - \frac{z_{II} 1-x}{z_{II} x} D_{V}^{1/2}, \quad (2)$$

где  $i$  — сила тока,  $C^0$  — общая концентрация ионов исследуемого металла,  $z_{II}$  и  $z_{V}$  — заряд ионов нижней и высшей валентности,  $x$  — доля ионов восстановленной формы. По этому уравнению можно рассчитать  $D_{II}$ , зная коэффициент диффузии ионов высшей валентности  $D_{V}$ , константу равновесия реакции



и величину переходного времени, измеренную для смеси ионов разной валентности.

Ранее были определены коэффициенты диффузии равновесной с металлом смеси двух- и четырехвалентного циркония [1], а также четырехвалентных ионов [12]. Константа равновесия реакции  $Zr_{(\text{распл})}^{4+} + Zr_{(\text{тв})} \rightleftharpoons Zr_{(\text{распл})}^{2+}$  в исследуемых нами расплавах приведена в работе [7]. По этим данным мы рассчитали коэффициенты диффузии двухвалентного циркония в расплавлен-

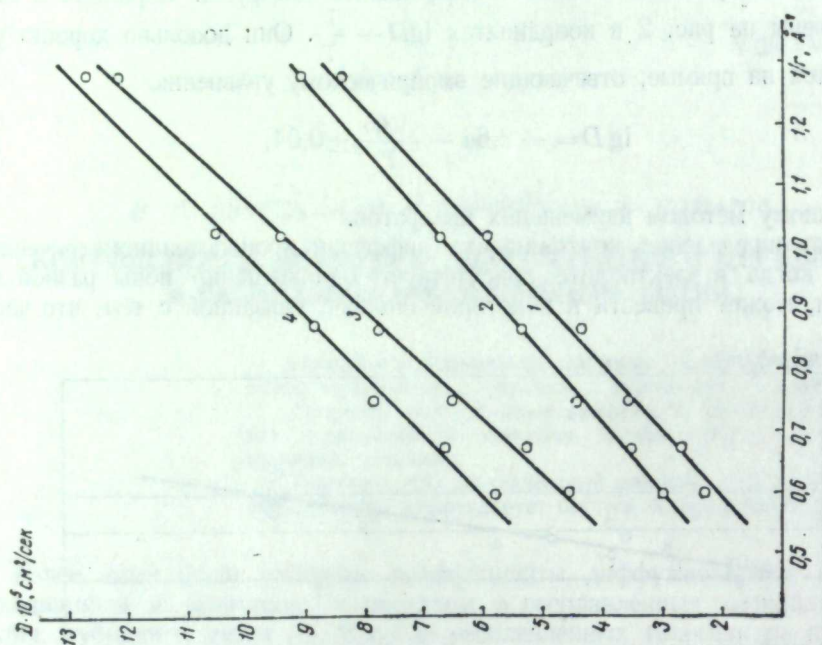


Рис. 4. Зависимость коэффициентов диффузии равновесной с металлом смеси ионов  $Zr^{2+}$  и  $Zr^{4+}$  (2, 4) и двухвалентного циркония (1, 3) от обратной величины радиуса катодного соли-растворителя при 1073 К (1, 2) и 1200° К (3, 4).

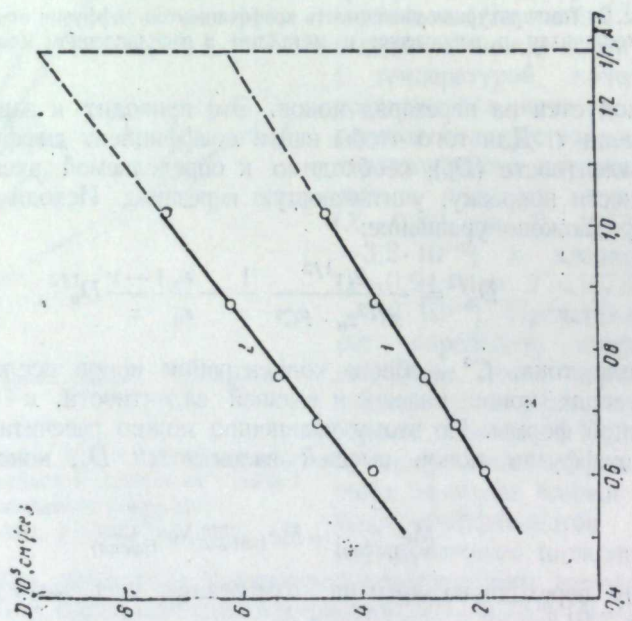


Рис. 3. Зависимость коэффициентов диффузии ионов четырехвалентного циркония от обратной величины радиуса катодного соли-растворителя при 1073 К (1) и 1200° К (2).

ных хлоридах щелочных металлов. Результаты расчетов представлены в табл. 1, где для сравнения приведены коэффициенты диффузии четырехвалентного циркония и смеси ионов, равновесной с металлом.

Таблица 1

Коэффициенты диффузии четырехвалентного циркония, равновесной с металлом смеси ионов и двухвалентного циркония при  $N_{Zr} = 3,2 \cdot 10^{-3}$

Соль-растворитель	Т, °К	x — доля $Zr^{2+}$ [7]	$D \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{сек}$		
			$Zr^{4+}$ [12]	$Zr^{n+}$ [1]	$Zr^{2+}$
LiCl	1073	0,940	6,24	9,15	8,39
	1200	0,960	9,41	12,97	12,23
NaCl	1073	0,907	4,56	6,81	5,95
	1200	0,922	7,26	10,59	9,45
NaCl—KCl [11]	1073	0,883	3,75	5,41	4,42
	1200	0,900	6,19	8,91	7,82
KCl	1073	0,858	2,99	4,50	3,60
	1200	0,884	5,41	7,91	6,61
RbCl	1073	0,840	2,44	3,57	2,72
	1200	0,864	4,76	6,71	5,34
CsCl	1073	0,820	1,93	3,03	2,29
	1200	0,847	3,81	5,85	4,61

Измерить коэффициенты диффузии четырехвалентного циркония в расплавленном хлориде лития не удалось, так как тетрахлорид циркония незначительно растворяется в нем [13, 14] и при температуре опыта практически весь возгоняется. Величина  $D_{Zr^{4+}}$  в LiCl была получена экстраполяцией зависимости  $D_{Zr^{4+}}$  от обратной величины радиуса катодного соли-растворителя (1/r), которая представлена на рис. 3. На рис. 4 приведена зависимость  $D - 1/r$  коэффициентов диффузии, полученных на опыте для смеси ионов  $Zr^{2+}$  и  $Zr^{4+}$ , равновесной с металлом ( $D_{Zr^{n+}}$ ), и рассчитанных по уравнению (2) ( $D_{Zr^{2+}}$ ).

Рассчитанные значения лежат ниже экспериментальных. Разница между ними уменьшается в направлении от CsCl к LiCl. Такое изменение связано с повышением в этом ряду доли двухвалентного циркония.

Используя уравнения (2), мы получили температурные зависимости коэффициентов диффузии двухвалентного циркония:

$$\text{в LiCl} \quad \lg D = -2,53 - \frac{1660}{T} \pm 0,04;$$

$$\text{в NaCl} \quad \lg D = -2,23 - \frac{2037}{T} \pm 0,03;$$

$$\text{в KCl} \quad \lg D = -1,94 - \frac{2688}{T} \pm 0,03;$$

Таблица 2

Коэффициенты диффузии двухвалентного циркония, рассчитанные и полученные из опытных данных по уравнению (2)

Соль-растворитель	Т, °К	$D_{Zr^{2+}} \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{сек}$	
		рассчитанные	полученные из опытных данных
LiCl	1100	11,64	9,12
NaCl	1100	6,05	6,53
NaCl—KCl [11]	1073	5,00	4,42
KCl	1100	4,60	4,07
RbCl	1100	3,59	3,16
CsCl	1100	3,23	2,63

$$\text{в RbCl} \quad \lg D = -1,80 - \frac{2970}{T} \pm 0,04;$$

$$\text{в CsCl} \quad \lg D = -1,74 - \frac{3120}{T} \pm 0,04.$$

Величины коэффициентов диффузии четырехвалентного циркония меньше, чем двухвалентного циркония в соответствующих расплавах. Полученные нами результаты не подтверждают вывод японских исследователей о том, что двухвалентный цирконий диффундирует медленнее четырехвалентного [15]. Они проводили измерения хронопотенциометрическим методом в эквимольной смеси NaCl—KCl. Цирконий в расплав вводили анодным растворением и пытались восстановить остаток четырехвалентного циркония до двухвалентного водородом. Однако, как показали более поздние измерения [16], водород является менее сильным восстановителем по сравнению с цирконием и не может изменить соотношения в равновесной с металлом смеси.

Ранее нами в уравнение Стокса-Эйнштейна, учитывающее релаксационное торможение со стороны атмосферы противоионов, была введена эмпирическая поправка на комплексообразование в расплавах [12]. Коэффициенты диффузии двухвалентного циркония, рассчитанные с учетом этой поправки и полученные из опытных данных по уравнению (2), удовлетворительно согласуются (табл. 2).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Комаров, М. В. Смирнов, Н. П. Бородин, В. Н. Алексеев. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 13, 3 (1969).
2. М. В. Смирнов, В. А. Чемезов. Докл. АН СССР, 120, 122 (1958).
3. М. В. Смирнов, В. Е. Комаров, А. Н. Барабошкин. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 1, 17 (1960).
4. М. В. Смирнов, В. Я. Кудряков. Там же, вып. 6, 19 (1965).
5. М. В. Смирнов, В. Я. Кудряков. Изв. высш. учеб. завед., Цветная металлургия, 5, 821 (1965).
6. В. Я. Кудряков, М. В. Смирнов. Электрохимия, 1, вып. 2, 143 (1965).
7. М. В. Смирнов, В. Я. Кудряков. Защитные металлические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии. Под ред. Н. П. Федотьева. М.—Л., «Наука», 1966, стр. 257.
8. А. Н. Барабошкин, М. В. Смирнов, Н. А. Салтыкова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 2, 53 (1961).
9. N. A. Laitinen, N. S. Ferguson, R. A. Osterjoug. J. Electrochem. Soc., 104, 8, 516 (1951).
10. Р. Ю. Бек, А. С. Лифшиц. Ж. прикл. хим., 16, 6, 1319 (1968).
11. А. Н. Барабошкин, Н. А. Салтыкова, Л. Т. Косихин. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 9, 53 (1966).
12. В. Е. Комаров, М. В. Смирнов, Н. П. Бородин. Статья в наст. сборнике, стр. 49.
13. М. В. Смирнов, В. Я. Кудряков. Ж. неорг. хим., 10, вып. 5, 1211 (1965).
14. И. Н. Шейко, Т. Н. Гречина, В. Я. Лойченко. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Л., «Химия», 1968, стр. 333.
15. T. Sakakiga. J. Electrochem. Soc. Japan, 35, № 2, 75 (1967).
16. Н. А. Красильникова, М. В. Смирнов, И. Н. Озеряная. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 14, 10 (1970).

УДК 536.77 : 541.134  
541.135.3

М. В. СМОРНОВ, Т. А. ПУЗАНОВА, Н. А. ЛОГИНОВ

### РАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ГАФНИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ

Измерены в зависимости от температуры равновесные потенциалы гафния в расплавленных CaCl<sub>2</sub> и BaCl<sub>2</sub>. На основании прямых экспериментальных определений найдены температурные зависимости кажущихся стандартных электродных потенциалов Hf (II)/Hf и Hf (IV)/Hf, а по ним рассчитана термодинамика образования разбавленных растворов ди- и тетра-хлорида в указанных солевых средах.

Результаты сопоставлены с данными по поведению гафния в хлоридах щелочных металлов.

Для электрохимического разделения циркония и гафния, несомненно важного для практики промышленного электролиза, в лаборатории электрохимии расплавленных солей детально изучалось поведение металлического гафния в расплавленных хлоридах щелочных металлов и их смесях [1—4].

Эти исследования нами распространены на хлориды щелочноземельных металлов, которые также используются в промышленности. Были измерены равновесные потенциалы гафния в расплавах CaCl<sub>2</sub> и BaCl<sub>2</sub>.

Ячейка для измерений равновесных потенциалов, очистка инертного газа подробно описаны в наших работах [5—7]. В опытах с расплавленным хлористым кальцием, который сильно разрушает кварц, вместо кварцевых чехлов и капсул использовали алундовые, причем капсулу для хлорного электрода сравнения предварительно обрабатывали в расплаве около 6 ч без наложения тока и 1—2 ч под током, что обеспечивало заполнение капилляров диафрагмы расплавленным солевым электролитом. В пробирку помещали алундовый тигель, в котором находился расплавленный хлорид кальция.

Для исследования использовали соли марки «х. ч.». Поскольку хлорид кальция сильно гигроскопичен, его 20—30 ч тщательно высушивали под разрежением, постепенно повышая температуру от 50 до 200°, затем переплавляли в вакууме, выдерживали в расплавленном состоянии 4—6 ч и охлаждали в атмосфере аргона. Хлорид бария предварительно высушивали, расплавляли и через расплав продували сухой хлор (4—5 ч) и очищенный аргон (1 ч).

Как и в предыдущих работах [1—4], снимали изотермы: изменение потенциала в зависимости от пропущенного тока при анодном растворении металлического гафния (т. е. концентрации его ионов в электролите) при заданных температурах. В табл. 1 и 2 представлены экспериментальные значения э. д. с. (ε) и количество пропущенного электричества (Q).

Таблица 1

Зависимость э.д.с. ячейки  
 $\text{Hf}_{(тв)} | \text{CaCl}_2 + \text{HfCl}_4 + \text{HfCl}_2 (\text{распл}) | \text{CaCl}_2 (\text{распл}) | \text{Cl}_2 (г), \text{C}_{(гф)}$   
от количества пропущенного электричества при различных температурах

1097° К		1176° К		1239° К	
ε, в	Q, а·ч	ε, в	Q, а·ч	ε, в	Q, а·ч
1,998	0,04345	1,983	0,02902	1,947	0,03540
1,997	0,05800	1,973	0,03400	1,944	0,03880
1,990	0,06099	1,968	0,03872	1,936	0,04269
1,975	0,08065	1,963	0,04032	1,925	0,05370
1,974	0,08208	1,948	0,07297	1,902	0,07860
1,976	0,09018	1,947	0,06588	1,896	0,08690
1,971	0,08385	1,932	0,08149	1,896	0,09810
1,966	0,09853	1,931	0,08731	1,894	0,10130
1,963	0,10340	1,925	0,09693	1,876	0,16020
1,963	0,12150	1,922	0,10930	—	—
1,962	0,11456	—	—	—	—

Таблица 2

Зависимость э.д.с. ячейки  
 $\text{Hf}_{(тв)} | \text{BaCl}_2 + \text{HfCl}_4 + \text{HfCl}_2 (\text{распл}) | \text{BaCl}_2 (\text{распл}) | \text{Cl}_2 (г), \text{C}_{(гф)}$   
от количества пропущенного электричества при различных температурах

1269° К		1333° К		1383° К	
ε, в	Q, а·ч	ε, в	Q, а·ч	ε, в	Q, а·ч
1,913	0,04690	1,890	0,04058	1,890	0,01662
1,910	0,05610	1,883	0,04825	1,869	0,03307
1,909	0,05492	1,882	0,06335	1,855	0,04083
1,908	0,06605	1,874	0,06141	1,852	0,04665
1,898	0,07508	1,869	0,07449	1,851	0,04319
1,894	0,09119	1,857	0,07871	1,846	0,06175
1,887	0,09229	1,850	0,12806	1,826	0,09246
1,885	0,09204	1,848	0,08647	1,813	0,12600
1,879	0,13350	1,846	0,14021	1,811	0,13573
1,877	0,13780	1,838	0,13413	—	—

Точки лежат на прямых, которые описываются эмпирическими уравнениями, найденными способом наименьших квадратов:  
в расплаве хлорида кальция

$$\epsilon = 1,873 - 0,0949 \cdot \lg Q \pm 0,004 \text{ в} \quad (1097^\circ \text{ К}),$$

$$\epsilon = 1,824 - 0,1026 \cdot \lg Q \pm 0,003 \text{ в} \quad (1176^\circ \text{ К}),$$

$$\epsilon = 1,781 - 0,1133 \cdot \lg Q \pm 0,003 \text{ в} \quad (1239^\circ \text{ К}),$$

в расплаве хлорида бария

$$\epsilon = 1,805 - 0,0829 \cdot \lg Q \pm 0,003 \text{ в} \quad (1269^\circ \text{ К}),$$

$$\epsilon = 1,759 - 0,0916 \cdot \lg Q \pm 0,007 \text{ в} \quad (1333^\circ \text{ К}),$$

$$\epsilon = 1,722 - 0,0978 \cdot \lg Q \pm 0,004 \text{ в} \quad (1383^\circ \text{ К}).$$

Для расчета мольно-долевых концентраций гафния в расплаве и доли ионов ( $x_{\text{Hf}^{m+}}$ ), необходимой для вычисления кажущихся стандартных электродных потенциалов по уравнению

$$E_i = E_{\text{Hf}^{m+}/\text{Hf}}^\circ + \frac{1,984 \cdot 10^{-4} T}{m} \lg x_i [\text{Hf}]_i$$

был применен кулонометрический метод. При этом число переноса кальция было принято 0,42, а бария 0,23 [8]. Рассчитанные методом последовательного приближения изотермы электродного потенциала гафния по отношению к хлорному электроду сравнения выражаются следующими уравнениями при указанных температурах и интервалах мольно-долевых концентраций: в расплаве хлорида кальция

$$E = -1,806 + 0,1066 \cdot \lg [\text{Hf}] \pm 0,004 \text{ в} \quad (1097^\circ \text{ К}),$$

$$E = -1,752 + 0,1094 \cdot \lg [\text{Hf}] \pm 0,003 \text{ в} \quad (1176^\circ \text{ К}),$$

$$E = -1,708 + 0,1174 \cdot \lg [\text{Hf}] \pm 0,003 \text{ в} \quad (1239^\circ \text{ К});$$

в расплаве хлорида бария

$$E = -1,749 + 0,0989 \cdot \lg [\text{Hf}] \pm 0,003 \text{ в} \quad (1269^\circ \text{ К}),$$

$$E = -1,701 + 0,1085 \cdot \lg [\text{Hf}] \pm 0,007 \text{ в} \quad (1333^\circ \text{ К}),$$

$$E = -1,661 + 0,1147 \cdot \lg [\text{Hf}] \pm 0,004 \text{ в} \quad (1383^\circ \text{ К}).$$

Средняя валентность ионов гафния, переходящих в электролит при анодном растворении металла, меньше 3. Она меняется в расплаве  $\text{CaCl}_2$  от 2,17 до 2,10, а в расплаве  $\text{BaCl}_2$  от 2,55 до 2,41. Это показывает, что в равновесии с металлической фазой участвуют ионы двухвалентного гафния.

Для расчета кажущихся стандартных электродных потенциалов использовался разработанный нами ранее метод, с помощью которого были найдены доли  $\text{Hf}(\text{II})$  и  $\text{Hf}(\text{IV})$ , а по ним значения  $E_{\text{Hf}(\text{II})/\text{Hf}}^\circ$  и  $E_{\text{Hf}(\text{IV})/\text{Hf}}^\circ$ . Они приведены в табл. 3 для указанных температур. Здесь же даны мольно-долевые концентрации и величины равновесных электродных потенциалов гафния за вычетом термо-э. д. с. Доля ионов двухвалентного гафния увеличивается с ростом температуры и уменьшается с возрастанием общей концентрации металла в расплаве.

Таблица 3

Доли ионов  $\text{Hf}(\text{II})$  и величины кажущихся стандартных электродных потенциалов  $\text{Hf}(\text{II})/\text{Hf}$  и  $\text{Hf}(\text{IV})/\text{Hf}$  в расплавленных хлоридах

T, ° К	[Hf]	$-E_{\text{Hf}^\circ}$ , в	$x_{\text{Hf}(\text{II})}$	$-E_{\text{Hf}(\text{II})/\text{Hf}}^\circ$ , в	$-E_{\text{Hf}(\text{IV})/\text{Hf}}^\circ$ , в
Хлорид кальция					
1097	$2,44 \cdot 10^{-2}$	1,968	0,877	1,786	1,831
	$8,32 \cdot 10^{-3}$	2,015	0,951		
1176	$2,51 \cdot 10^{-2}$	1,927	0,895	1,735	1,777
	$8,39 \cdot 10^{-3}$	1,979	0,959		
1239	$2,61 \cdot 10^{-2}$	1,894	0,925	1,695	1,728
	$8,54 \cdot 10^{-3}$	1,951	0,973		
Хлорид бария					
1269	$3,43 \cdot 10^{-2}$	1,894	0,649	1,686	1,773
	$1,32 \cdot 10^{-2}$	1,935	0,796		
1333	$3,64 \cdot 10^{-2}$	1,856	0,728	1,647	1,724
	$1,39 \cdot 10^{-2}$	1,902	0,856		
1383	$3,65 \cdot 10^{-2}$	1,826	0,735	1,610	1,689
	$1,39 \cdot 10^{-2}$	1,874	0,860		



Полученные значения кажущихся стандартных электродных потенциалов по отношению к хлорному электроду сравнения линейно меняются с температурой согласно уравнениям:

в расплаве  $\text{CaCl}_2$

$$E_{\text{Hf(II)/Hf}}^* = -2,51 + 6,6 \cdot 10^{-4} T \text{ в,}$$

$$E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^* = -2,63 + 7,2 \cdot 10^{-4} T \text{ в,}$$

в расплаве  $\text{BaCl}_2$

$$E_{\text{Hf(II)/Hf}}^* = -2,53 + 6,7 \cdot 10^{-4} T \text{ в,}$$

$$E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^* = -2,71 + 7,4 \cdot 10^{-4} T \text{ в.}$$

Из соотношения  $E_{\text{Hf(IV)/Hf(II)}}^* = 2E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^* - E_{\text{Hf(II)/Hf}}^*$  были определены величины для температурной зависимости формального окислительно-восстановительного потенциала  $\text{Hf(IV)/Hf(II)}$  относительно хлорного электрода сравнения:

в расплаве  $\text{CaCl}_2$

$$E_{\text{Hf(IV)/Hf(II)}}^* = -2,75 + 7,8 \cdot 10^{-4} T \text{ в,}$$

в расплаве  $\text{BaCl}_2$

$$E_{\text{Hf(IV)/Hf(II)}}^* = -2,89 + 8,1 \cdot 10^{-4} T \text{ в.}$$

Кажущиеся стандартные потенциалы в расплавах  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{BaCl}_2$ , как и в расплавленных хлоридах щелочных металлов, смещаются в сторону более электроотрицательных значений с увеличением радиуса катиона щелочноземельного металла. Для формального окислительно-восстановительного потенциала наблюдается такая же зависимость. Кажущаяся стандартная величина изменения парциальной энергии Гиббса реакций образования разбавленных растворов  $\text{HfCl}_2$  и  $\text{HfCl}_4$  может быть найдена из равенств:

$$\text{Hf}_{(т)} + \text{Cl}_{2(г)} = \text{HfCl}_{2(распл)}; \Delta \bar{G}_{\text{HfCl}_2}^* = 46124 \cdot E_{\text{Hf(II)/Hf}}^* \text{ ккал/моль};$$

$$\text{Hf}_{(т)} + 2\text{Cl}_{2(г)} = \text{HfCl}_{4(распл)}; \Delta \bar{G}_{\text{HfCl}_4}^* = 92248 \cdot E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^* \text{ ккал/моль.}$$

Для образования дихлорида в исследуемых электролитах в расплаве  $\text{CaCl}_2$

$$\Delta \bar{G}_2^* (распл) = -115800 + 30,4 T \text{ ккал/моль,}$$

в расплаве  $\text{BaCl}_2$

$$\Delta \bar{G}_2^* (распл) = -116700 + 30,9 T \text{ ккал/моль,}$$

а для тетрахлорида гафния:

в расплаве  $\text{CaCl}_2$

$$\Delta \bar{G}_4^* (распл) = -242600 + 66,4 T \text{ ккал/моль,}$$

в расплаве  $\text{BaCl}_2$

$$\Delta \bar{G}_4^* (распл) = -250000 + 68,3 T \text{ ккал/моль.}$$

Первые члены этих уравнений представляют собой энтальпии, а температурные коэффициенты, взятые с обратным знаком, — энтропии соответствующих реакций в указанных солевых средах. В исследованных температурных интервалах они постоянны в пределах ошибок измерений и расчетов. Как уже говорилось в предыдущих работах, эти величины включают энтальпии и энтропии растворения  $\text{HfCl}_2$  и  $\text{HfCl}_4$  в расплавленных  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{BaCl}_2$ , которые меняются при замене соли-растворителя в результате специфического взаимодействия, приводящего к образованию комплексов  $\text{HfCl}_4^{2-}$  и  $\text{HfCl}_6^{4-}$ , а также  $\text{HfCl}_8^{4-}$  и  $\text{HfCl}_9^{5-}$ . Этим объясняется изменение энтальпии и энтропии реакций при переходе от одной соли к другой.

Энтальпии реакций образования, а следовательно, и растворения  $\text{HfCl}_2$  и  $\text{HfCl}_4$  в среде расплавленных хлоридов щелочноземельных металлов меняются с размерами их катионов менее сильно, чем в расплавах хлоридов щелочных металлов (табл. 4). Это обусловлено более сильным контрполяризирующим действием катионов двухвалентных металлов. Меньшее изменение энтальпии растворения дихлорида гафния по сравнению с тетрахлоридом является следствием более слабой комплексообразующей способности катионов  $\text{Hf}^{2+}$  по сравнению с  $\text{Hf}^{4+}$ .

Таблица 4

Закономерности изменения энтальпий реакций образования ди- и тетрахлорида гафния в различных солях-растворителях

Солевая среда	Комплексообразователь			
	Hf(II) (расплав)		Hf(IV) (расплав)	
	$-\Delta H_{\text{образ}}^*$ ккал/моль	изменение $\Delta H$	$-\Delta H_{\text{образ}}^*$ ккал/моль	изменение $\Delta H$
KCl . . . . .	127,8	-3,4	267,8	-8,4
CsCl . . . . .	131,2	-3,4	276,2	-8,4
CaCl <sub>2</sub> . . . . .	115,8	-0,9	242,6	-7,4
BaCl <sub>2</sub> . . . . .	116,7	-0,9	250,0	-7,4
KCl . . . . .	127,8	-12,0	267,8	-25,2
CaCl <sub>2</sub> . . . . .	115,8	-12,0	242,6	-25,2
CsCl . . . . .	131,2	-14,5	276,2	-26,2
BaCl <sub>2</sub> . . . . .	116,7	-14,5	250,0	-26,2

Установленные температурные зависимости кажущихся стандартных электродных потенциалов позволяют рассчитать кажущуюся константу равновесия реакции  $\text{HfCl}_{4(распл)} + \text{Hf}_{(т)} \rightleftharpoons 2\text{HfCl}_{2(распл)}$ :

в расплаве  $\text{CaCl}_2$

$$\lg K^* = -\frac{2419}{T} + 1,21,$$

в расплаве  $\text{BaCl}_2$

$$\lg K^* = -\frac{3629}{T} + 1,41.$$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Смирнов, Т. А. Пузанова, Н. А. Логинов, В. А. Панишев. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 14, 38 (1970).
2. М. В. Смирнов, Т. А. Пузанова, Н. А. Логинов, В. А. Панишев, Б. Г. Россохин. Там же, вып. 14, 44 (1970).
3. М. В. Смирнов, Т. А. Пузанова, Н. А. Логинов. ВИНТИ, № 900—69 Деп.
4. М. В. Смирнов, Т. А. Пузанова, Н. А. Логинов. Электрохимия, 7, 369 (1971).
5. М. В. Смирнов, Н. А. Логинов. Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 4, 64 (1962).
6. О. В. Скиба, М. В. Смирнов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 2, 3 (1961).
7. М. В. Смирнов, В. Е. Комаров, А. Н. Барабошкин. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 2, 9 (1961).
8. E. D. Wolf, F. R. Duke. US. At. Energy. Comm. Report IS-344 May 1961.

М. Т. КРАСИЛЬНИКОВ, Л. Е. ИВАНОВСКИЙ

**РАВНОВЕСИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИОБИЯ С ЕГО ИОНАМИ  
В РАСПЛАВЕ KCl, NaCl И ИХ ЭКВИМОЛЬНОЙ СМЕСИ**

При изучении равновесных потенциалов металлического ниобия в расплаве хлоридов натрия при температуре 820—970°С и концентрации 0,09—4,85 вес.% Nb и в хлориде калия в температурном интервале 770—970°С для концентраций 0,08—7,92 вес.% Nb определено, что в равновесии с металлом находятся ионы Nb<sup>3+</sup>. На основе экспериментальных данных и полученных ранее для расплава KCl—NaCl выведены уравнения кажущихся стандартных потенциалов  $E_{Nb/Nb^{3+}}^*$  в расплавах NaCl, KCl—NaCl, KCl и  $E_{Nb/Nb^{2+}}^*$  в расплаве KCl—NaCl. Получено выражение для кажущейся константы равновесия реакции  $2Nb_{(распл)}^{3+} + Nb_{(т)} \rightleftharpoons 3Nb_{(распл)}^{2+}$ . Выведено общее уравнение равновесного потенциала ниобия в расплавах NaCl, KCl—NaCl и KCl в функции от температуры, концентрации и радиуса катиона соли-растворителя. Сделана оценка термодинамических параметров ( $\Delta G^*$ ,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$ ) образования NbCl<sub>2</sub> в расплавах NaCl, KCl—NaCl и KCl, а также NbCl<sub>3</sub> в расплаве KCl—NaCl.

**Кажущиеся стандартные электродные потенциалы  
 $E_{Nb/Nb^{2+}}^*$  и  $E_{Nb/Nb^{3+}}^*$  в KCl—NaCl**

Ранее [1] нами были измерены равновесные потенциалы ниобия в расплаве KCl—NaCl в интервале концентраций 0,17—6,16 вес.% Nb при температуре 700—900°С и показано, что в равновесии с металлом находятся в основном ионы двухвалентного ниобия. Отождествляя аналитически определяемую концентрацию ниобия с концентрацией его двухвалентных ионов, определяли величину  $E_{Nb/Nb^{2+}}^*$ :

$$E_{Nb/Nb^{2+}}^* = -1,845 + 6,74 \cdot 10^{-4} T \text{ в.}$$

Соотношение окисленных и восстановленных форм ионов ниобия в расплаве в зависимости от температуры и концентрации оставалось неизвестным. На основании экспериментальных политем равновесных потенциалов ниобия

$$E_1 = -1,899 + 5,93 \cdot 10^{-4} T \pm 0,004 \text{ в (6,16 вес.% Nb),}$$

$$E_2 = -1,839 + 4,63 \cdot 10^{-4} T \pm 0,004 \text{ в (1,18 вес.% Nb),}$$

$$E_3 = -1,818 + 3,61 \cdot 10^{-4} T \pm 0,003 \text{ в (0,17 вес.% Nb)}$$

и метода расчета, предложенного М. В. Смирновым с сотрудниками [2], нами определены величины  $E_{Nb/Nb^{2+}}^*$ ,  $E_{Nb/Nb^{3+}}^*$  и  $E_{Nb^{2+}/Nb^{3+}}^*$ . Сущность этого метода заключается в нахождении долей ионов низшей валентности для

каждой из исследованных температур и концентраций потенциалоопределяющего компонента расплава.

Результаты расчета представлены в табл. 1, где  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$  — доли двухвалентного ниобия соответственно в расплавах, содержащих 6,16, 1,18 и 0,17 вес.% Nb при данных температурах. Как видно из таблицы, с ростом температуры доля ионов Nb<sup>3+</sup> в расплаве KCl—NaCl повышается, и при температуре  $T \geq 1000^\circ\text{K}$  практически все ионы ниобия при концентрации 0,17 вес.% Nb в расплаве находятся в двухвалентном состоянии. При

Таблица 1

Расчет значений  $E_{Nb/Nb^{2+}}^*$  и  $E_{Nb/Nb^{3+}}^*$  для расплава KCl—NaCl

T, °K	$x_1$	$E_{Nb/Nb^{2+}}^*$	$E_{Nb/Nb^{3+}}^*$	$x_2$	$E_{Nb/Nb^{2+}}^*$	$E_{Nb/Nb^{3+}}^*$	$x_3$	$E_{Nb/Nb^{2+}}^*$	$E_{Nb/Nb^{3+}}^*$
990	0,926	1,176	1,150	0,965	1,179	1,150	0,983	1,176	1,156
973	0,905	1,189	1,170	0,960	1,195	1,173	0,980	1,187	1,172
960	0,891	1,196	1,178	0,950	1,196	1,175	0,964	1,197	1,189
950	0,864	1,202	1,197	0,927	1,202	1,199	0,950	1,201	1,204
940	0,805	1,204	1,213	0,892	1,208	1,217	0,945	1,207	1,220

увеличении концентрации ионов ниобия в расплаве доля двухвалентных ионов при данной температуре падает. Определив долю ионов Nb<sup>2+</sup>, мы рассчитали величины кажущихся стандартных потенциалов:

$$E_{Nb/Nb^{2+}}^* = E - 0,992 \cdot 10^{-4} T \lg x_i [Nb^{2+}] \text{ в,}$$

$$E_{Nb/Nb^{3+}}^* = E - 0,661 \cdot 10^{-4} T \lg (1 - x_i) [Nb^{3+}] \text{ в.}$$

Полученные значения  $E_{Nb/Nb^{2+}}^*$  хорошо укладываются на прямую, описываемую уравнением

$$E_{Nb/Nb^{2+}}^* = -1,842 + 6,7 \cdot 10^{-4} T \text{ в.}$$

При расчете уравнения кажущегося стандартного электродного потенциала двухвалентных ионов ниобия методом наименьших квадратов были использованы не только 15 точек, полученных по методу М. В. Смирнова, но и значения  $E_{Nb/Nb^{2+}}^*$ , рассчитанные из экспериментальных политем при температуре 1073 и 1173°К для данных концентраций, так как при  $T \geq 1000^\circ\text{K}$  и концентрации 0,17 вес.% Nb в расплаве KCl—NaCl ниобий находится в двухвалентном состоянии.

Значения для  $E_{Nb/Nb^{3+}}^*$  также укладываются на прямую, описываемую уравнением

$$E_{Nb/Nb^{3+}}^* = -2,374 + 1,24 \cdot 10^{-4} T \text{ в,}$$

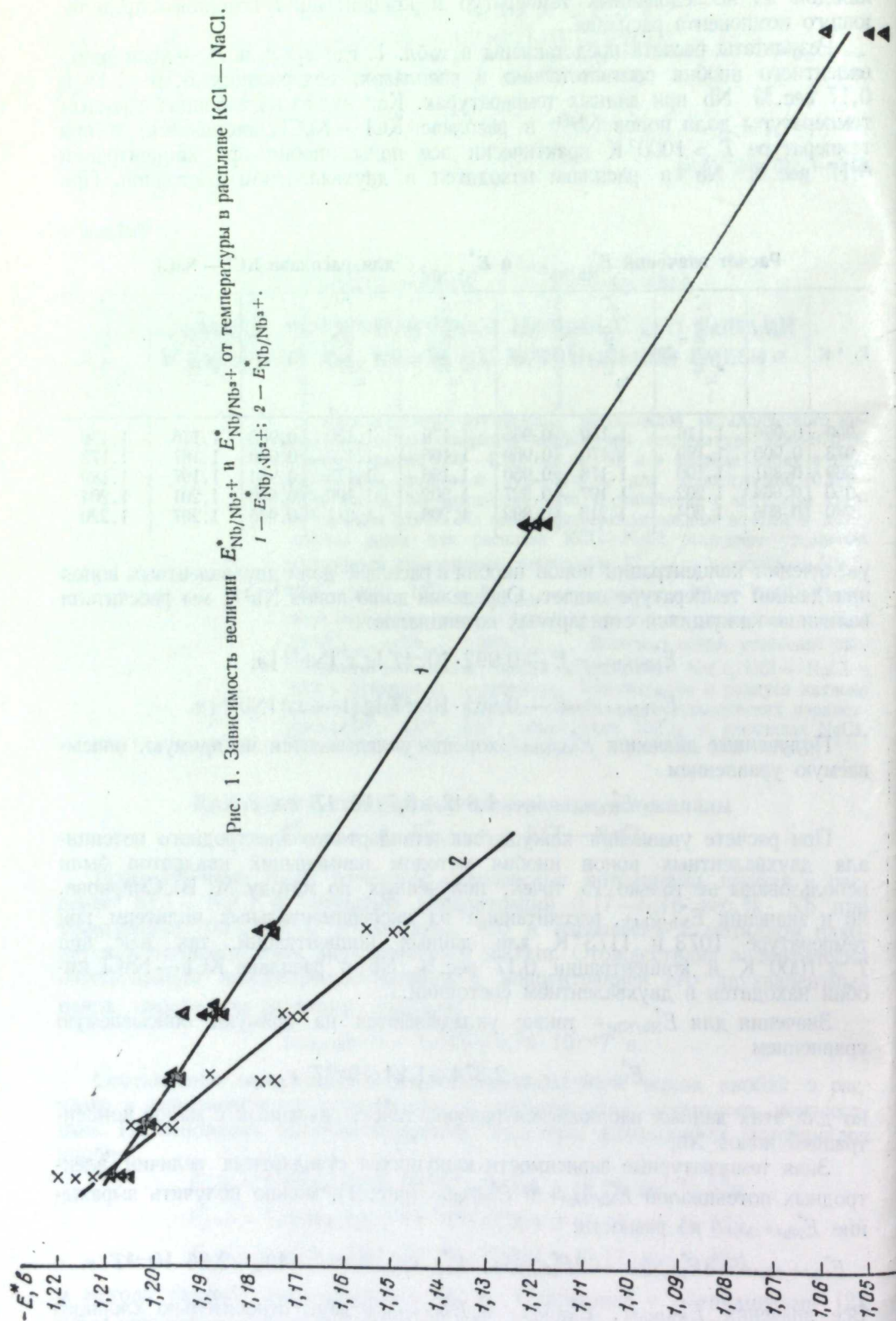
но для этих данных наблюдается разброс точек, связанный с малой концентрацией ионов Nb<sup>3+</sup>.

Зная температурные зависимости кажущихся стандартных величин электродных потенциалов  $E_{Nb/Nb^{2+}}^*$  и  $E_{Nb/Nb^{3+}}^*$  (рис. 1), можно получить выражение  $E_{Nb^{2+}/Nb^{3+}}^*$  по разности:

$$E_{Nb^{2+}/Nb^{3+}}^* = 3E_{Nb/Nb^{2+}}^* - 2E_{Nb/Nb^{3+}}^*, \quad E_{Nb^{2+}/Nb^{3+}}^* = -3,438 + 2,36 \cdot 10^{-4} T \text{ в.}$$

Все значения  $E_{Nb/Nb^{2+}}^*$ ,  $E_{Nb/Nb^{3+}}^*$  и  $E_{Nb^{2+}/Nb^{3+}}^*$  даны относительно хлорного электрода сравнения. Зная  $E_{Nb/Nb^{2+}}^*$  и  $E_{Nb/Nb^{3+}}^*$ , можно получить выраже-

Рис. 1. Зависимость величин  $E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{2+}}$  и  $E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{3+}}$  от температуры в расплаве KCl — NaCl.



ние температурной зависимости кажущейся константы равновесия для реакции:

$$\text{Nb}_{(\text{т})} + 2\text{Nb}_{(\text{распл})}^{3+} \rightleftharpoons 3\text{Nb}_{(\text{распл})}^{2+}$$

$$\ln K^* = \ln \frac{[\text{Nb}^{2+}]^3}{[\text{Nb}^{3+}]^2} = \frac{6F}{RT} (E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{2+}}^* - E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{3+}}^*)$$

Исходя из температурной зависимости  $E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{2+}}^*$  и  $E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{3+}}^*$ , находим:

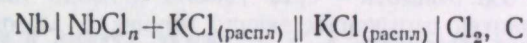
$$\lg K^* = 17,1 - \frac{16084}{T}$$

#### Равновесие ниобия с его ионами в расплавах NaCl и KCl

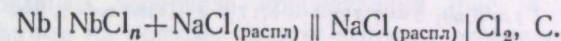
Продолжая цикл работ по ниобию, мы изучили равновесие металла с его ионами в расплавах NaCl и KCl. Эти исследования представляют интерес не только с точки зрения выяснения характера взаимодействия ионов ниобия с расплавом хлоридов щелочных металлов, но и дают важные характеристики при изучении катодных процессов осаждения ниобия в зависимости от катионного состава ванны и особенно при получении плотных осадков.

Изучение температурной и концентрационной зависимости равновесных потенциалов ниобия проводилось в расплавленном хлористом натрии, содержащем 0,09—4,85 вес. % Nb, в интервале температур 820—970°С и в расплавленном хлористом калии при температурах 770—970°С и концентрациях 0,08—7,92 вес. % Nb.

Опыты сводились к измерению э. д. с. ячеек:



и



Экспериментальное и методическое оформление работы такое же, как ранее [1]. Соли KCl и NaCl были использованы марки «х. ч.»

#### Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 2 и 3 графически представлены результаты измерения равновесных потенциалов ниобия в расплавленном хлориде натрия и калия. Как видно, э. д. с. между ниобиевым и хлорным электродами линейно убывает с ростом температуры, а экспериментальные точки для электролитов одного состава вполне удовлетворительно укладываются на прямых, для которых получены уравнения методом наименьших квадратов. Для расплавленного хлорида натрия эти прямые описываются уравнениями

$$\mathcal{E}_1 = 1,820 - 5,61 \cdot 10^{-4}T \pm 0,002 \text{ в (4,85 вес. \% Nb),}$$

$$\mathcal{E}_2 = 1,758 - 4,72 \cdot 10^{-4}T \pm 0,003 \text{ в (2,17 вес. \% Nb),}$$

$$\mathcal{E}_3 = 1,637 - 3,28 \cdot 10^{-4}T \pm 0,003 \text{ в (0,72 вес. \% Nb),}$$

$$\mathcal{E}_4 = 1,612 - 2,06 \cdot 10^{-4}T \pm 0,003 \text{ в (0,09 вес. \% Nb),}$$

а для хлорида калия

$$\mathcal{E}_1 = 1,942 - 6,16 \cdot 10^{-4}T \pm 0,003 \text{ в (7,92 вес. \% Nb),}$$

$$\mathcal{E}_2 = 1,907 - 5,00 \cdot 10^{-4}T \pm 0,003 \text{ в (1,08 вес. \% Nb),}$$

$$\mathcal{E}_3 = 1,803 - 3,25 \cdot 10^{-4}T \pm 0,003 \text{ в (0,15 вес. \% Nb),}$$

$$\mathcal{E}_4 = 1,799 - 2,93 \cdot 10^{-4}T \pm 0,003 \text{ в (0,08 вес. \% Nb).}$$

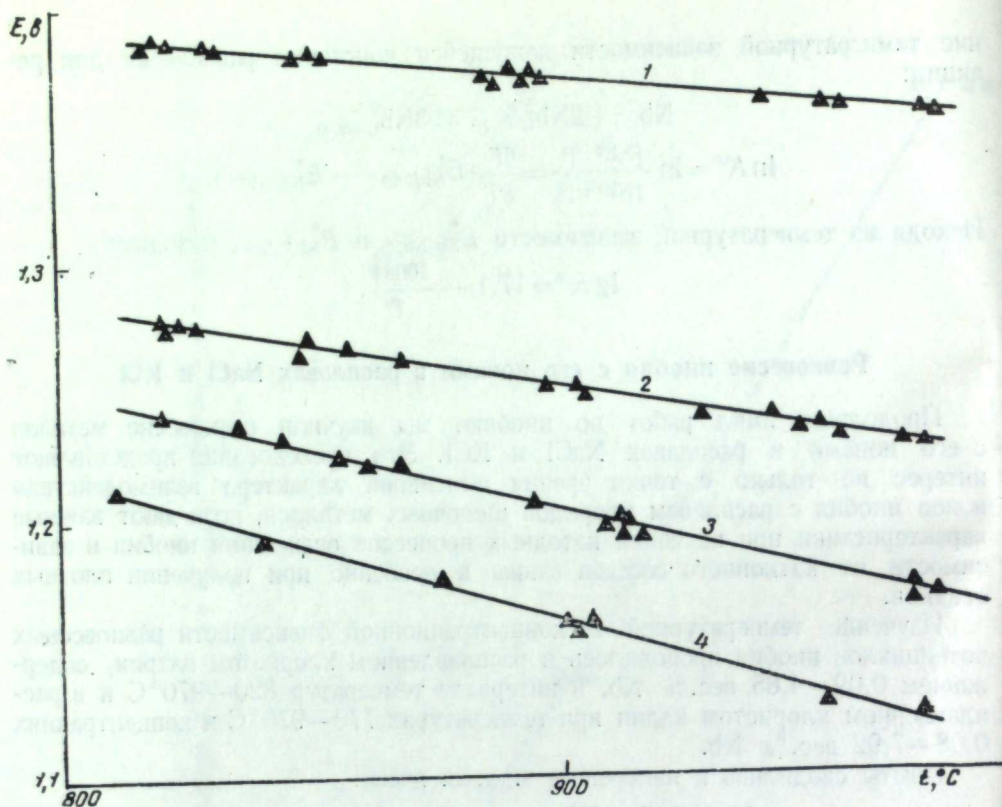


Рис. 2. Температурная зависимость э. д. с. между хлорным и ниобиевым электродами в расплаве NaCl.  
1 — 0,09; 2 — 0,72; 3 — 2,17 и 4 — 4,85 вес. % Nb.

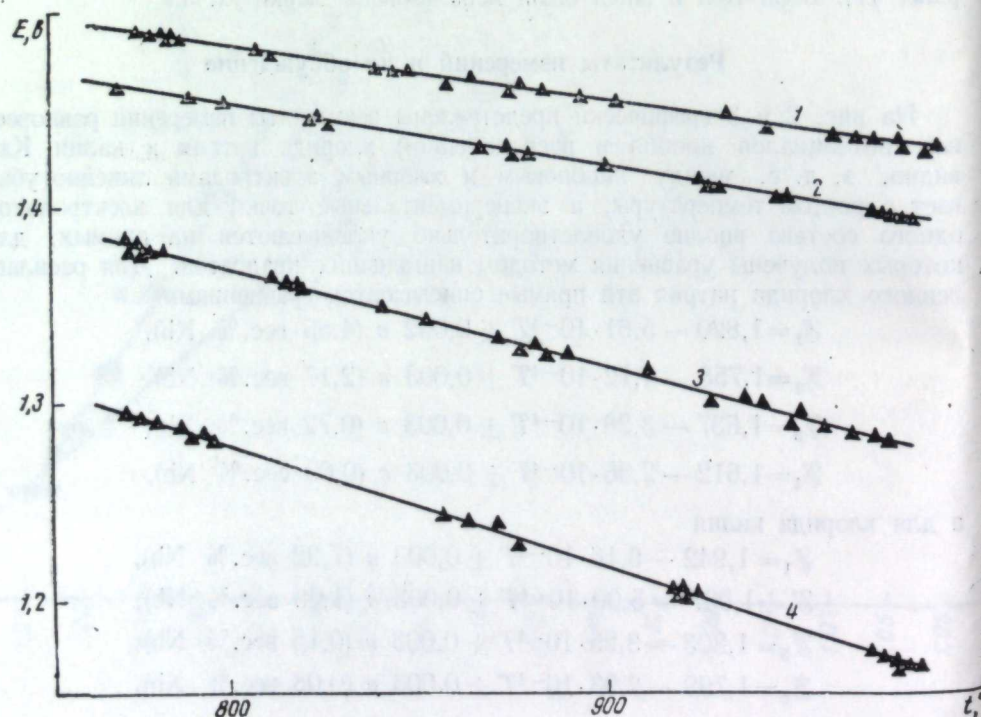


Рис. 3. Температурная зависимость э. д. с. между хлорным и ниобиевым электродами в расплаве KCl.  
1 — 0,08; 2 — 0,15; 3 — 1,08 и 4 — 7,92 вес. % Nb.

С учетом термо-э. д. с., возникающей между угольным и молибденовым токоподводами, уравнения для равновесного потенциала ниобия в расплавленном хлориде натрия приобретают соответственно следующий вид:

$$E_1 = -1,812 + 5,44 \cdot 10^{-4} T \pm 0,003 \text{ в,}$$

$$E_2 = -1,750 + 4,55 \cdot 10^{-4} T \pm 0,004 \text{ в,}$$

$$E_3 = -1,629 + 3,11 \cdot 10^{-4} T \pm 0,004 \text{ в,}$$

$$E_4 = -1,604 + 1,89 \cdot 10^{-4} T \pm 0,004 \text{ в,}$$

а в расплавленном хлориде калия

$$E_1 = -1,934 + 5,99 \cdot 10^{-4} T \pm 0,004 \text{ в,}$$

$$E_2 = -1,899 + 4,83 \cdot 10^{-4} T \pm 0,004 \text{ в,}$$

$$E_3 = -1,795 + 3,08 \cdot 10^{-4} T \pm 0,004 \text{ в,}$$

$$E_4 = -1,791 + 2,76 \cdot 10^{-4} T \pm 0,004 \text{ в.}$$

На основании полученных эмпирических зависимостей равновесных потенциалов ниобия нами построены изотермы этих потенциалов в расплавленных хлоридах калия и натрия, для чего были рассчитаны ионно-долевые концентрации ниобия в расплаве по формуле

$$[\text{Nb}] = \frac{\frac{m}{92,9}}{\frac{m}{92,9} + \frac{100-m}{M}},$$

где  $m$  — содержание ниобия, вес.%; 92,9 — атомный вес ниобия;  $M$  — молекулярный вес среды, в данном случае хлористого натрия или калия.

Полученные зависимости равновесных потенциалов ниобия от его ионной доли в исследованном интервале концентраций (рис. 4 и 5) достаточно хорошо укладываются на прямые, наклон которых определяется выражением  $\frac{2,3RT}{2F}$ . Таким образом, в расплавленных хлоридах натрия и калия в исследованном температурном и концентрационном интервалах при равновесии ионы ниобия находятся в двухвалентном состоянии. Что касается концентрации ионов  $\text{Nb}^{3+}$  в этих расплавах, то она в данных условиях весьма незначительна и ее не представляется возможным оценить расчетным методом, как это было сделано для расплава  $\text{KCl} - \text{NaCl}$ .

Поэтому кажущаяся стандартная величина — электродного потенциала ниобия относительно его двухвалентных ионов может быть определена из выражения:

$$E = E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Nb}^{2+}].$$

Отождествив концентрацию ниобия в расплаве хлорида натрия и хлорида калия с концентрацией его двухвалентных ионов, мы рассчитали величины  $E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{2+}}^{\circ}$  и получили соответствующие выражения:

$$\text{в расплаве NaCl} \quad E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{2+}}^{\circ} = -1,653 + 5,59 \cdot 10^{-4} T \text{ в,}$$

$$\text{в расплаве KCl} \quad E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{2+}}^{\circ} = -1,849 + 6,43 \cdot 10^{-4} T \text{ в.}$$

На рис. 6 представлены зависимости  $E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{2+}}^{\circ}$  от температуры для расплавов NaCl, KCl и KCl — NaCl. Они достаточно хорошо согласуются между собой. С возрастанием радиуса катиона соли-растворителя прочность связи ионов ниобия с анионами хлора последовательно возрастает при переходе от NaCl к KCl — NaCl, а затем и к KCl. Особенно это наглядно видно на рис. 7, где представлена зависимость кажущегося стандартного

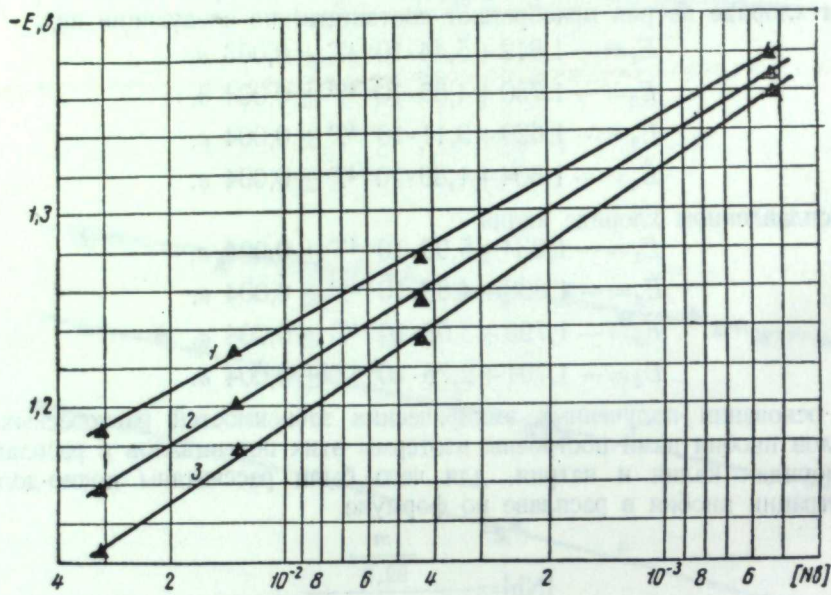


Рис. 4. Изотермы равновесного потенциала ниобия в расплавленном NaCl. 1 — 1123; 2 — 1173; 3 — 1223° К.

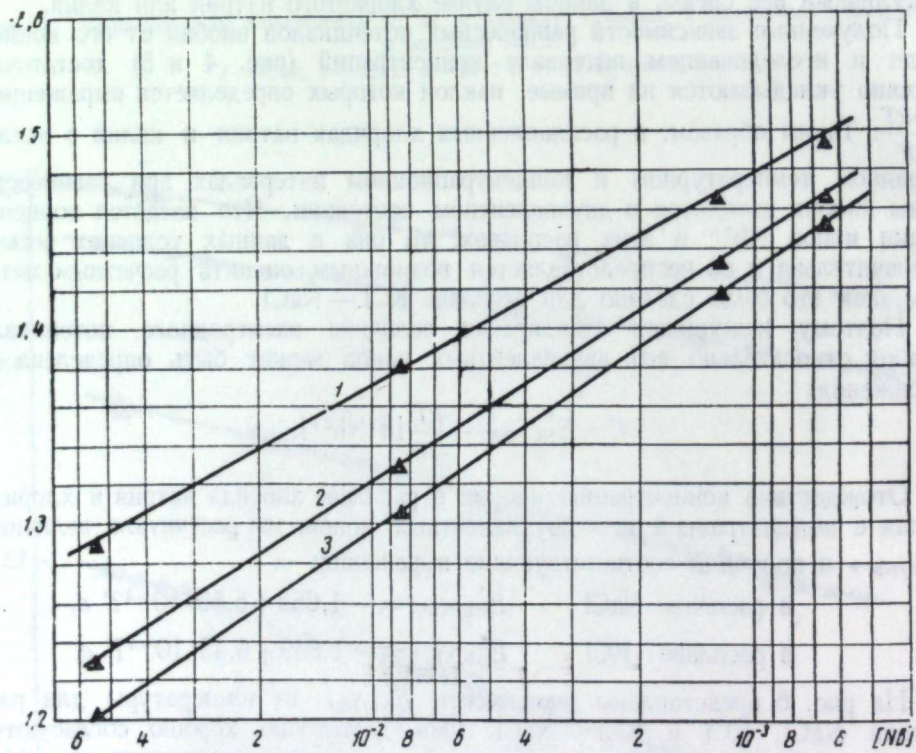


Рис. 5. Изотермы равновесного потенциала ниобия в расплаве KCl. 1 — 1073, 2 — 1173, 3 — 1223° К.

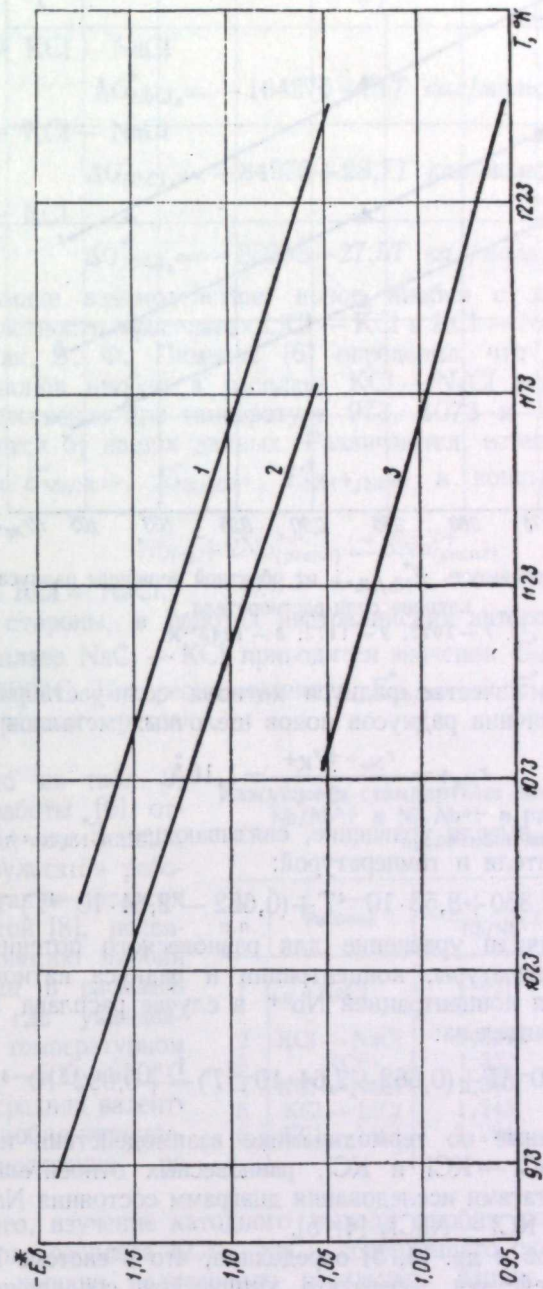


Рис. 6. Температурная зависимость величины  $E_{\text{Nb}^{3+}/\text{Nb}^{2+}}$  в расплавах хлоридов. 1 — KCl; 2 — NaCl-KCl; 3 — NaCl.

электродного потенциала  $E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{3+}}^{\circ}$  от обратной величины радиуса катиона соли-растворителя при разных температурах. Причем в случае эквимольной

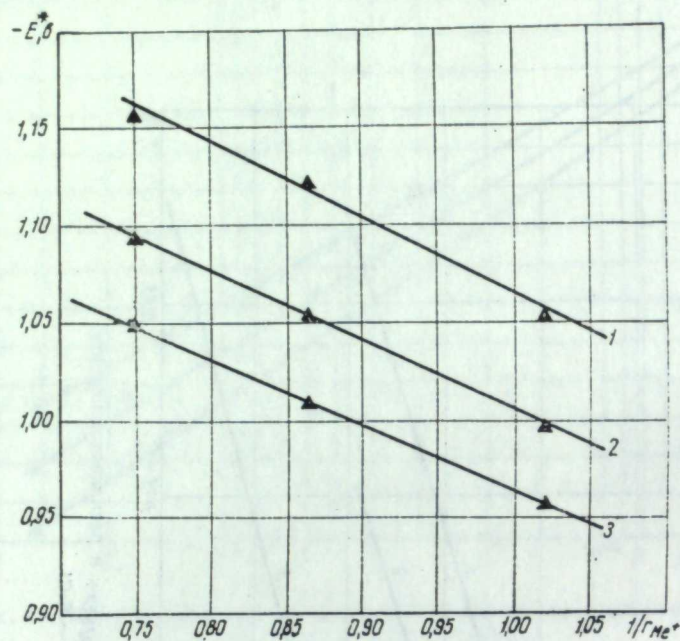


Рис. 7. Зависимость  $E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{3+}}^{\circ}$  от обратной величины радиуса катиона соли-растворителя.  
1 — 1073; 2 — 1173; 3 — 1243° К.

смеси KCl — NaCl в качестве радиуса катиона соли-растворителя берется средневзвешенная величина радиусов ионов щелочных металлов [3]

$$r_{\text{Me}^{+}} = \frac{r_{\text{Na}^{+}} + r_{\text{K}^{+}}}{2} = 1,16 \text{ \AA}.$$

Учитывая это, мы вывели уравнение, связывающее  $E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{3+}}^{\circ}$  с радиусом катиона соли-растворителя и температурой:

$$E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{3+}}^{\circ} = -2,360 + 8,53 \cdot 10^{-4} T + (0,662 - 2,64 \cdot 10^{-4} T) 1/r \text{ в},$$

и в заключение получили уравнение для равновесного потенциала ниобия в зависимости от температуры, концентрации и радиуса катиона соли-растворителя, пренебрегая концентрацией  $\text{Nb}^{3+}$  в случае расплава KCl — NaCl, где она весьма незначительна:

$$E = -2,360 + 8,53 \cdot 10^{-4} T + (0,662 + 2,64 \cdot 10^{-4} T) \frac{1}{r} + 0,992 \cdot 10^{-4} T \lg [\text{Nb}^{3+}].$$

Полученные нами данные по термодинамике взаимодействия ионов ниобия в расплавах NaCl, NaCl — KCl и KCl, равновесных относительно металла, согласуются с результатами исследования диаграмм состояния NaCl — NbCl<sub>2</sub>, NaCl — KCl — NbCl<sub>3</sub>, KCl — NbCl<sub>2</sub> [4, 5].

Так, В. В. Сафонов и др. [4, 5] определили, что в системе KCl — NbCl<sub>2</sub> компоненты, взаимодействуя, образуют химическое соединение K<sub>2</sub>NbCl<sub>4</sub>, которое плавится при температуре 695°С конгруэнтно. Иная картина в системе NaCl — NbCl<sub>2</sub>: в ней не обнаружено взаимодействия компонентов, ведущего к образованию химических соединений, а в системе KCl — NaCl — NbCl<sub>3</sub>, хотя и образуется соединение Na<sub>2</sub>NbCl<sub>5</sub>, но оно плавится инконгруэнтно.

Таким образом, зная величины  $E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{3+}}^{\circ}$ , можно оценить изменение энтальпии и энтропии для реакций образования NbCl<sub>2</sub> из элементов в расплавленных средах, сделав ряд допущений:

в расплаве NaCl

$$\Delta G_{\text{NbCl}_2}^{\circ} = 2F \left( E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{3+}}^{\circ} + 0,992 \cdot 10^{-4} \lg \frac{1}{3} \right) = -76256 + 23,6T \text{ кал/моль};$$

в расплаве KCl — NaCl

$$\Delta G_{\text{NbCl}_2}^{\circ} = -164276 + 81T \text{ кал/моль};$$

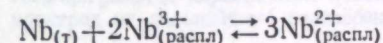
в расплаве KCl — NaCl

$$\Delta G_{\text{NbCl}_2}^{\circ} = -84975 + 28,7T \text{ кал/моль};$$

в расплаве KCl

$$\Delta G_{\text{NbCl}_2}^{\circ} = -85298 + 27,5T \text{ кал/моль}.$$

Термодинамике взаимодействия ионов ниобия с хлоридами щелочных металлов, в частности в расплавах LiCl — KCl и KCl — NaCl, посвящены работы [6—8]. Так, В. Ф. Пименов [6] определил, что средняя равновесная валентность ионов ниобия в расплаве KCl — NaCl составляет 2,35, 2,16 и 2,02 соответственно при температуре 973, 1073 и 1173°К, что существенно отличается от наших данных. Различаются, естественно, и рассчитанные величины  $E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{3+}}^{\circ}$ ,  $E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{2+}}^{\circ}$ ,  $E_{\text{Nb}^{2+}/\text{Nb}^{3+}}^{\circ}$  и константа равновесия реакции



для расплава KCl — NaCl.

С другой стороны, в работах австралийских авторов [7] по равновесию ниобия в расплаве NaCl — KCl приводятся значения  $E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{3+}}^{\circ}$  и  $E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{2+}}^{\circ}$  при температуре 500°С. Интересно сравнить  $E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{3+}}^{\circ}$  и  $E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{2+}}^{\circ}$  для этой температуры в разных средах (табл. 2).

Как видно из табл. 2, результаты работы [6] отличаются как от наших, так и от результатов работы [7]. Нет также согласия их и с работой [8], посвященной равновесию ниобия с его ионами в расплаве LiCl — KCl, где указывается, что в температурном интервале 500—650°С равновесная средняя валентность ионов ниобия от температуры существенно не меняется.

Кроме того, изучение катодного выхода ниобия по току при  $t=700^{\circ}\text{C}$  из равновесного расплава KCl — NaCl, содержащего около 6 вес.% ниобия по металлу, хорошо подтвердило результаты наших измерений равновесия [9]. Выход металла по току составлял 96—97% из расчета на двухвалентный ниобий и не зависел от начальной катодной плотности тока в интервале 0,1—0,5 а/см<sup>2</sup>. Исходя из рассмотренного можно сделать заключение, что результаты работы [6] в силу, вероятно, методических или экспериментальных погрешностей несколько завышены.

Таблица 2  
Кажущиеся стандартные электродные потенциалы Nb/Nb<sup>2+</sup> и Nb/Nb<sup>3+</sup> в расплавах хлоридов щелочных металлов

№ п.п.	Расплав	$-E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{2+}}^{\circ}$	$-E_{\text{Nb}/\text{Nb}^{3+}}^{\circ}$	Примечание
1	NaCl	1,221	—	Наши данные
2	KCl — NaCl	1,324	1,415	То же
3	KCl	1,352	—	»
4	KCl — NaCl	1,360	1,470	[6]
5	KCl — LiCl	1,245	1,355	[6]
6	KCl — LiCl	1,284	1,304	[7]

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Е. Ивановский, М. Т. Красильников. Физическая химия расплавленных солей. М., «Металлургия», 1965, стр. 280.
2. О. А. Рыжик, М. В. Смирнов. Изв. высш. учеб. завед., Цветная металлургия, 6, 103 (1963).
3. М. В. Смирнов, О. А. Рыжик. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 7, 30 (1965).
4. В. В. Сафонов, Б. Г. Коршунов, С. Н. Стебловская. Ж. неорг. хим., 11, вып. 9, 2143 (1966).
5. В. В. Сафонов, Б. Г. Коршунов, Т. Н. Зимина. Изв. высш. учеб. завед., Цветная металлургия, 2, 82 (1966).
6. В. Ф. Пименов. Автореф. дисс., 1969 (Ленингр. политехн. ин-т им. М. И. Калинина).
7. J. Brun, S. Junvaer, R. Tunold. Kgl, norske viol, selskabs forhandle, 37, № 19, 95 (1964).
8. Y. Saeki, T. Suzuki. J. Less-common metals, 9, № 5, 362 (1965).
9. Л. Е. Ивановский, М. Т. Красильников. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 7, 69 (1965).

## АКАДЕМИЯ НАУК СССР УРАЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

вып. 17

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ЭЛЕКТРОХИМИИ

1971

УДК 620.193.43

И. Н. ОЗЕРЯНАЯ, Т. И. МАНУХИНА, М. В. СМИРНОВ

### СТАЦИОНАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

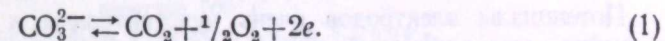
Изучена температурная зависимость стационарных потенциалов платины и палладия в расплавленной эвтектике карбонатов щелочных металлов с атмосферой углекислого газа над расплавом в интервале температур 600—800°С.

Показано, что при анодной поляризации платины и палладия в этих же условиях, наряду с некоторым растворением металлов, происходит адсорбция на его поверхности кислорода, выделившегося при разряде карбонатных анионов. Этот кислород пассивирует электрод от дальнейшего растворения.

В ряде работ [1—3] высказано предположение, что взаимодействие платины с карбонатными расплавами может быть обусловлено присутствием в них кислорода или воды. По данным авторов этих работ, благородные металлы (Pt, Au, Au—Pd) не вступают в электрохимическое взаимодействие с карбонатами в области температур 600—700°, значения их стационарных потенциалов близки между собой и характеризуют окислительно-восстановительный потенциал среды.

Согласно работам [4, 5], стационарный потенциал платины зависит от присутствующего в системе кислорода, который, адсорбируясь на поверхности металла, смещает его потенциал в положительную сторону.

При изучении анодной поляризации металлов в расплавленных карбонатах Дегобер и Блох [3] показали, что на аноде в основном идет реакция окисления карбонатных анионов:



Целью настоящей работы было изучение температурной зависимости стационарных потенциалов Pt и Pd в расплавленной эвтектике карбонатов щелочных металлов в интервале температур 600—800°С и исследование поведения платинового и палладиевого анодов в этих же условиях методом анодных потенциостатических кривых.

#### Стационарные потенциалы платины и палладия

В качестве образцов применяли платиновый и палладиевый стержни: диаметр 3 мм, глубина погруженной части 12 мм. Поверхность платины и палладия перед каждым опытом тщательно полировали и обезжиривали. Эвтектическую смесь карбонатов Li, Na и K ( $t_{пл}=397^\circ\text{C}$ ) готовили по ранее разработанной методике [6]. Электродом сравнения служил платиновый карбонатный электрод [7]. Э. д. с. ячейки измеряли высокоомным потенциометром с чувствительным гальванометром. За достоверные принимали те значе-

ния стационарных потенциалов, которые менялись в пределах  $\pm 2$  мв в течение 2 ч. Газовое пространство ячейки предварительно вакуумировали, а затем заполняли высушенным и очищенным от примесей углекислым газом. Платиновый и палладиевый электроды помещали в ячейку до создания в ней вакуума.

Стационарные потенциалы на исследуемых металлах устанавливались за 1,5—2 ч. На рис. 1 приведены температурные зависимости стационарных потенциалов.

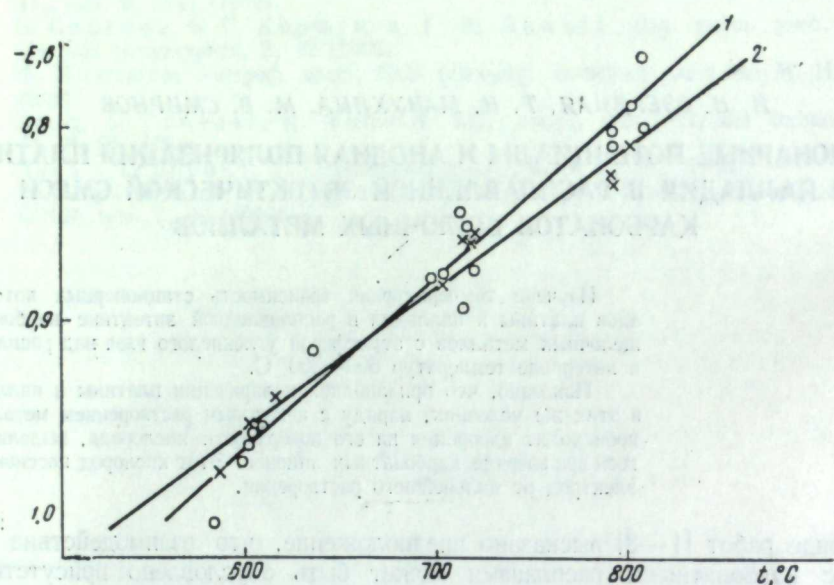


Рис. 1. Температурная зависимость стационарных потенциалов платины (1) и палладия (2) в расплавленной эвтектической смеси карбонатов лития, натрия и калия.

потенциалов платины и палладия в эвтектической смеси карбонатов щелочных металлов с атмосферой углекислого газа над расплавом. Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямых, рассчитанных методом наименьших квадратов и отвечающих уравнениям:

$$\text{для платины } E_{\text{ст}} = 1,711 + 8,59 \cdot 10^{-4} T \text{ в.} \quad (2)$$

$$\text{для палладия } E_{\text{ст}} = 1,565 + 7,00 \cdot 10^{-4} T \text{ в.} \quad (3)$$

Потенциалы электродов очень чувствительны к содержанию кислорода в ячейке, чем можно объяснить некоторый разброс в значениях от опыта к опыту. В то же время разница в потенциалах между двумя платиновыми электродами, погруженными в один расплав, во всех случаях не превышала 5 мв. Это указывает на то, что степень подготовки поверхности образцов перед опытом гораздо меньше влияет на величину стационарного потенциала, чем даже незначительные изменения содержания кислорода в газовой фазе.

Согласно работе [4], при неизменной концентрации ионов кислорода в расплаве потенциал платинового электрода определяется активностью адсорбированного на нем кислорода по уравнению

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{O адс}} \quad (4)$$

Полученные значения стационарных потенциалов платины позволяют сделать вывод, что активность адсорбированного на ней кислорода меньше, чем активность кислорода, адсорбированного на платиновом электроде срав-

нения, омываемом газовой смесью  $2\text{CO}_2 + \text{O}_2$ , примерно в  $10^{12}$ ,  $10^{9.1}$  и  $10^{7.4}$  раз для 600, 700 и 800°C соответственно.

С увеличением температуры стационарные потенциалы исследуемых металлов смещались в электроположительную сторону, что хорошо согласуется с уравнением (4).

По данным Джанса и Конте [2], стационарный потенциал платины с повышением температуры смещался в сторону отрицательных значений. Такая зависимость возможна лишь в том случае, если в ячейке присутствует кислород и поверхность платинового электрода покрывается слоем продукта, близкого к кислородсодержащей фазе.

#### Анодная поляризация платинового и палладиевого электродов

Чтобы более глубоко изучить взаимодействие Pt и Pd с расплавленными карбонатами щелочных металлов, были сняты анодные потенциостатические кривые на этих металлах для температур 600, 700 и 800°C с атмосферой

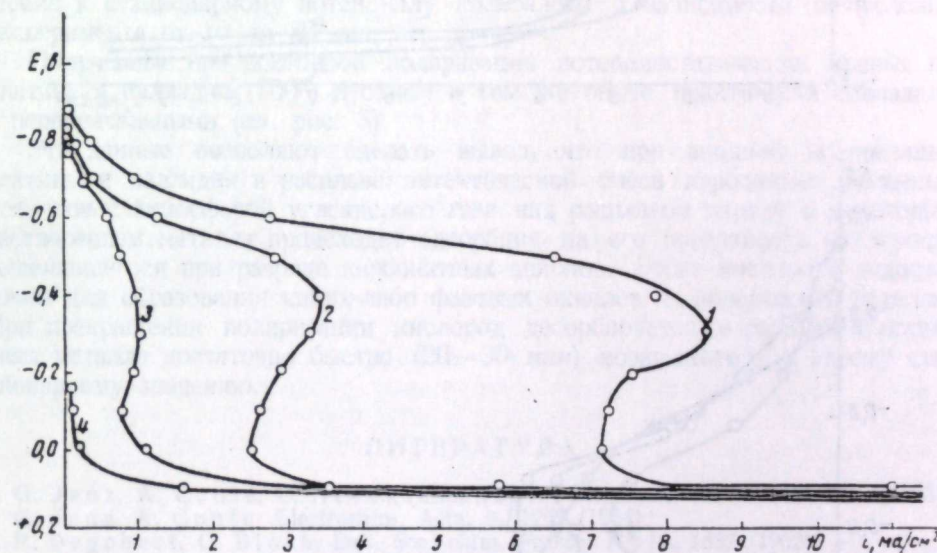


Рис. 2. Зависимость токов пассивации на платине от чистоты условий опыта. Температура 700°C.

—  $E_{\text{стат}}$ : 1 — 0,89; 2 — 0,84; 3 — 0,78; 4 — 0,16 в.

углекислого газа над расплавом. Поляризацию платинового и палладиевого электродов начинали после установления на них стационарных потенциалов. Изменение потенциалов вели через 100 мв. Вспомогательным электродом служила проволока из исследуемого металла.

На рис. 2 и 3 приведены анодные потенциостатические кривые для Pt и Pd с временем поляризации электрода 10 мин. Их можно разделить на три участка. Для потенциалов начиная от стационарного до  $-(0,5 \div 0,4)$  в для Pt и  $-(0,5 \div 0,3)$  в для Pd характерны совместные процессы анодного растворения металла и разложения карбонатного аниона:  $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2$ . Выделяющийся при этом кислород адсорбируется поверхностью благородного металла и предохраняет электрод от дальнейшего растворения, т. е. пассивирует его. Исключение составляет анодная поляризация палладия при 800°C. В этом случае на потенциостатической кривой отсутствует пассивный участок. По окончании опыта поверхность палладия была значительно рас-



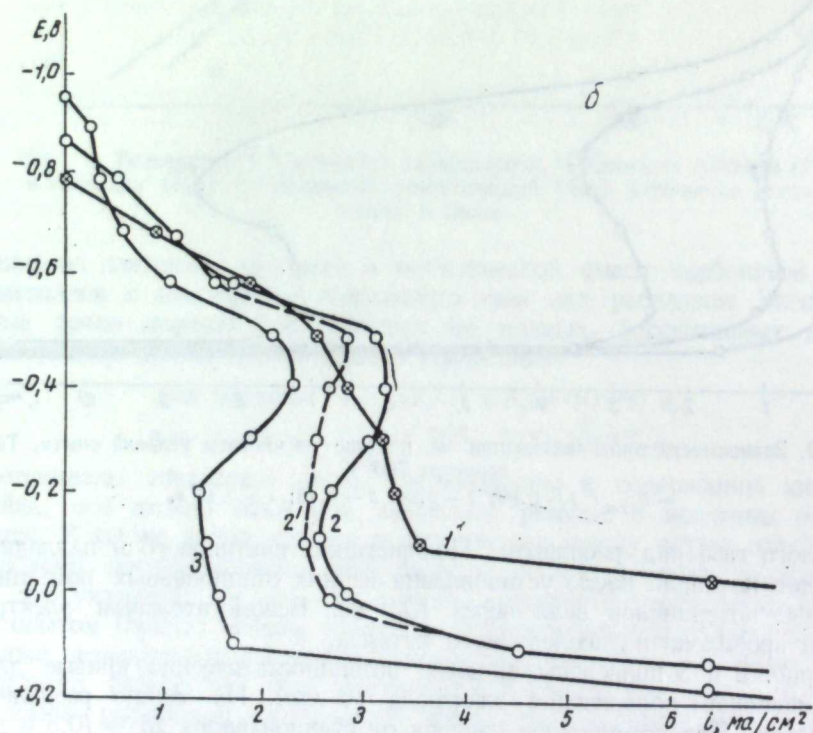
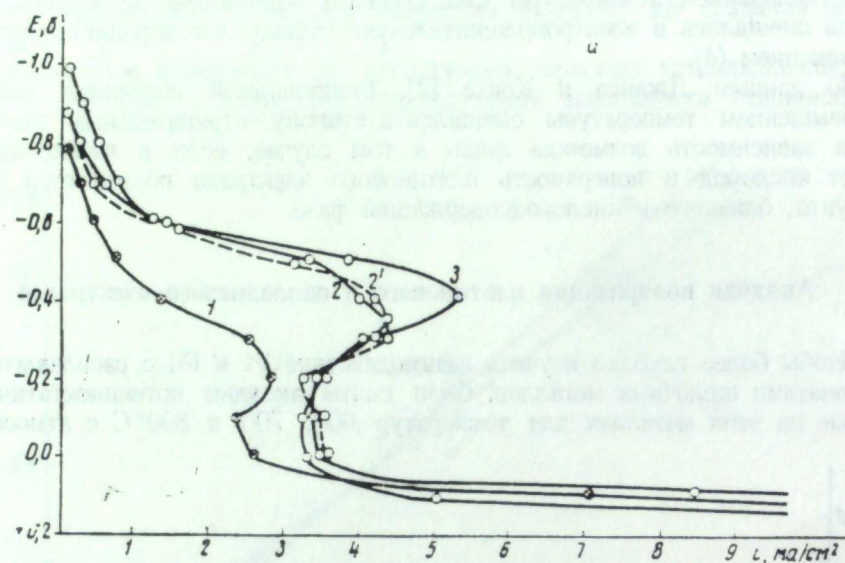


Рис. 3. Потенциостатические анодные поляризационные кривые в расплавленной эвтектической смеси карбонатов щелочных металлов с атмосферой углекислого газа над расплавом.

а — платина, б — палладий;  
1 — 800, 2, 2' — 700 (2' — повторная поляризация), 3 — 600°С.

травлена, тогда как при 600 и 700°С она, как и поверхность платины при 600—800°С, после анодной поляризации не изменялась. Далее следует участок пассивации. Потенциалы полной пассивации равны для Pt — 0,2 в (600 и 700°С) и —0,1 в (800°) и для Pd — 0,2 в (600 и 700°). Третий участок, соответствующий выделению анодных газов  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$  на запассиванном аноде, начинается при потенциале  $\pm 0,1$  в. В случае анодной поляризации палладия при 800°, когда нет пассивации металла, выделение анодных газов происходит без перенапряжения, при нулевом потенциале.

Токи пассивации и ход анодных потенциостатических кривых, так же как и величины стационарных потенциалов исследуемых металлов, в значительной степени зависят от количества присутствующего в ячейке кислорода. Чем меньше в системе кислорода, тем отрицательнее стационарный потенциал металла, тем выше токи пассивации (см. рис. 2) для одной и той же температуры. Когда содержание кислорода в ячейке становится значительным (опыт проведен без предварительной откачки воздуха из ячейки), на анодной потенциостатической кривой имеется только участок разряда ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Во всех случаях после снятия поляризации потенциалы исследуемых металлов возвращались к своему первоначальному значению. Время возвращения к стационарному потенциалу колебалось в зависимости от условий эксперимента от 10 до 30 мин.

Полученные при повторной поляризации потенциостатические кривые на платине и палладии (700°) в одном и том же опыте практически совпадали с первоначальными (см. рис. 3).

Эти данные позволяют сделать вывод, что при анодной поляризации сплавы платины и палладия в расплаве эвтектической смеси карбонатов щелочных металлов с атмосферой углекислого газа над расплавом наряду с некоторым растворением металла происходит адсорбция на его поверхности кислорода, выделившегося при разряде карбонатных анионов. Этого кислорода недостаточно для образования каких-либо фазовых окислов на поверхности металла. При прекращении поляризации кислород десорбируется в расплав и потенциал металла достаточно быстро (20—30 мин) возвращается к своему стационарному значению.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Janz, A. Conte, E. Nevenschwander. Corrosion, 19, № 8, 292, (1963).
2. G. Janz, A. Conte. Electrochim. Acta, 9, 1269 (1964).
3. P. Degobert, O. Bloch. Bull. Soc. chim. France, № 10, 1887 (1962).
4. Л. А. Циовкина, М. В. Смирнов, В. А. Олейникова. Электрохимия, 1, вып. 10, 1218 (1965).
5. Г. Г. Архипов, А. М. Трунов, Г. К. Степанов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 4, 41 (1963).
6. И. Н. Озеряная, С. Д. Финкельштейн, Т. И. Манухина, О. П. Пенягина, М. В. Смирнов. Защита металлов, 3, № 5, 581 (1967).
7. И. Н. Озеряная, Н. А. Красильникова, М. В. Смирнов, В. Н. Данилин. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 7, 91 (1965).

УДК 541.135.6—143

Л. Е. ИВАНОВСКИЙ, В. П. БАТУХТИН

### АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ВАНАДИЯ В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНОМ И ФТОРИДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Изучена анодная поляризация ванадия в галогенидных расплавах при 700, 800 и 900°С и плотностях тока до 5—8 а/см<sup>2</sup>. Показано, что при высоких плотностях тока наблюдается значительная поляризация (до 1 в), которая объясняется образованием на аноде соединений высокой валентности и изменением толщины диффузионного слоя.

При изучении анодной поляризации ванадия в хлоридных [1] и бромидных [2] расплавах наблюдали интересный факт: при температуре 660—700° и плотности тока выше 2—5 а/см<sup>2</sup> потенциал анода становился почти на 0,8 в положительнее его начальной величины. Одни авторы [1] связывают это явление с растворением молибденового токоподвода, другие [2] — с появлением при высоких анодных плотностях тока ионов ванадия высшей валентности.

Интересно было проследить поведение ванадия при его анодном растворении в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах, особенно с точки зрения влияния на анодный процесс анионного состава ванны. Полученные результаты могут представить интерес и для разработки способа рафинирования ванадия в этих расплавах.

#### Постановка опытов

При изучении поляризации и анодного выхода ванадия по току в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах пользовались ячейкой, изображенной на рис. 1. Чтобы избежать взаимодействия стенок электролизера с исследуемым расплавом, последний помещали в графитовый стакан, стенки которого служили диафрагмой.

Опытами установлено, что графит марки АРВ при толщине 1—3 мм после его пропитки солями может работать как пористая диафрагма при нагрузке не более 0,05 а на 1 см<sup>2</sup> поверхности. Исходя из этого мы и согласовывали размеры графитового тигля с необходимой для опытов силой тока.

Катодное пространство заполняли хлоридным расплавом (KCl — NaCl), а выделяющийся во время электролиза щелочной металл реагировал с кварцевым порошком, заполняющим трубку, в которой находился катод.

При исследованиях во фторидном расплаве его состав был следующий, мол. %: LiF — 46,5; KF — 42,0; NaF — 11,5. Хлоридно-фторидный расплав содержал эвтектическую смесь NaCl — KCl и необходимое количество NaF. Все опыты проводили под атмосферой аргона. При изучении анодного вы-

хода по току количество пропущенного электричества во всех опытах было примерно одинаковым. Его определяли по медному кулонометру. Кроме того, убыль в весе анода контролировали анализом электролита на ванадий.

Поляризацию ванадиевого анода относительно ванадиевого электрода, помещенного в алундовой пробирке, в изучаемом расплаве измеряли шлейфным осциллографом в момент выключения поляризующего тока. Время поляризации перед каждым замером составляло 6 сек. Изучение поляризации начинали после того, как э.д.с. между двумя ванадиевыми электродами становилась не более 1—2 мв. Колебание температуры в ячейке не превышало ±5°С. Следует отметить, что при изучении поляризации и выхода по току при высоких плотностях исключалась возможность растворения токоподвода.

#### Результаты опытов

На рис. 2 приведены анодные поляризационные кривые, снятые в различных расплавах в интервале плотностей тока 10<sup>-3</sup>—7 а/см<sup>2</sup> при 700, 800, 900°С. Для бромидного расплава результаты пересчитаны из работы [2]. Во всех случаях при низких плотностях тока потенциал анода оставался практически постоянным. Считая, что поляризация анода определяется суммарным током, который складывается из тока коррозии и поляризующего, изменение потенциала анода можно записать уравнением:

$$\varphi = \text{const} + b \lg(i_k + i),$$

где  $i_k$  — плотность тока коррозии,  $i$  — плотность поляризующего тока.

Следовательно, пока  $i < i_k$ , потенциал анода не будет значительно отличаться от стационарного значения.

С повышением плотности тока, когда  $i$  становится больше  $i_k$ , потенциал анода начинает заметно меняться и для бромидного и хлоридного расплавов в интервале плотностей тока 10<sup>-2</sup>—1 а/см<sup>2</sup> описывается линейным уравнением

$$\varphi = \text{const} + b \lg i$$

с наклоном, близким к значению  $\frac{RT}{2F}$  в уравнении электродного потенциала.

В хлоридно-фторидных и фторидных расплавах начиная с плотности тока 0,1—0,2 а/см<sup>2</sup> наблюдается более значительная поляризация, чем в остальных расплавах. Дальнейшее повышение плотности тока приводит к величине поляризации 0,8—1,0 в, после чего потенциал анода практически перестает меняться. Такой же характер поляризации наблюдается и при 800°С для всех расплавов, кроме бромидного, но величина ее при высоких плотностях тока несколько меньше, около 0,4—0,6 в. При 900°С нет таких резких изменений потенциала анода, как при 700 и 800°С.

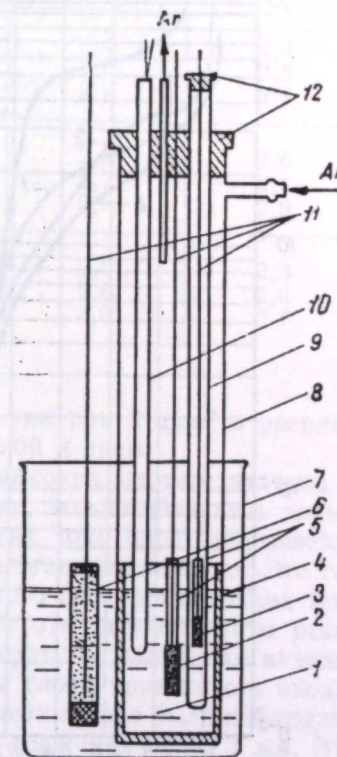


Рис. 1. Электролитическая ячейка для изучения анодной поляризации и анодного растворения ванадия.

1 — электролит; 2 — ванадиевый анод; 3 — ванадиевый электрод сравнения; 4 — графитовый стакан; 5 — алундовая защита токоподводов; 6 — трубка с кварцевым порошком; 7 — фарфоровый стакан; 8 — кварцевая пробирка; 9 — алундовая пробирка; 10 — термопара; 11 — молибденовые токоподводы; 12 — резиновые пробки.

Значительная поляризация при 700 и 800° С и высоких плотностях тока едва ли может быть объяснена только изменением концентрации ионов ванадия в приэлектродном слое. Чтобы иметь дополнительные сведения о протекающих на аноде процессах, был изучен выход по току ванадия при

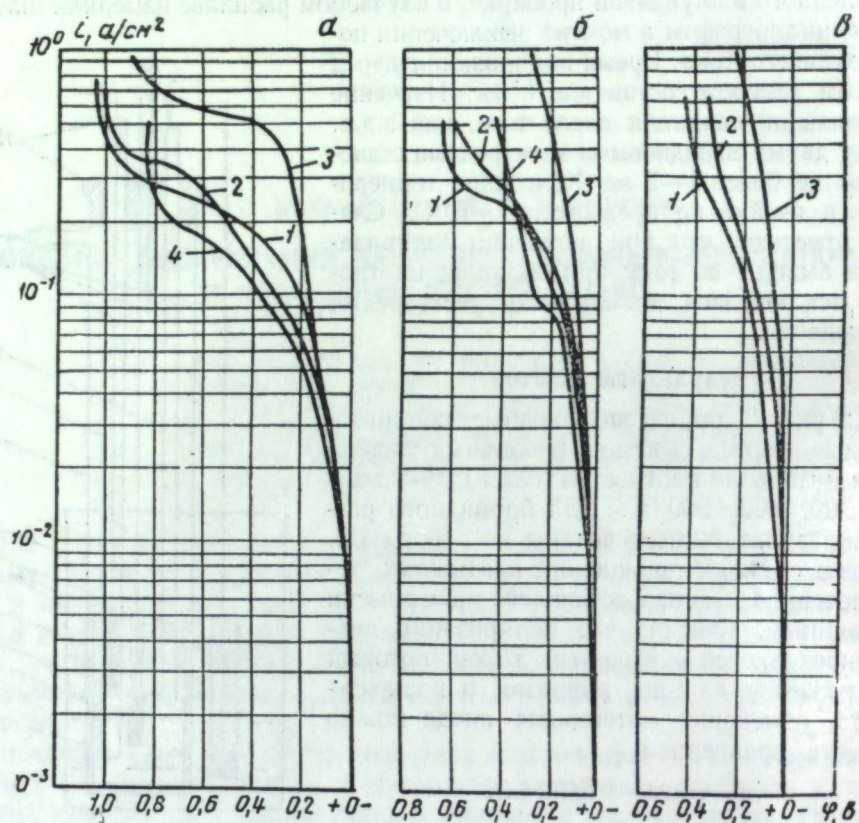


Рис. 2. Поляризационные кривые в галогенидных расплавах.  
1 — NaCl — KCl; 2 — NaCl — KCl — 10 вес. % F; 3 — NaBr — KBr; 4 — 42 мол. % KF + 46,5 мол. % LiF + 11,5 мол. % NaF.  
а — 700, б — 800, в — 900° С.

его анодном растворении в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах. Результаты приведены в таблице.

Как видно, в интервале изученных плотностей тока в расплаве, содержащем ионы фтора, растворение ванадия сопровождается образованием его ионов со средней валентностью значительно выше двух, и только при 900° С и малых плотностях тока — более низкой, что является, по-видимому, результатом коррозии. В хлоридно-фторидных расплавах, содержащих 5 вес. % F, при плотности тока 0,1—1 а/см<sup>2</sup> средняя валентность увеличилась от 2 до 2,3.

В хлоридно-фторидном расплаве, содержащем 10 вес. % F, отмечено растворение ванадия при 700° С и плотности тока 5 а/см<sup>2</sup>. В этом случае средняя валентность повысилась до 3,8, а на аноде визуально можно было наблюдать образование газовых пузырьков.

Опыты по изучению анодного выхода по току показали, что в отличие от бромидных и хлоридных электролитов, где растворение ванадия до плотности тока 1—2 а/см<sup>2</sup> идет с образованием только двухвалентных ионов,

Анодный выход по току в хлоридно-фторидном и фторидном расплавах

t, °С	i <sub>a</sub> , а/см <sup>2</sup>	Перешло ванадия в расплав, г/а·ч		Кажущаяся средняя валентность ионов ванадия, перешедших в расплав	
		во фторидном расплаве	в хлоридном расплаве с 10 вес. % F	во фторидном расплаве	в хлоридном расплаве с 10 вес. % F
700	0,1	0,794	0,794	2,4	2,4
	0,5	0,745	0,745	2,6	2,6
	1,0	0,680	0,680	2,8	2,8
800	0,1	0,745	0,745	2,6	2,6
	0,5	0,696	0,696	2,7	2,7
	1,0	0,652	0,652	2,9	2,9
900	0,1	0,836	0,836	2,3	2,3
	0,5	0,735	0,735	2,6	2,6
	1,0	0,642	0,699	3,0	2,7

в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах уже при 2 а/см<sup>2</sup> в расплав переходят ионы ванадия с валентностью, близкой к трем.

Поляризацию ванадия в галогенидах при высоких плотностях тока и относительно низких температурах, по-видимому, можно объяснить двумя причинами. Во-первых, при высоких плотностях тока анод покрывается солевой коркой, состоящей из почти чистых галогенидов ванадия. Это говорит о том, что при больших скоростях анодного процесса и низких температурах диффузионные процессы не успевают отводить продукты реакции от электрода. В результате высокой температуры плавления низших галогенидов ванадия, они покрывают заметным слоем поверхность анода. Иногда после растворения во фторидных расплавах можно было наблюдать на аноде солевой осадок светло-зеленого цвета толщиной более 1 мм. Это позволяет связать резкое изменение потенциала с изменением толщины диффузионного слоя, как это рассматривается в ряде работ [3, 4].

С другой стороны, при образовании в прианодном слое расплава или твердой фазы с высокой концентрацией по ванадию, равновесие должно сдвигаться в сторону образования заметного количества ванадия высшей валентности (трех-четырёхвалентного для хлоридов и бромидов, и четырех-пятивалентного для фторидных расплавов).

Галогениды высших валентностей, как известно, — соединения с низкой температурой кипения, и их устойчивость понижается от фторидов к бромидам [5—7]. Поэтому при повышении температуры не только ускоряются диффузионные процессы, но исключается образование твердой фазы на поверхности анода и сдвигается равновесие в сторону образования низших валентных форм ванадия, что мы и наблюдали на поляризационных кривых.

Благодаря высокой упругости паров галогенидов высшей валентности возле анода можно наблюдать образование газовых пузырьков. В результате часть ванадия возгоняется в газовую фазу, что, в свою очередь, сдвигает равновесие в прианодном слое в сторону образования ионов высшей валентности, а следовательно, потенциал электрода — в сторону более положительных значений.

С аналогичными явлениями мы встречались при изучении анодного растворения тантала [8], где в результате образования пентахлорида при низких температурах наблюдалась значительная поляризация анода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. О. Тюмебаев, В. В. Волейник. Труды Ин-та металлургии и обогащения АН Казахской ССР, 22, 52 (1967).
2. Л. Е. Ивановский, В. А. Кстелевский. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков, ч. 1. Киев, «Наукова думка», 1969, стр. 169.
3. М. В. Смирнов, Н. Я. Чукреев. Ж. физ. хим., 32, 2165 (1952).
4. М. В. Смирнов, Л. А. Циовкина. Изв. Сиб. отд. АН СССР, 9, 17 (1958).
5. У. Ростокер. Металлургия ванадия. М., Изд-во иностр. лит., 1959.
6. С. А. Шукарев, И. В. Васильков, М. А. Оронсин, Н. А. Субботин. Вестн. Ленингр. гос. ун-та, сер. физ. и хим., вып. 3, 125 (1961).
7. Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Г. Броуэра. М., Изд-во иностр. лит., 1956.
8. Л. Е. Ивановский, В. Н. Диев. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 15, 36 (1970).

О. П. ПЕНЯГИНА, И. Н. ОЗЕРЯНАЯ, М. В. СМИРНОВ, Б. С. ШИБАНОВ

### АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ НИКЕЛЯ В КАРБОНАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Изучена анодная поляризация никеля в расплавленной тройной эвтектической смеси карбонатов щелочных металлов при 600—800°.

Методом кривых заряжения, гальваностатических и потенциостатических кривых показано, что в расплаве карбонатов щелочных металлов в условиях отсутствия термической диссоциации токи саморастворения никеля малы:  $10^{-5}$  а/см<sup>2</sup> при 600 и 700° и  $10^{-4}$  а/см<sup>2</sup> при 800°. При более высоких плотностях тока переход никеля в расплав сопровождается образованием труднорастворимой в расплаве пленки из закиси никеля (600°) или твердого раствора Li<sub>2</sub>O·NiO (800°), которые тормозят процесс анодного растворения металла. Выше  $3 \cdot 10^{-3}$  (800°) и  $1 \cdot 10^{-1}$  а/см<sup>2</sup> (600°) на аноде начинается электрохимический разряд карбонатных анионов  $\text{CO}_3^{2-} - 2e \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_{(\text{адс})}$  с внедрением кислорода в оксидную пленку. Потенциал электрода при этом резко смещается в сторону положительных значений и далее практически перестает меняться, когда на электроде начинается выделение анодных газов CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. Перенапряжение выделения кислорода на запассивированном никеле составляет 0,2—0,3 в (600°) и 0,15—0,2 в (800°).

Установлено, что плотная пленка Li<sub>2</sub>O·NiO (800°) сильнее пассивирует металл, чем рыхлая закись никеля (600°), которая незначительно тормозит окисление никеля. Ток полной пассивации 2 (800°) и 45 а/см<sup>2</sup> (600°).

При потенциостатическом исследовании коррозионной стойкости ряда металлов отмечено [1], что в большинстве случаев анодное окисление их (в том числе и никеля) в расплавленных карбонатах при 600°С не сопровождается пассивацией, которая наблюдается в водных растворах. По данным Джанза и Конте [2], никель в этих условиях пассивируется, но пассивация не является полной. С целью уточнения известных сведений и изучения поведения этого металла при более высоких температурах нами исследовано его анодное поведение: сняты анодные гальвано- и потенциостатические поляризационные кривые.

Эвтектическую смесь карбонатов лития, натрия и калия ( $t_{\text{пл}} = 397^\circ\text{C}$  [3]) готовили из солей марки «х. ч.» Над расплавом поддерживали атмосферу очищенного от влаги кислорода и углекислого газа. Конструкция ячейки описана ранее [4]. Измерения проводили относительно платинового карбонатного электрода сравнения [5]. В качестве вспомогательного электрода служила пластинка из сплава Au—Pd (20%) с токоподводом из того же металла. Никелевые электроды для всех испытаний до блеска полиро-

вали механически, а в некоторых случаях — дополнительно электрохимически [6].

### Гальваностатические исследования

Никелевые электроды были изготовлены в виде цилиндров высотой 15 и диаметром 10 мм из переплавленного под вакуумом электролитического никеля марки Н—О. Нихромовый токоподвод защищали от соприкосновения с электролитом алундовой трубкой. Гальваностатические измерения проводили с помощью обычной поляризационной схемы, последовательно повышая и поддерживая постоянной необходимую силу тока поляризации. Установившиеся значения потенциала никелевого анода измеряли высокоомным потенциометром, омическую составляющую — электронным осциллографом С1—196 в момент выключения поляризующего тока. Анодную поляризацию никеля исследовали при 600, 700 и 800°С в интервале значений поляризующего тока от  $10^{-6}$  до  $1 \text{ а/см}^2$ . На рис. 1 представлены результаты этих опытов. Из них видно, что токи саморастворения никеля составляют  $1 \cdot 10^{-5}$  при 600,  $3 \cdot 10^{-5}$  при 700 и  $1 \cdot 10^{-4} \text{ а/см}^2$  при 800°С. Это совпадает с данными по коррозии никеля, полученными прямым определением скорости растворения металла по убыли веса образца и данными химического анализа расплава.

$t, ^\circ\text{C}$	Скорость коррозии, $\text{г/см}^2 \cdot \text{ч}$	
	вычисленная из поляризационных кривых	по прямому определению [7]
600 . . . . .	0,11	0,14
700 . . . . .	0,33	0,35
800 . . . . .	1,10	0,60

При более высоких плотностях тока до  $3 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ а/см}^2$  ход поляризационных кривых обусловлен ионизацией металла и выпадением твердой фазы. При взаимодействии ионов никеля с расплавом образуется закись никеля или твердый раствор  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{NiO}$  [4]. Вследствие ограниченной растворимости этих соединений в карбонатном расплаве поверхность никелевого анода покрывается пленкой, которая тормозит процесс анодного растворения. При плотностях тока выше  $1 \cdot 10^{-1}$  (600°С) и  $3 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$  (800°С) на аноде начинается электрохимический разряд карбонатных анионов  $\text{CO}_3^{2-} - 2e \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_{(\text{адс})}$  с внедрением кислорода в оксидную пленку. Потенциал электрода при этом резко смещается в сторону положительных значений и далее практически перестает меняться, когда на электродах начинается выделение анодных газов  $2\text{CO}_2 + \text{O}_2$ . Сдвиг потенциала особенно заметен для 800°С и наступает при меньшей плотности тока. Перенапряжение выделения кислорода на никеле составляет 0,2—0,3 (600°С) и 0,15—0,20 в (800°С).

Характерно, что при 600°С, когда пассивация электрода менее резко выражена, образуется рыхлая плохо сцепленная с подкладкой оксидная пленка зеленого цвета, анализ которой показал, что это закись никеля. При 800°С, когда пассивация значительна, на поверхности электрода образуется плотная тонкая (2 мк) пленка черного цвета, хорошо сцепленная с металлом. Рентгеноструктурный анализ показал, что она представляет собой твердый раствор  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{NiO}$ . Пленка обладает более плотной структурой по сравнению с NiO и лучше защищает металл от контакта с расплавом, в результате чего переход его в расплав уменьшается, несмотря на более высокую температуру. При 600°С, по-видимому, вследствие меньшей концентрации  $\text{Li}_2\text{O}$  в расплаве (которая появляется в результате термического разложения карбонатов), образование твердого раствора происходит значительно медленнее, чем при 800°С. Анодная электрополировка ни-

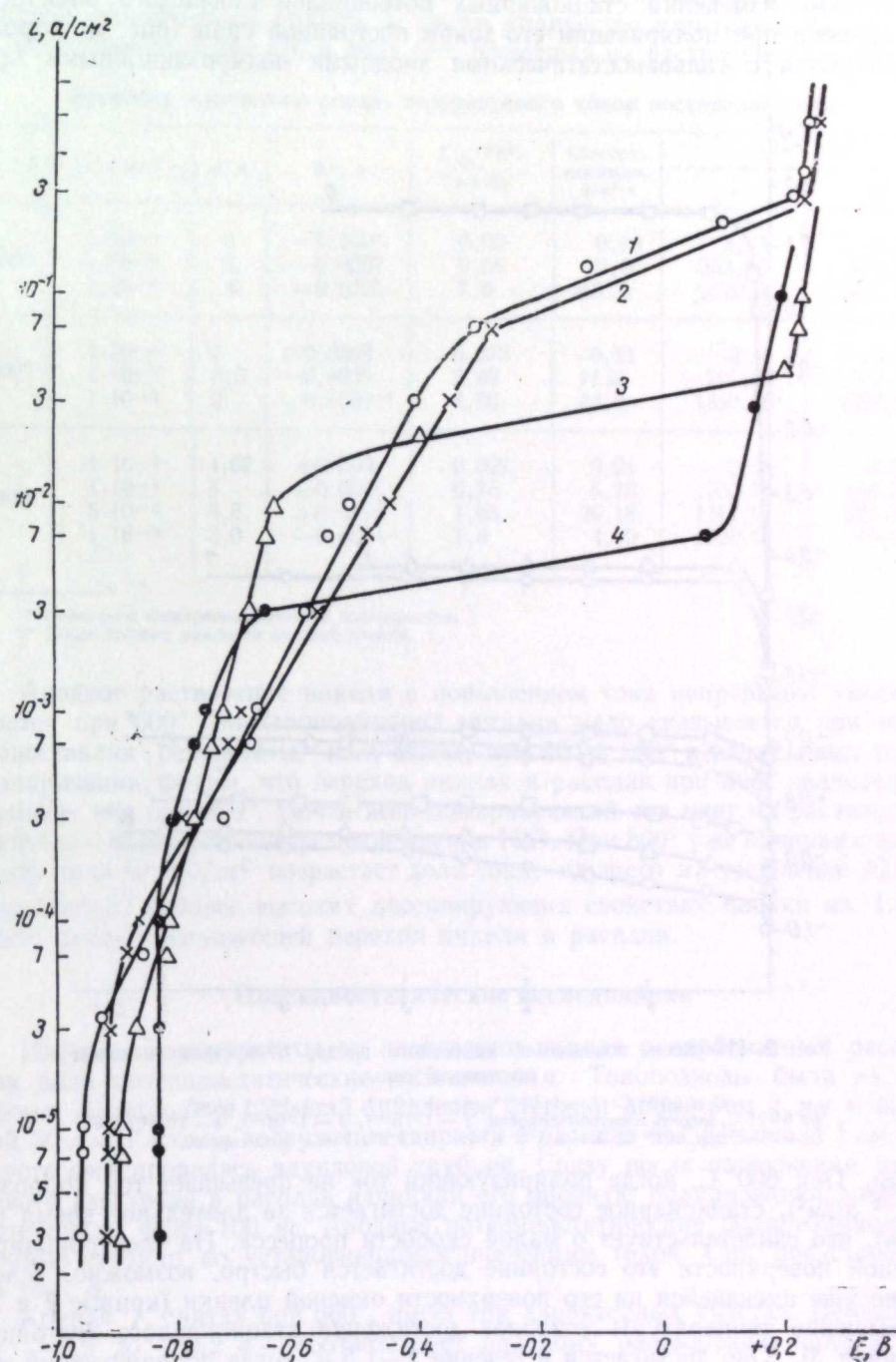


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые никеля в тройной эвтектической смеси карбонатов щелочных металлов.  
1 — 600; 2 — 700; 3 — 600 (никель электрополирован); 4 — 800°С.

келя в водном растворе частично пассивирует его поверхность, что видно из хода поляризационной кривой 3 (см. рис. 1).

Кривые изменения стационарных потенциалов никелевого электрода во времени при поляризации его током постоянной силы (рис. 2) хорошо согласуются с гальваностатическими анодными поляризационными кри-

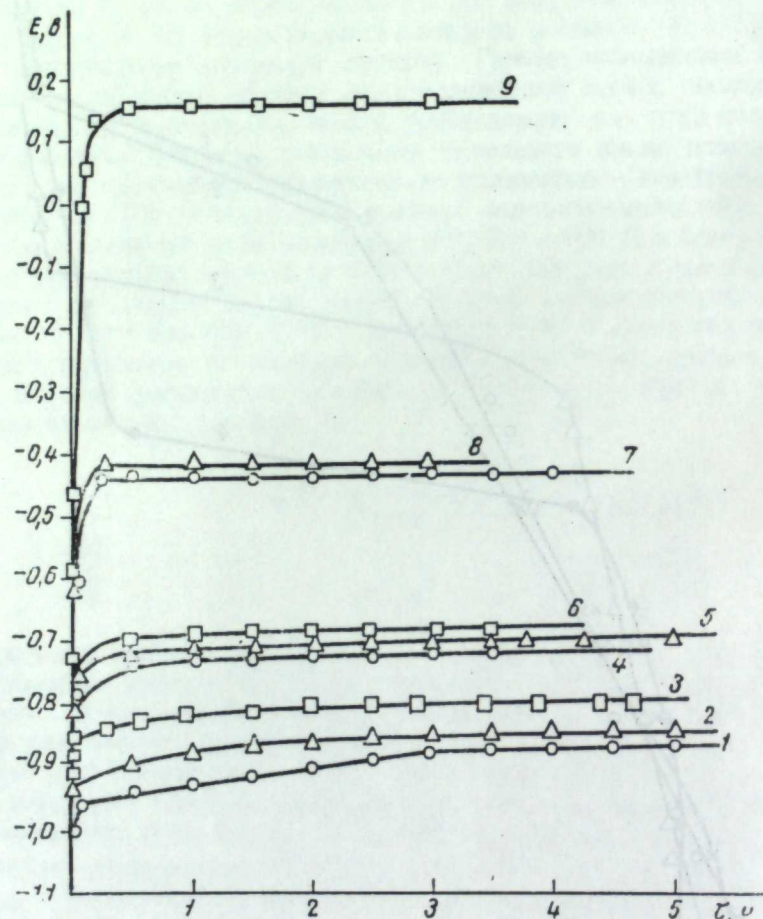


Рис. 2. Изменение потенциала никелевого анода, поляризуемого током постоянной силы.

При 600° С: 1 —  $1 \cdot 10^{-5}$ , 4 —  $1 \cdot 10^{-3}$ , 7 —  $1 \cdot 10^{-2}$  а/см<sup>2</sup>;  
при 600° С, никель электрополирован: 2 —  $1 \cdot 10^{-5}$ , 5 —  $1 \cdot 10^{-3}$ , 8 —  $1 \cdot 10^{-2}$  а/см<sup>2</sup>;  
при 800° С: 3 —  $1 \cdot 10^{-5}$ , 6 —  $1 \cdot 10^{-3}$ , 9 —  $1 \cdot 10^{-2}$  а/см<sup>2</sup>.

выми. При 600° С, когда поляризующий ток не превышает ток коррозии ( $10^{-5}$  а/см<sup>2</sup>), стационарное состояние достигается за длительное время (до 15 ч), что свидетельствует о малой скорости процесса. На электрополированной поверхности это состояние достигается быстро, возможно, вследствие уже имеющейся на его поверхности окисной пленки (кривые 1 и 2). Повышение температуры ускоряет достижение стационарного состояния (кривая 3). Оно достигается в течение 1—1,5 ч, когда поляризующий ток выше коррозионного. В интервале  $1 \cdot 10^{-2}$  а/см<sup>2</sup> (кривые 5—8) на электроде начинает формироваться оксидная пленка как в результате достижения произведения растворимости закиси никеля в расплаве, так и за счет разряда карбонатных анионов, с внедрением кислорода в оксидную фазу. Выше  $1 \cdot 10^{-2}$  а/см<sup>2</sup> потенциал резко возрастает на 0,8 в до начала газовой выделення. В то время как плотная пленка  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{NiO}$ , образуемая при 800°

сильно пассивирует поверхность металла, более рыхлая закись никеля, образуемая при 600°, лишь незначительно тормозит переход Ni в расплав. Это хорошо подтверждается данными таблицы, где приведена коррозия при анодной поляризации никеля, а также количество электричества, пропущенного через ячейку (I), и доля его, пошедшая на растворение никеля (II)

Коррозия никелевого анода, поляризуемого током постоянной силы

t, °С	i, а/см <sup>2</sup>	τ, ч	ΔP, г	C <sub>Ni</sub> · 10 <sup>2</sup> , вес. %	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> · ч	Q · 10 <sup>4</sup> , а · ч	
						I	II
600	$1 \cdot 10^{-5}$	6	-0,0007	0,02	0,16	3,78	6,36
	$1 \cdot 10^{-3}$	4	-0,0097	2,58	12,36	252,00	264,00
	$1 \cdot 10^{-2}$	4	-0,0225	7,6	107,0	2520,0	2462,00
600*	$1 \cdot 10^{-5}$	5	-0,0003	0,075	0,21	3,15	6,59
	$1 \cdot 10^{-3}$	3,5	-0,0099	2,89	11,9	221,00	233,20
	$1 \cdot 10^{-2}$	3	-0,1538**	8,56	83,0	1890,00	1398,00
800	$1 \cdot 10^{-5}$	4,67	±0,000	0,027	0,21	2,94	5,6
	$1 \cdot 10^{-3}$	4	-0,0011	0,75	6,75	252,00	154,5
	$5 \cdot 10^{-3}$	3,5	+0,0016	1,05	26,18	1101,0	524,0
	$1 \cdot 10^{-2}$	3,0	-0,0054	1,3	4,29	1890,0	73,8

\* Образцы с электрополированной поверхностью.

\*\* После полного удаления окисной пленки.

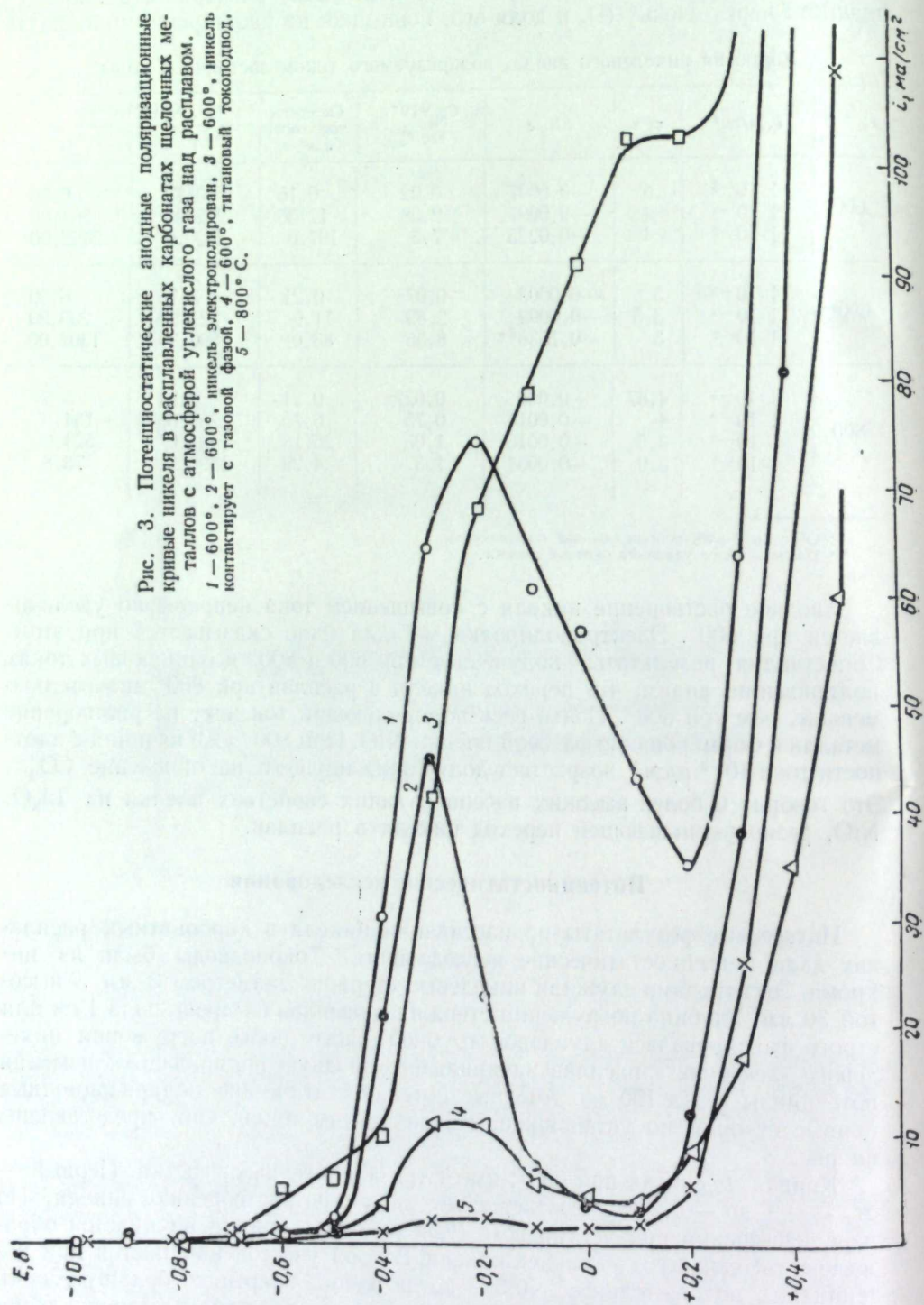
Анодное растворение никеля с повышением тока непрерывно увеличивается при 600°. Электрополировка металла мало сказывается при этом. Сопоставляя результаты, полученные при 600 и 800° и одинаковых токах поляризации, видим, что переход никеля в расплав при 800° значительно меньше, чем при 600°. Почти весь поляризующий ток идет на растворение металла и формирование фазовой пленки NiO. При 800° уже начиная с плотности тока  $10^{-3}$  а/см<sup>2</sup> возрастает доля тока, идущего на окисление  $\text{CO}_3^{2-}$ . Это говорит о более высоких пассивирующих свойствах пленки из  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{NiO}$ , резко уменьшающей переход никеля в расплав.

#### Потенциостатические исследования

Интересные результаты по пассивации никеля в карбонатных расплавах дали потенциостатические исследования. Токоподводы были из никрома. Electroдами служили никелевые стержни диаметром 3 мм и высотой 30 мм. Глубина погружения стержня в расплав не превышала 1 см или строго фиксировалась алундовой трубкой. Сразу после погружения никелевого электрода в расплав начинали его анодную поляризацию, изменяя потенциалы через 100 мв. Анодные потенциостатические поляризационные кривые строили по установившимся значениям токов. Они представлены на рис. 3.

Кривая 1, снятая при 600°, имеет три характерных участка. Первый — от -0,9 до -0,2 в — соответствует анодному растворению никеля. По мере насыщения приэлектродного слоя расплава ионами начинается образование твердой фазы — закиси никеля. Второй участок начинается при потенциалах положительнее -0,3 в, когда пленка закрывает большую часть поверхности электрода и оказывает тормозящее действие растворению металла. Ток пассивации равен  $75 \text{ ма/см}^2$ , потенциал пассивации -0,2 в. При потенциале около 0,0 в начинается разряд карбонатных анионов

Рис. 3. Потенциостатические анодные поляризационные кривые никеля в расплавленных карбонатах щелочных металлов с атмосферой углекислого газа над расплавом. 1 — 600°, 2 — 600°, никель электрополирован, 3 — 600°, никель контактирует с газовой фазой, 4 — 600°, титановый токоподвод, 5 — 800° С.



$\text{CO}_3^{2-} - 2e \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_{\text{адс}}$ . Освобождающийся при этом кислород поглощается оксидной пленкой. Третий участок, отвечающий выделению кислорода в газовую фазу, охватывает интервал потенциалов от +0,2 до +0,3 в. Пассивирующие свойства пленки из закиси никеля незначительны, поэтому ток полной пассивации высок и равен 35 ма/см<sup>2</sup>. В тех случаях, когда никель контактировал с газовой фазой, пассивационного спада не наблюдалось (кривая 3). Большее пассивирующее действие оказывает оксидная пленка, образующаяся при поляризации предварительно электрополированных электродов. Общий ход потенциостатической кривой сохраняется, но уменьшается ток пассивации до 45 ма/см<sup>2</sup> при потенциале пассивации — 0,3 в, а участок полной пассивации увеличивается и характеризуется более низким током, 3,5 ма/см<sup>2</sup>.

В одном из опытов (рис. 3, кривая 4) был использован титановый токоподвод. Контакт металлов находился в расплаве. Уменьшение при этом тока пассивации до 11 ма/см<sup>2</sup> фактически связано с включением в процесс титанового электрода.

Высокая пассивирующая способность оксидной пленки из  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{NiO}$ , образующейся на никелевом электроде при 800°, хорошо иллюстрируется кривой, которая показывает резкое снижение тока пассивации до 2 ма/см<sup>2</sup>. В этом случае характеристики потенциостатической кривой никеля совпадают с характеристиками для платины [8]. В опытах при 800° металл пассивировался независимо от того, контактировал ли он с газовой фазой или был полностью погружен в расплав.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Degobert, O. Bloch. Bull. Soc. chim. France, N° 10, 1887 (1962).
2. G. Janz, A. Conte. Electrochim. Acta, 9, N° 7, 1269 (1964).
3. G. I. Janz, M. R. Lorenz. J. Chem. Engng Data, 3, 321 (1961).
4. И. Н. Озеряная, С. Д. Финкельштейн, Т. И. Манухина, О. П. Пенягина, М. В. Смирнов. Защита металлов, 3, № 5, 581 (1967).
5. И. Н. Озеряная, Н. А. Красильникова, М. В. Смирнов, В. Н. Данилин. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 7, 91 (1965).
6. Л. Я. Богорад. Электрохимическое полирование металлов. М., Машгиз, 1952.
7. Т. И. Манухина, О. П. Пенягина, И. Н. Озеряная, Г. И. Беляева, М. В. Смирнов. Защита металлов, 4, № 5, 510 (1968).
8. И. Н. Озеряная, Т. И. Манухина, М. В. Смирнов. Статья в наст. сборнике, стр. 77.

УДК 541.138.3—143

М. Т. КРАСИЛЬНИКОВ, Л. Е. ИВАНОВСКИЙ

### ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ АНОДОВ ИЗ NbO В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНОМ РАСПЛАВЕ

Изучено анодное растворение NbO в расплаве KCl—NaCl—10 вес.% NaF при  $t=700^\circ\text{C}$  и плотности тока  $0,01\text{--}0,5\text{ а/см}^2$ . Обнаружено, что в электролите переходят ионы  $\text{NbO}^{n+}$ , где  $n=2\text{--}3$ , которые затем разряжаются на катоде при потенциалах, более электроположительных, чем металлический ниобий в хлоридно-фторидных ваннах.

Измерена анодная поляризация NbO при  $t=700^\circ\text{C}$  в интервале плотностей тока  $10^{-3}\text{--}4\text{ а/см}^2$  в хлоридно-фторидном расплаве в момент отключения поляризующего тока.

Определена поляризация молибденового катода в электролите KCl—NaCl—10 вес.% NaF, содержащем продукты анодного растворения NbO.

При электролизе кислородсодержащих соединений ниобия в хлоридно-фторидных ваннах не удается получить на катоде металл, не содержащий окислов [1, 2]. Это наблюдается при электролизе оксифторниобата и пятиокси ниобия, растворенных в расплавах, а также при рафинировании ниобия в хлоридно-фторидных ваннах. Так, Колк с соавторами [3] отмечают, что очистка ниобия от кислорода при рафинировании в хлоридно-фторидном электролите не эффективна.

При изучении поведения кислорода при электролизе ниобия [4] нами было показано, что в хлоридных расплавах могут существовать оксикатионы ниобия типа  $\text{NbO}^{n+}$ , где  $1 \geq n \geq 3$ . Эти оксикатионы разряжаются в хлоридном электролите при потенциалах более электроположительных, чем металлический ниобий, в силу чего очистка от кислорода в этих ваннах затруднена. В продолжение исследований в этом направлении была поставлена настоящая работа.

#### Экспериментальная часть

В эксперименте были использованы штабики из NbO, спеченные при температуре  $1600^\circ\text{C}$ . Опыты проводили в ячейке, представленной на рис. 1. Электролитом служила эквимольная смесь хлоридов натрия и калия с добавкой 10 вес.% NaF. Все опыты проводили в атмосфере чистого аргона при температуре  $700^\circ\text{C}$ . Чтобы избежать выделения щелочного металла на катоде, в катодит добавляли хлорид свинца. Одновременно с растворением измеряли изменение потенциала анода во времени в момент отключения тока. В каждом опыте брали 100 г электролита KCl—NaCl—10 вес.% NaF. При получении катодных осадков из расплавов, в которых были продукты анодного растворения NbO, последние извлекались и отмывались.

Средние данные из нескольких опытов по растворению анодов из NbO (количество ниобия, перешедшего в расплав ( $\eta$ )), представлены в таблице. С увеличением плотности тока количество ниобия, перешедшего в расплав, уменьшалось, а изменение валентности не превышало трех. Спеченные штабики NbO сильно шламили, так как растворение шло по граням кристаллов.

В процессе растворения измеряли потенциал анода в момент отключения тока. Из этих результатов (рис. 2) видно, что процесс растворения сопровождается концентрационной поляризацией, сравнительно небольшой при плотностях тока  $0,01$  и  $0,1\text{ а/см}^2$  и довольно значительной при  $0,5\text{ а/см}^2$ , и не осложняется фазовыми переходами на аноде.

Затем было проведено катодное осаждение из расплава KCl—NaCl—10 вес.% NaF, в котором анодно растворяли NbO. На катоде осаждался кристаллический осадок темного цвета. Отмытый катодный продукт был подвергнут химическому анализу, который показал содержание Nb—81, F—0,4, Cl—0,16 и  $\sum\text{K, Na}$ —0,52 вес.%, а рентгеноструктурный анализ не позволил классифицировать отмытые осадки, так как фазовый состав их был неравновесный. После стабилизирующего отжига в вакууме ( $10^{-4}\text{ мм рт. ст.}$ ) при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течение 5 ч, анализ обнаружил наличие в основном фазы NbO и незначительную примесь NbO<sub>2</sub>. Некоторое повышение содержания кислорода в катодных продуктах в сравнении с составом анода, вероятно, связано с загрязнением при отмывке, так как в этом случае происходил незначительный гидролиз.

Далее была измерена анодная поляризация NbO относительно хлорного электрода сравнения при температуре  $700^\circ\text{C}$  и в интервале плотностей тока  $10^{-3}\text{--}4\text{ а/см}^2$  с помощью шлейфного осциллографа в момент отключения поляризующего

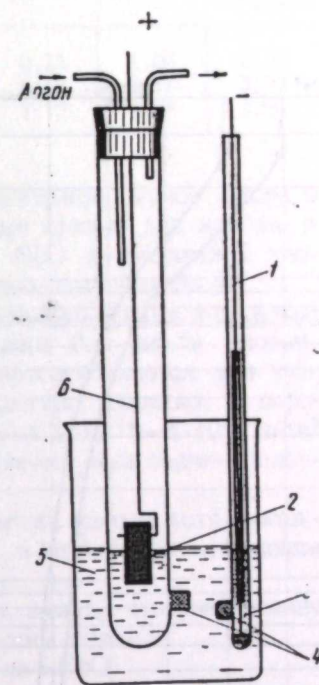


Рис. 1. Ячейка для изучения анодного растворения.

1 — молибденовый катод;  
2 — анод из NbO; 3 — расплав PbCl<sub>2</sub>; 4 — диафрагма;  
5 — расплав KCl—NaCl;  
6 — молибденовый токоподвод.

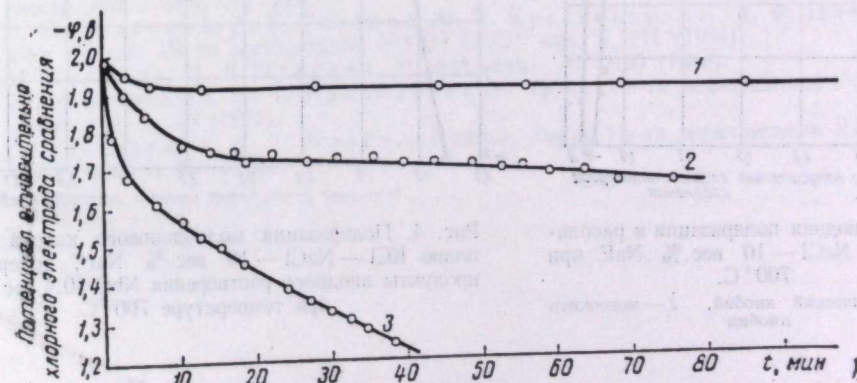


Рис. 2. Временная зависимость потенциала анода из NbO при растворении в расплаве KCl—NaCl—10 вес.% NaF. Плотности тока: 1—0,01; 2—0,1; 3—0,5 а/см².



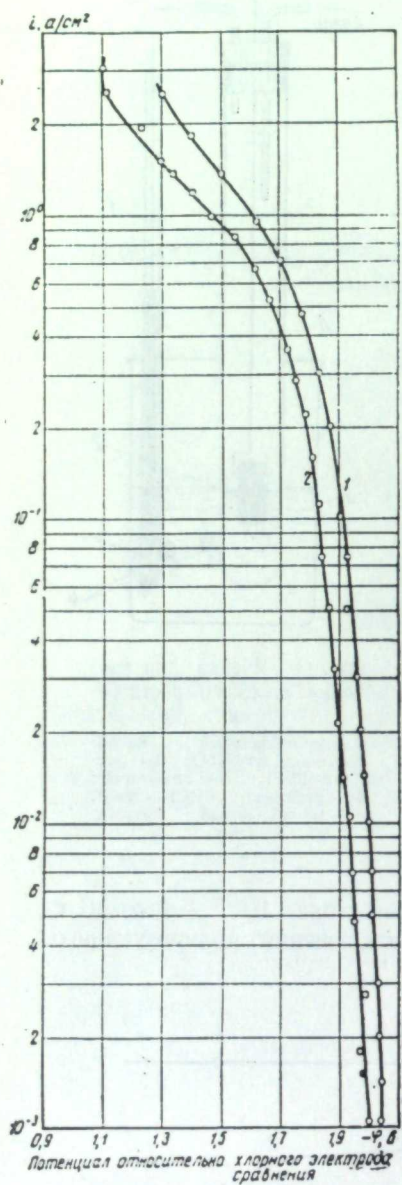


Рис. 3. Анодная поляризация в расплаве  $KCl-NaCl-10$  вес.%  $NaF$  при  $700^\circ C$ .

1 — металлический ниобий, 2 — монооксид ниобия

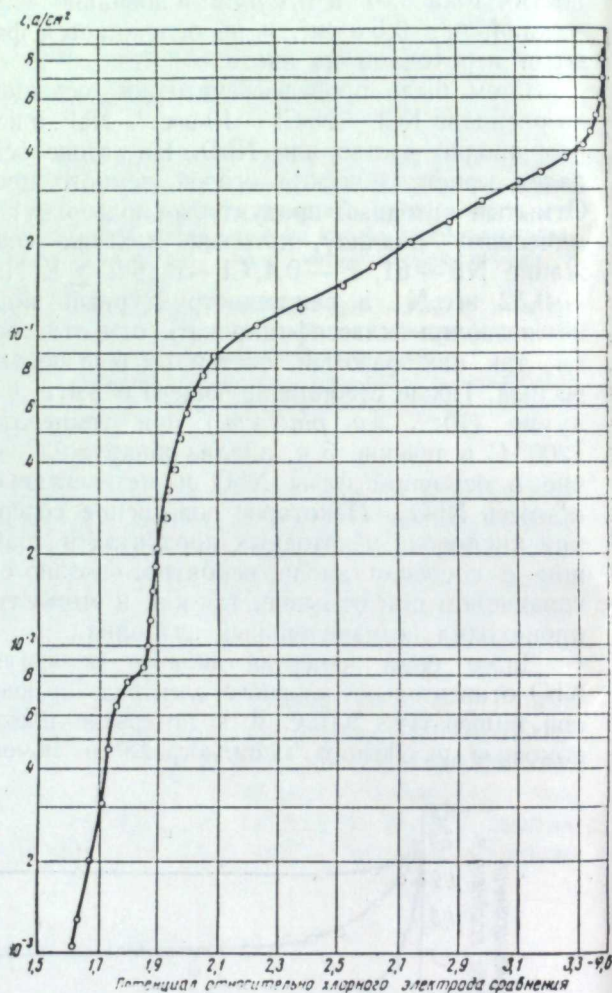


Рис. 4. Поляризация молибденового катода в расплаве  $KCl-NaCl-10$  вес.%  $NaF$ , содержащем продукты анодного растворения  $NbO$  (0,4 вес.%  $Nb$ ) при температуре  $700^\circ C$ .

тока. Из представленных на рис. 3 данных видно, что в интервале плотностей тока  $10^{-3}-3 \cdot 10^{-1} a/cm^2$  изменение потенциала анода  $NbO$  носит линейный характер в зависимости от логарифма плотности тока и подчиняется уравнению:  $\varphi = a + b \lg i$ . При дальнейшем увеличении плотности тока потенциал  $NbO$  резко смещается в положительную

область, что, очевидно, связано с обеднением концентрации ионов фтора в приэлектродном слое [5]. Сравнивая поляризационные кривые для ниобия и его монооксида, нужно отметить, что растворение  $NbO$  в смешанной хлоридно-фторидной ванне идет при более положительных потенциалах [6].

На рис. 4 показана кривая поляризации молибденового катода в расплаве  $KCl-NaCl-10$  вес.%  $NaF$ , в котором содержалось 0,4 вес.% ниобия, заданного анодным растворением. На этой кривой прослеживаются три участка: первый — до плотности тока  $8 \cdot 10^{-3} a/cm^2$  — связан, вероятно, с перезарядом оксикатионов ниобия, второй — плотность тока  $8 \cdot 10^{-3}-8 \cdot 10^{-2} a/cm^2$  с их разрядом и третий — выше  $8 \cdot 10^{-2} a/cm^2$  — отвечает выделению щелочного металла.

Действительно, при плотности тока  $3 \cdot 10^{-3} a/cm^2$  на катоде хотя и осаждается оксид ниобия, но выход по току низкий в отличие от осаждения при  $6 \cdot 10^{-2} a/cm^2$ .

Сопоставляя полученные данные, можно сделать вывод, что растворение  $NbO$  в хлоридно-фторидных расплавах идет следующим образом: на аноде  $NbO-ne \rightarrow NbO^{n+}$ , на катоде  $NbO^{n+}+ne \rightarrow NbO$ .

Величина средней валентности оксикатионов, переходящих в расплав при плотности тока  $0,01-0,5 a/cm^2$ , меняется от 2,1 до 3. Все эти соединения при электролизе на катоде будут разряжаться в первую очередь, так как потенциал разряда  $NbO$  более электроположителен, чем металлического ниобия, и катодный продукт, таким образом, будет загрязняться оксидами [7].

Выход по току при растворении анодов из  $NbO$

№ п.п.	$i_a, a/cm^2$	$Q, a \cdot ч$	$\eta, г/а \cdot ч$	Изменение валентности ниобия
1	0,01	0,15	1,66	2,10
2	0,10	0,83	1,17	3,00
3	0,50	1,12	1,18	2,96

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. H. Driggs. Пат. США 1815054, 21.7. 1931 г.
2. C. Balke. Пат. США 1905882, 1933.
3. A. J. Kolk, M. E. Sibert, M. A. Steinberg. Ниобий и тантал. М., Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 279.
4. Л. Е. Ивановский, И. Г. Розанов, М. Т. Красильников, А. Ф. Плеханов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 5, 111 (1964).
5. М. В. Смирнов, Н. Я. Чукреев. Ж. физ. хим., 32, 2165 (1958).
6. Л. Е. Ивановский, М. Т. Красильников. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 2, 79 (1961).
7. Л. Е. Ивановский, М. Т. Красильников. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 1, 49 (1960).

УДК 541.138.3—143

М. Т. КРАСИЛЬНИКОВ, Л. Е. ИВАНОВСКИЙ

### ЭЛЕКТРОЛИЗ АНОДОВ ИЗ ДВУОКСИ НИОБИЯ В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНОМ РАСПЛАВЕ

Изучено анодное растворение  $NbO_2$  в расплаве  $KCl-NaCl-10$  вес. %  $NaF$  при  $t=700^\circ C$  и плотности тока  $i=0,01-0,5$   $a/cm^2$ . Показано, что в электролит переходят ионы  $NbO^{n+}$ , где  $n=2-3$ , которые затем разряжаются при потенциалах более электроположительных, чем металлический ниобий в таких ваннах. На аноде накапливается кислород в виде фазы  $Nb_2O_5$ .

Измерена анодная поляризация электродов из  $NbO_2$  при  $t=700^\circ C$  в тех же расплавах и интервале плотностей тока  $10^{-3}-6 \cdot 10^{-1}$   $a/cm^2$ . Определена поляризация молибденового катода в электролите  $KCl-NaCl-10$  вес. %  $NaF$ , содержащем продукты анодного растворения  $NbO_2$ .

Ранее [1] при изучении электродных процессов с анодами из низших окислов в хлоридном расплаве было показано, что в электролит в случае монооксида ниобия переходят оксикатионы ниобия  $NbO^{n+}$ , которые разряжаются затем на катоде при более электроположительных потенциалах, чем металлический ниобий.

Несколько сложнее ведет себя при анодном растворении двуокись ниобия. В расплавы, вероятно, переходят ионы  $NbO^{n+}$  и  $NbO_2^+$ , соотношение которых зависит от анодной плотности тока. Фаза  $NbO_2$  составляет основу катодных продуктов, которые выделяются при дальнейшем электролизе на катоде, а соединение  $NbOCl_3$  накапливается на стенках электролизера. Анод из  $NbO_2$  покрывается при этом пленкой пятиоксида ниобия.

В дальнейшем нами было изучено поведение монооксида ниобия при анодном растворении в хлоридно-фторидной ванне [2]. Оно аналогично описанному, только если в хлоридной ванне для оксикатиона  $NbO^{n+}$   $n=1-2$  в интервале плотностей тока  $0,05-0,5$   $a/cm^2$ , то в смешанном хлоридно-фторидном расплаве при тех же условиях  $n=2-3$ . Такое явление естественно, так как ионы фтора являются более сильными комплексообразователями, чем ионы хлора.

Определенный теоретический и практический интерес представляли также анодные процессы при растворении  $NbO_2$  в хлоридно-фторидном расплаве.

#### Экспериментальная часть

Опыты проводили со штабиками, спеченными при  $t=1600^\circ C$  в вакууме  $10^{-4}$  мм рт. ст. Экспериментальное и методическое оформление было такое же, как в работе [2]. Электролитом, в котором проводилось растворение, служил  $KCl-NaCl-10$  вес. %  $NaF$ , все эксперименты проводили при температуре  $700^\circ C$ .

Результаты опытов (средние) по растворению анодов из двуоксида ниобия представлены в таблице.

Как видно из таблицы, с увеличением плотности тока количество ниобия, перешедшего в расплав ( $\eta$ ), уменьшилось, а число электронов, участвующих в реакции, увеличилось, но не превышало трех. Штабики во всех опытах покрывались белой коркой пятиоксида ниобия. На изломе между фазами  $NbO_2$  и  $Nb_2O_5$  обнаружилась еще одна промежуточная фаза, которую можно квалифицировать как фазу  $NbO_{2,4}$  или  $NbO_{2,46}$  [3]. В этой промежуточной области при переходе от  $NbO_2$  к  $Nb_2O_5$  по мере обогащения поверхности анода кислородом могут существовать

Выход по току при растворении анодов из  $NbO_2$

$i, a/cm^2$	$Q, a \cdot ч$	$\eta, g/a \cdot ч$	Изменение валентности ниобия
0,01	0,40	1,60	2,17
0,1	1,10	1,17	3,00
0,5	1,23	1,16	3,02

вместе и  $NbO_{2,4}$ , и  $NbO_{2,46}$ . Аноды при растворении не шламили, а корка пятиоксида ниобия была достаточно прочно связана с  $NbO_2$  и хорошо пропускала электрический ток в отличие от хлоридной ванны [1]. Некоторые штабики удавалось почти полностью выработать до  $Nb_2O_5$ . Вероятно, фторидно-хлоридный расплав хорошо смачивал пятиокись ниобия.

На рис. 1 показана зависимость потенциала анода из  $NbO_2$  при растворении от времени для разных плотностей тока (0,01, 0,1 и 0,5  $a/cm^2$ ). Как видно, при анодной плотности тока 0,01  $a/cm^2$  поляризация сравнительно небольшая, очевидно, это обусловлено незначительными концентрационными изменениями в приэлектродном слое, а фаза  $Nb_2O_5$  хотя и появляется на поверхности анода, но в небольших количествах. При плотностях тока 0,1 и 0,5  $a/cm^2$  поляризация значительна, что связано с образованием новой фазы  $Nb_2O_5$ , которая не является электропроводной. Если сравнить аналогичные зависимости для  $NbO$  в тех же условиях [3], то поляризация анодов из  $NbO_2$  почти на 1 в больше при плотности тока 0,1—0,5  $a/cm^2$ .

Далее нами была измерена анодная поляризация  $NbO_2$  (рис. 2) в исследуемом расплаве в интервале плотностей тока от  $10^{-3}$  до  $6 \cdot 10^{-1}$   $a/cm^2$  при температуре  $700^\circ C$  в момент отключения поляризующего тока. Начальный участок кривой ( $10^{-3}-10^{-2}$   $a/cm^2$ ) носит линейный характер, подчиняется уравнению Тафеля ( $\varphi=a+b \lg i$ ) и имеет такой же наклон, как и кривая анодной поляризации  $NbO$  в тех же условиях. При дальнейшем повышении плотности тока кривая непропорционально росту поляризационного тока смещается в положительную область, что связано с появлением на аноде новой неэлектропроводной фазы  $Nb_2O_5$  и фактическая плотность тока становится значительно выше рассчитанной на геометрическую поверхность. Анод в процессе поляризации всегда покрывался пленкой  $Nb_2O_5$ . Потенциал анода из  $NbO_2$  положительней, чем из  $NbO$  в тех же условиях [2].

Измерения поляризации молибденового катода в расплаве (рис. 3), в который анодно были заданы продукты растворения  $NbO_2$ , в интервале плотностей тока  $10^{-3}-10^0$   $a/cm^2$  в момент отключения поляризующего тока шлейфовым осциллографом при температуре  $700^\circ C$  показали следующее. На кривой поляризации первый участок связан с перезарядом ионов ниобия до плотности тока  $10^{-2}$   $a/cm^2$ , затем до  $10^{-1}$   $a/cm^2$  идет разряд ниобийсодержащих продуктов, а при более высоких плотностях тока выделяется щелочной металл. Если сопоставить данную поляризационную кривую с аналогичной кривой работы [2], то видно, что разряд ниобийсодержащих продуктов идет при одних и тех же потенциалах в пределах точности измерений.

Сходство в поведении  $NbO$  и  $NbO_2$  не ограничивается этим. Анодный выход ниобия при растворении  $NbO$  и  $NbO_2$  один и тот же при соответ-

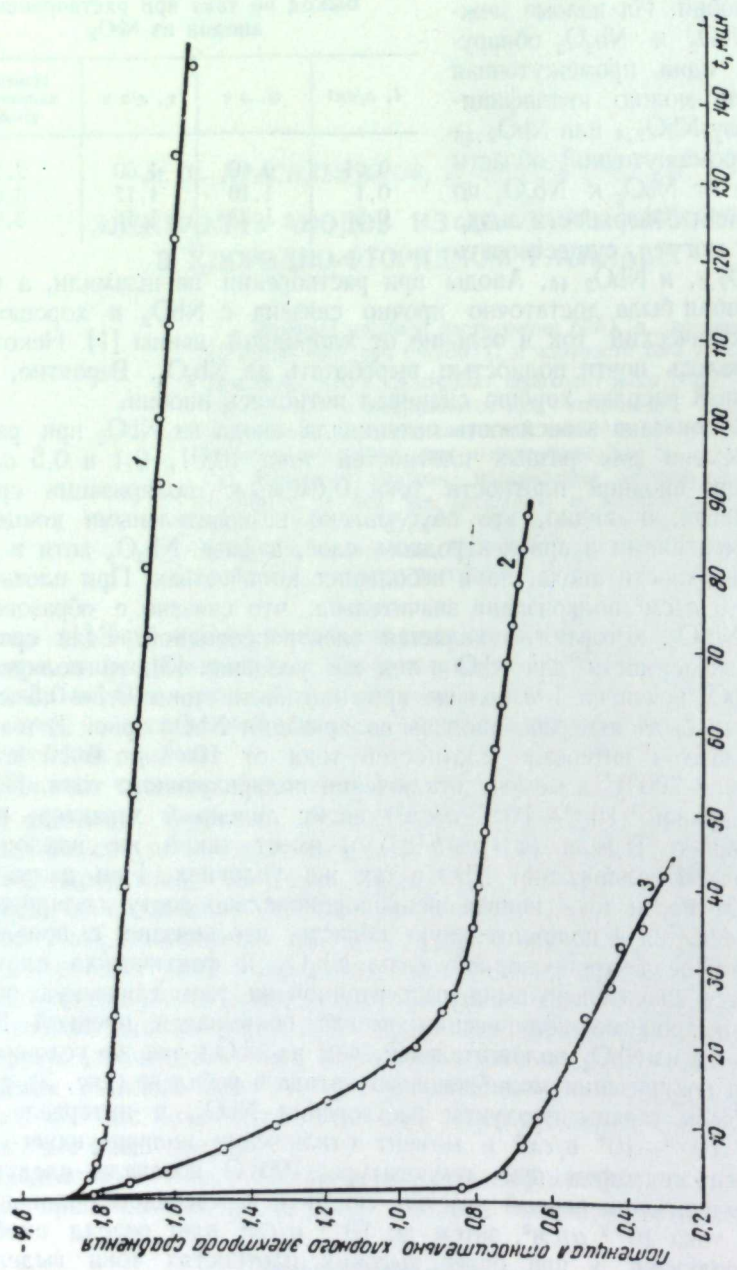


Рис. 1. Временная зависимость потенциала анода из  $\text{NbO}_2$  при растворении в расплаве  $\text{KCl} - \text{NaCl} - 10 \text{ вес. \% NaF}$  при плотностях тока:  
 1 — 0,01; 2 — 0,1; 3 — 0,5  $\text{a/cm}^2$ .

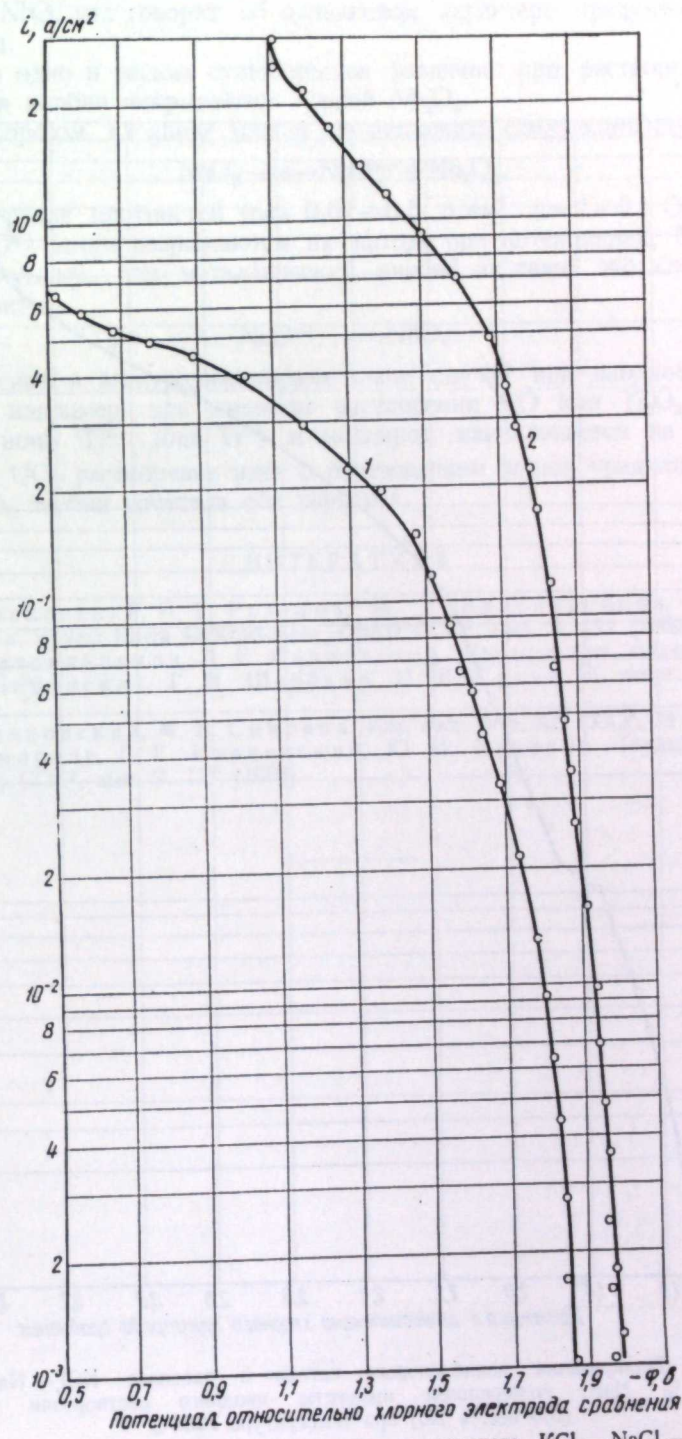


Рис. 2. Анодная поляризация в расплаве  $\text{KCl} - \text{NaCl} - 10 \text{ вес. \% NaF}$  при температуре  $700^\circ \text{C}$ .  
 1 —  $\text{NbO}_2$ ; 2 —  $\text{NbO}$ .

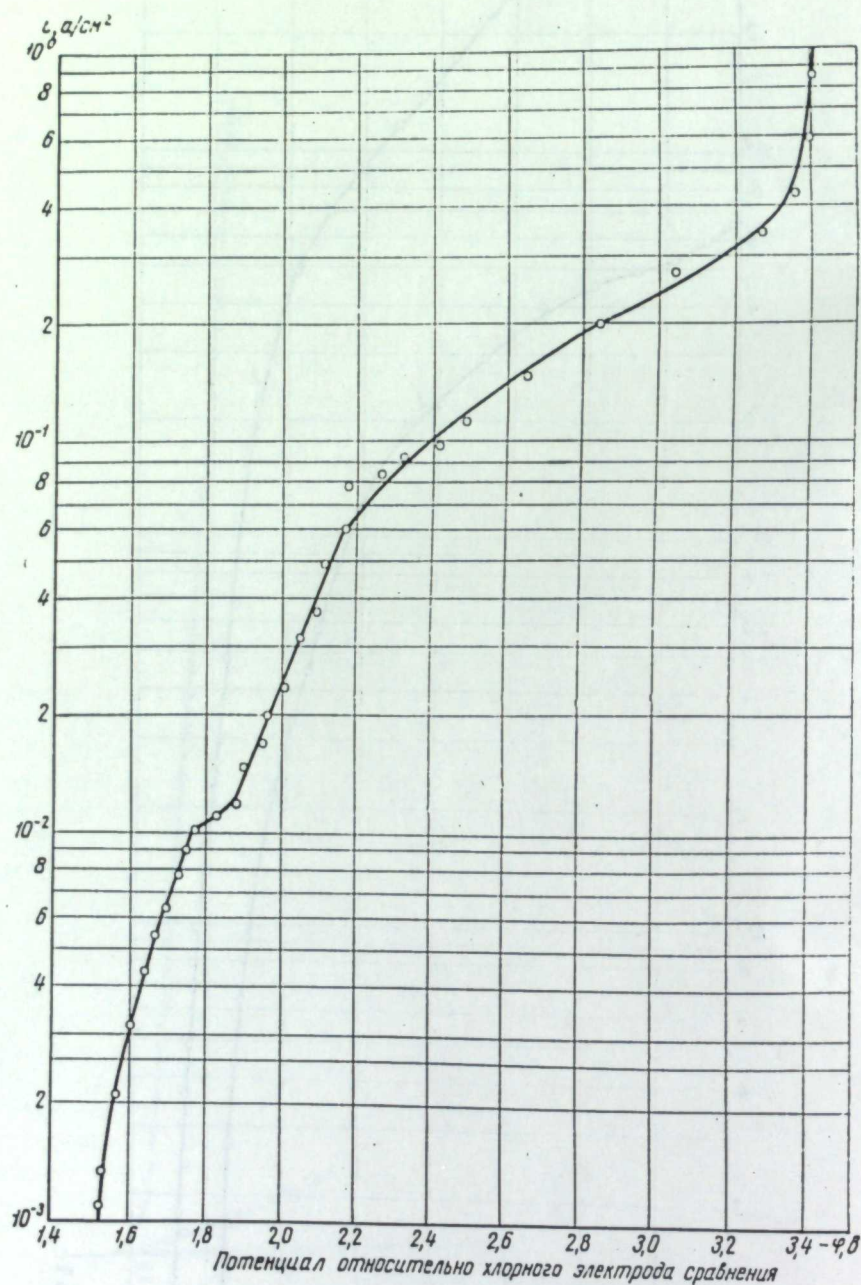
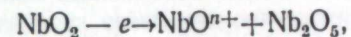


Рис. 3. Поляризация молибденового катода в расплаве  $KCl - NaCl - 10$  вес.%  $NaF$ , содержащем продукты анодного растворения  $NbO_2$  (0,5 вес.%  $Nb$ ) при температуре  $700^\circ C$ .

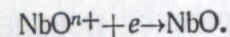
«ствующих анодных плотностях тока, а начальный участок (до плотности тока  $10^{-2} a/cm^2$ ) кривой анодной поляризации  $NbO_2$  имеет такой же наклон, как и для  $NbO$ , что говорит об одинаковом характере продуктов анодного растворения.

Имеется одно и весьма существенное различие: при растворении аноды из двуокиси ниобия покрываются коркой  $Nb_2O_5$ .

Таким образом, на аноде можно предположить следующий процесс:



где в интервале плотностей тока  $0,01 - 0,5 a/cm^2$   $n = 2 \div 3$ . Оксикатионы ниобия  $NbO^{n+}$  затем разряжаются на катоде при потенциалах, более электроположительных, чем металлический ниобий из таких же хлоридно-фторидных ванн:



Это интересный в электрохимическом плане случай при анодном растворении. Если, например, при анодном растворении  $TiO$  или  $Ti_2O_3$  в расплаве переходят ионы  $Ti^{3+}$  или  $Ti^{2+}$  и кислород накапливается на аноде [4], а в случае  $UO_2$  растворение идет с образованием ионов уранила  $UO_2^{2+}$  [5], то двуокись ниобия сочетала оба варианта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Е. Ивановский, И. Г. Розанов, М. Т. Красильников, А. Ф. Плеханов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 5, 111 (1964).
2. М. Т. Красильников, Л. Е. Ивановский. Статья в наст. сборнике, стр. 94.
3. С. И. Алямовский, Г. П. Швейкин, П. В. Гельд. Ж. неорг. хим., 9, 302 (1965).
4. Л. Е. Ивановский, М. В. Смирнов. Изв. вост. фил. АН СССР, № 10, 68 (1957).
5. М. В. Смирнов, Л. Е. Ивановский, Ю. Н. Краснов. Труды Ин-та химии УФАН СССР, вып. 2, 177 (1958).

УДК 541.135.6—143

Л. Е. ИВАНОВСКИЙ, В. И. КРАЕВ

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИОБИЯ В РАСПЛАВЛЕННОЙ СМЕСИ БРОМИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Изучены равновесные потенциалы ниобия в расплавленной смеси бромидов калия и натрия. Найдены уравнения, описывающие температурную зависимость электродных потенциалов ниобия (относительно бромного электрода сравнения) в этих расплавах:

$$E_{\text{Nb}^{2+}/\text{Nb}}^* = -1,208 + 5,15 \cdot 10^{-4} T \text{ в.}$$

$$E_{\text{Nb}^{3+}/\text{Nb}}^* = -1,443 + 6,91 \cdot 10^{-4} T \text{ в.}$$

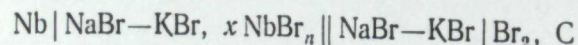
$$E_{\text{Nb}^{3+}/\text{Nb}^{2+}}^* = -1,913 + 1,04 \cdot 10^{-3} T \text{ в.}$$

Измерена анодная и катодная поляризация ниобия в расплаве  $\text{KBr}-\text{NaBr}$  в зависимости от условий электролиза.

Бромидные расплавы могут быть использованы при электролитическом получении ряда металлов. В частности, изучение электролиза ниобия в расплаве  $\text{KBr}-\text{NaBr}$  позволяет говорить о перспективности бромидной ванны для получения сплошных осадков и ниобиевых покрытий [1]. В настоящей работе изучено равновесие ниобия в бромидном расплаве, а также анодное его растворение и катодное осаждение в зависимости от условий электролиза. Результаты исследования представляют интерес для дальнейшей разработки электрохимического способа получения ниобия из бромидов.

#### Измерение равновесных потенциалов ниобия в расплаве $\text{NaBr}-\text{KBr}$

Для определения равновесных потенциалов ниобия была измерена э. д. с. гальванического элемента



в зависимости от температуры и содержания в расплаве бромида ниобия.

Опыты проводили в кварцевой ячейке, электродные пространства которой были разделены диафрагмами. Особое внимание обращали на обезвоживание расплава и очистку аргона, заполняющего газовое пространство левого полуэлемента. Колебание температуры при измерениях не превышало  $\pm 1^\circ$ . Во избежание гидролиза, расплав, содержащий необходимое количество бромида ниобия, приготавливали анодным растворением металла. На катоде в это время восстанавливали бром, чтобы избежать выделения щелочного металла.

Бромный электрод сравнения представлял собой графитовую трубку с наконечником из спектрально чистого графита, через которую в расплав подавали бром, получаемый электролизом расплавленного бромида свинца. Фторпластовые бромопроводы, во избежание конденсации газа, обогревались.

Такое устройство позволяло хорошо регулировать количество и равномерность подаваемого в электрод брома. Сила тока на электролизере для получения брома была около 2 а.

Э. д. с. ячейки считали установившейся, если ее величина не менялась в течение 1,5—2 ч в пределах  $\pm 1 \text{ мВ}$ . Время достижения равновесия составляло не более 2 ч.

Измеренная температурная зависимость потенциала ниобиевого электрода относительно бромного электрода сравнения описывается следующими линейными уравнениями:

$$E = -1,271 + 2,97 \cdot 10^{-4} T \pm 0,002 \text{ в (0,17 вес. \% Nb),}$$

$$E = -1,315 + 3,72 \cdot 10^{-4} T \pm 0,002 \text{ в (0,38 вес. \% Nb),}$$

$$E = -1,332 + 4,23 \cdot 10^{-4} T \pm 0,002 \text{ в (1,05 вес. \% Nb),}$$

$$E = -1,358 + 4,60 \cdot 10^{-4} T \pm 0,003 \text{ в (1,5 вес. \% Nb),}$$

$$E = -1,355 + 4,98 \cdot 10^{-4} T \pm 0,002 \text{ в (4,19 вес. \% Nb),}$$

При расчете этих уравнений была учтена величина термо- э. д. с. между токоподводами [2].

На рис. 1 представлены изотермы электродного потенциала ниобия, которые описываются линейными уравнениями:

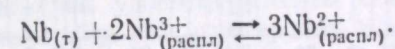
$$E_{(953^\circ \text{K})} = -0,782 + 0,0765 \lg [\text{Nb}] \text{ в,}$$

$$E_{(1033^\circ \text{K})} = -0,728 + 0,0874 \lg [\text{Nb}] \text{ в,}$$

$$E_{(1113^\circ \text{K})} = -0,672 + 0,0989 \lg [\text{Nb}] \text{ в.}$$

Из наклона изотерм следует, что средняя валентность ионов ниобия с повышением температуры от 953 до 1113° К меняется от 2,47 до 2,23.

По предложенной в работе [3] методике были рассчитаны доли двух- и трехвалентного ниобия при различных его концентрациях и температурах (см. таблицу), а также константа равновесия реакции



Доли двух- и трехвалентного ниобия при различных температурах

T, °K	$x_2/x_1$	$x_3/x_1$	$x_4/x_1$	$E_1^1$	$E_2^1$	$E_3^1$	$E_4$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$
953	1,807	1,675	1,567	0,881	0,988	0,975	0,961	0,405	0,732	0,678	0,635
1033	1,560	1,479	1,377	0,841	0,963	0,948	0,933	0,536	0,836	0,793	0,738
1113	1,393	1,343	1,274	0,801	0,938	0,921	0,904	0,627	0,873	0,842	0,799

Температурная зависимость электродных потенциалов ниобия выражается следующими уравнениями:

$$E_{\text{Nb}^{2+}/\text{Nb}}^* = -1,208 + 5,15 \cdot 10^{-4} T \text{ в,}$$

$$E_{\text{Nb}^{3+}/\text{Nb}}^* = -1,443 + 6,91 \cdot 10^{-4} T \text{ в,}$$

$$E_{\text{Nb}^{3+}/\text{Nb}^{2+}}^* = -1,913 + 1,04 \cdot 10^{-3} T \text{ в.}$$

Константа равновесия получается равной

$$\lg K^* = +5,3 - \frac{7200}{T}$$

## Исследование анодной и катодной поляризации

Поляризацию электродов изучали относительно бромного электрода сравнения с помощью шлейфного осциллографа. Измерения вели в момент выключения поляризующего тока. Время поляризации перед замером 6 сек.

Анодная поляризация ниобия снята в расплаве NaBr—KBr без добавки его солей, катодная — при различных содержаниях бромида ниобия. Опыты проведены в интервале температур 680—840°С и плотностей тока от  $10^{-4}$  до  $5 \text{ а/см}^2$ . Измерение поляризации начинали после того как э.д.с. ячейки устанавливалась постоянной в пределах  $\pm 2 \text{ мв}$ . При повышении плотности тока до  $2 \cdot 10^{-2} \text{ а/см}^2$  потенциал анода (рис. 2) меняется линейно, с наклоном, близким к значению предлогарифмического коэффициента  $\frac{RT}{nF}$  в уравнении Нернста при  $n \approx 3$ .

Дальнейшее увеличение плотности тока до  $3-5 \text{ а/см}^2$  приводит к более резкому изменению потенциала анода. Это можно объяснить как изменением активности ионов ниобия в прианодном слое расплава, так и возможным ростом толщины диффузионного слоя.

Характерно, что найденная по выходу по току средняя валентность ионов ниобия, перешедших в расплав при анодном растворении, даже при плотностях тока порядка  $10^{-2} \text{ а/см}^2$  несколько выше,  $n > 3$  [1]. Были поставлены опыты, когда после анодного растворения расплав выдерживали некоторое время в контакте с ниобием. Рассчитанная после этого по общей убыли металла средняя валентность оказалась близкой к найденной в равновесных условиях ( $n=2,6$ ). По-видимому, и при низких плотностях тока истинная анодная плотность тока значительно выше номинальной. Действительно, после растворения на образцах всегда можно наблюдать, что процесс преимущественно идет по межкристаллитным граням и на отдельных участках электрода.

На рис. 3 приведены кривые поляризации ниобиевого катода при различных температурах и содержаниях ниобия в расплаве. Начальные участки кривых линейно меняются с плотностью тока и отвечают разряду ниобия до металла. Их положение удовлетворительно совпадает с измеренными величинами потенциала ниобия при равновесных значениях в соответствующих условиях. С ростом температуры потенциал катода смещается в более положительную сторону, а увеличение концентрации ниобия повышает предельные токи.

При концентрации ниобия 6,6 вес.% даже при плотности тока  $7 \text{ а/см}^2$  мы не достигли предельных токов. По-видимому, в процессе съемки поверхность катода значительно возрастает.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Е. Ивановский, В. И. Краев, И. С. Богацкий. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 15, 30 (1970).
2. М. В. Смирнов, Л. Е. Ивановский. Ж. физ. хим., 31, 802 (1957).
3. М. В. Смирнов, О. А. Рыжик. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 6, 11 (1965).

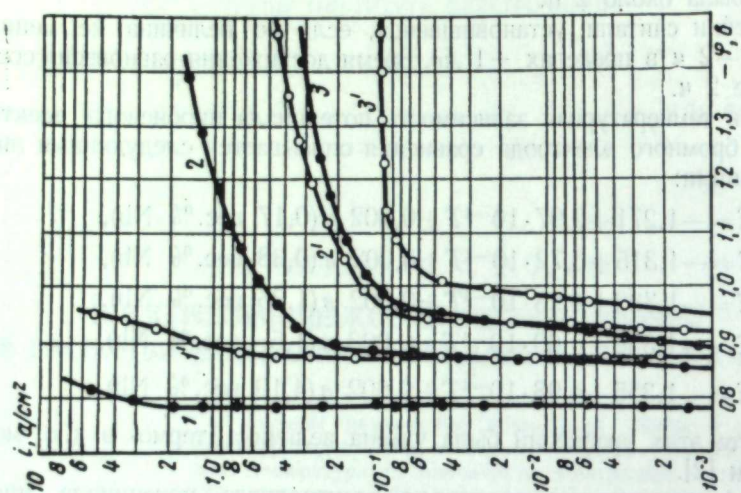


Рис. 3. Катодная поляризация ниобиевого электрода в расплаве KBr—NaBr. 1, 2, 3 — содержание Nb 6,6, 1,5 и 0,5 вес.%, соответственно,  $T = 1113^\circ \text{ К}$ ; 1', 2', 3' — то же,  $T = 953^\circ \text{ К}$ .

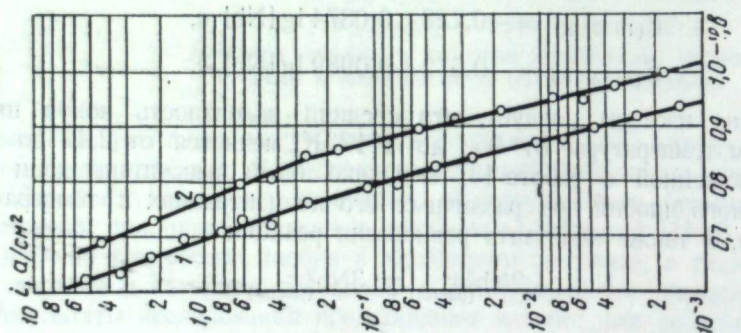


Рис. 2. Анодная поляризация ниобия. 1 —  $1113^\circ \text{ К}$ ; 2 —  $953^\circ \text{ К}$ .

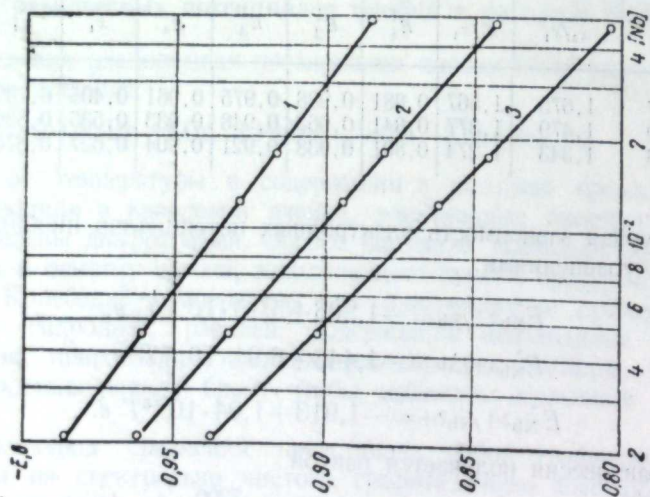


Рис. 1. Изотермы равновесного потенциала ниобия. 1 —  $953^\circ \text{ К}$ ; 2 —  $1033^\circ \text{ К}$ ; 3 —  $1113^\circ \text{ К}$ .

УДК 621.357.5

А. Н. БАРАБОШКИН, В. В. ПУЗАКОВ, З. С. МАРТЕМЬЯНОВА

**СТРУКТУРА ОСАДКОВ ДВУОКСИ УРАНА,  
ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВЛЕННОЙ СМЕСИ ХЛОРИДОВ  
КАЛИЯ, ЛИТИЯ И УРАНИЛА**

Изучена структура осадков двуокиси урана, полученных электролизом расплава  $3LiCl-2KCl-UO_2Cl_2$  при различных плотностях тока и температурах.

Показано, что сплошные осадки двуокиси урана обладают текстурой с осью  $\langle 111 \rangle$  в направлении поля. Совершенство текстуры растет с утолщением осадка и достигает максимума при плотности тока  $10 \text{ ма/см}^2$  и температуре  $400^\circ \text{C}$ .

Установлено, что осадок растет в соответствии с принципом геометрического отбора, а текстура осадка является текстурой роста.

Показано, что к уменьшению степени совершенства текстуры приводит напряженные осадки, получаемые при относительно низких температурах или высоких плотностях тока.

Ранее нами был изучен механизм катодного осаждения и структура осадков двуокиси урана, полученных электролизом высокотемпературных хлоридных расплавов [1].

Однако высокая температура предъявляет жесткие требования к обслуживанию ванны и к конструкционным материалам. Кроме того, катодные осадки двуокиси урана из солевых смесей, полученные при относительно низких температурах, имеют лучшие качества: они мелкозернисты, с более сглаженной поверхностью, меньшим процентом скрытой пористости, большей плотностью осаждаемого материала [1, 2]. При низких температурах меньше степень термического разложения уранилхлорида в расплаве, которое является одной из причин катодного осаждения нестехиометрической двуокиси урана [3]. Нами исследовано электроосаждение двуокиси урана из низкотемпературной эвтектической смеси хлоридов калия и лития, содержащей хлорид уранила. В данной работе рассматривается влияние условий электролиза на структуру катодных осадков, полученных из этого расплава.

**Методика эксперимента**

Опыты проводились в герметически закрываемой кварцевой пробирке. Хлориды калия и лития марки «х. ч.» предварительно обезвоживали и сплавляли по известной методике [4]. Хлорид уранила в расплав задавали посредством введения закиси — окиси, которую хлорировали сухим хлористым водородом до полного растворения. Общая концентрация урана в электролите и валентных состояний его ионов определялись химическим анализом.

Катодом служила платиновая пластина, которую перед опытом электролитически полировали, промывали в спирте и сушили. В качестве анодов использовали стержни из спектрально чистого угля.

Предварительно расплав  $1,5 \text{ г}$  продували сухим хлористым водородом и в течение опыта поддерживали над расплавом атмосферу хлористого водорода. Среднюю толщину покрытия и катодный выход по току определяли по привесу электрода. Фазовый состав осадков контролировали рентгенографически и полиграфически [5].

У полученных осадков двуокиси урана исследовали микроструктуру поверхности, шлифы поперечных сечений, крупность зерна, микротвердость и ориентацию зерен в осадке: поверхность и шлифы осадков — на микроскопе МИМ-8, микротвердость — прибором ПМТ-3, степень совершенства текстуры — на рентгеновском дифрактометре УРС-50ИМ в железном излучении при напряжении  $30 \text{ кВ}$  и токе  $8 \text{ ма}$ . Методика определения степени совершенства текстуры описана ранее [6].

Крупность зерна в осадке определялась рентгенографически по методике, подробно представленной в работе [7].

**Результаты опытов**

Была проведена серия опытов с целью выяснить, как влияют на структуру катодных осадков двуокиси урана изменения температуры, плотности тока, продолжительности электролиза.

**Влияние температуры.** Влияние изменения температуры на структуру катодных осадков изучалось в интервале  $375-500^\circ \text{C}$ . Все осадки получены одинаковой толщины ( $150 \text{ мк}$ ) при плотности тока  $10 \text{ ма/см}^2$  и концентрации урана в расплаве  $14,2 \text{ вес. \%}$ . Анализ на фазовый состав осадков показал отношение  $O : U = 2,02$ .

Осадок двуокиси урана, полученный при  $375^\circ \text{C}$  (рис. 1, а), очень мелкозернистый, с неровной поверхностью в виде бугорков, пересеченных множеством канавок (рис. 1, а), осадки, полученные при  $400^\circ \text{C}$  (рис. 1, б), имеют гладкий фронт роста, однако уже при  $425^\circ \text{C}$  (рис. 1, в) видна огранка зерен, причем наблюдается преимущественная ориентация плоскостей (111) относительно подкладки. При  $450^\circ \text{C}$  крупность зерна резко увеличивается и потом монотонно возрастает с температурой (рис. 2).

На шлифах осадков (рис. 3) видна столбчатая структура, уменьшение числа зерен в сечении, параллельном поверхности подкладки, по мере удаления от нее; некоторые зерна простираются через всю толщину осадка.

Таблица 1  
Зависимость степени совершенства текстуры от температуры \*

$t, ^\circ \text{C}$	$H/h$	$2\alpha, \text{ град}$	$S_T, \text{ град}^{-1}$	$S_T (\text{ср}), \text{ град}^{-1}$
375	4,0 5,1	28 20	0,18 0,175	0,18
400	43 36	9 11,8	4,80 3,03	3,02
400	51	10,5	4,85	4,85
425	5,5 5,8	24 25	0,23 0,23	0,23
425	16,5 8,0	13,5 15	1,22 0,53	0,88
450	10,8 5,8	18 10	0,60 0,58	0,59
450	5,0 5,4	22 20	0,23 0,27	0,25
475	2,8	23	0,12	0,12
500	—	—	—	0

\*  $H = I_{\text{макс}} - I_{\text{фон}}$   $h = I_{\text{ст}} - I_{\text{фон}}$   $S_T = \frac{H/h}{2\alpha}$

На шлифе рис. 3, б видно много сколов (особенно по границам зерен), которые обусловлены высокой хрупкостью материала.

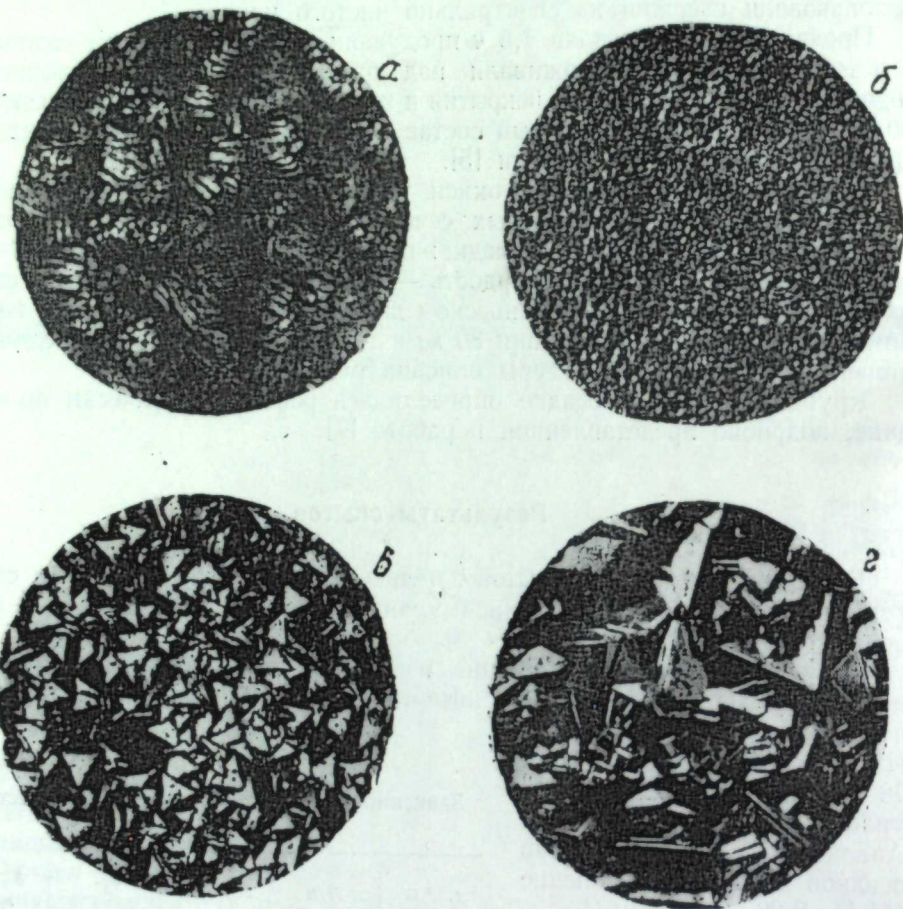


Рис. 1. Структура поверхности осадков двуокиси урана, полученных при  $i_k = 10 \text{ ма/см}^2$  и различных температурах.  
а — 375; б — 400; в — 425; г — 450° С.  $\times 200$ .

Микротвердость осадков двуокиси урана, замеренная по шлифам при нагрузке 100 г, колеблется в пределах 370—390 кг/мм<sup>2</sup>.

Рентгенограммы катодных осадков, полученных при температуре 400° С, показывают, что зерна в осадке имеют значительную преимущественную

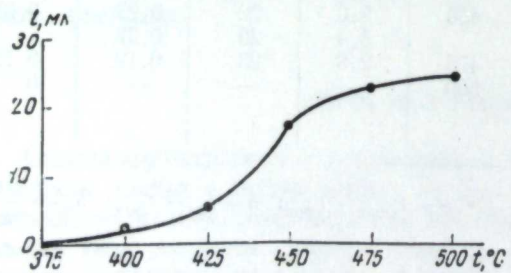


Рис. 2. Зависимость крупности зерна осадков двуокиси урана от температуры.

ориентацию (рис. 4), а осью их текстуры является кристаллографическое направление  $\langle 111 \rangle$ .

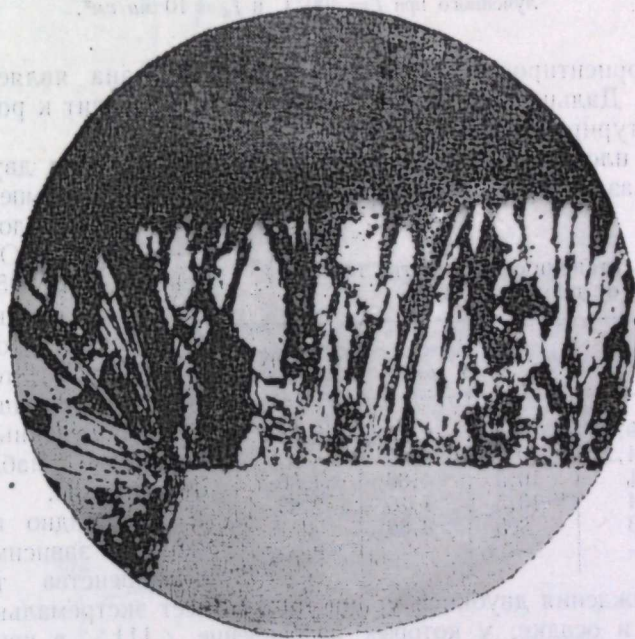
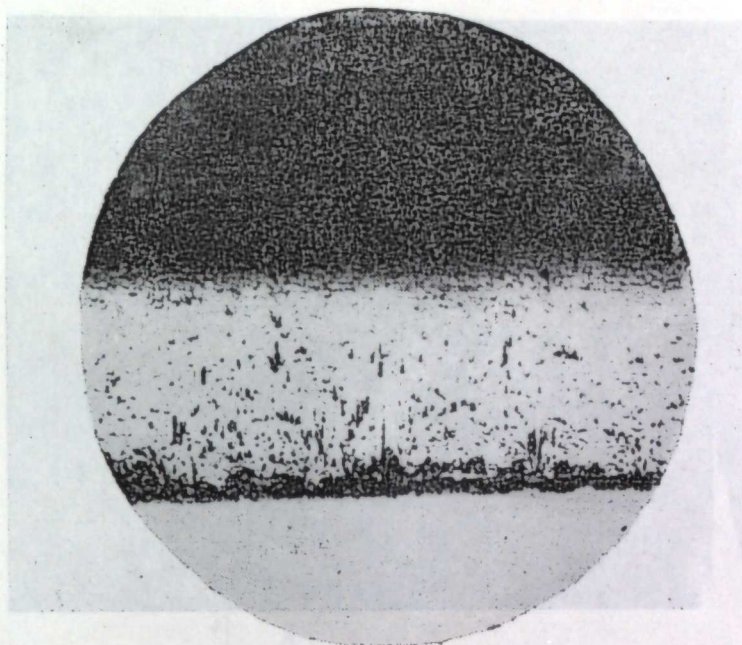


Рис. 3. Шлифы поперечного сечения осадков двуокиси урана, полученных при  $i_k = 10 \text{ ма/см}^2$  и различных температурах.  
Вверху — 400; внизу — 450° С.  $\times 300$ .



На основе экспериментальных данных (табл. 1) найдена зависимость степени совершенства текстуры от температуры (рис. 5). Она имеет экстремальный характер. Из графика видно, что наиболее благоприятной для

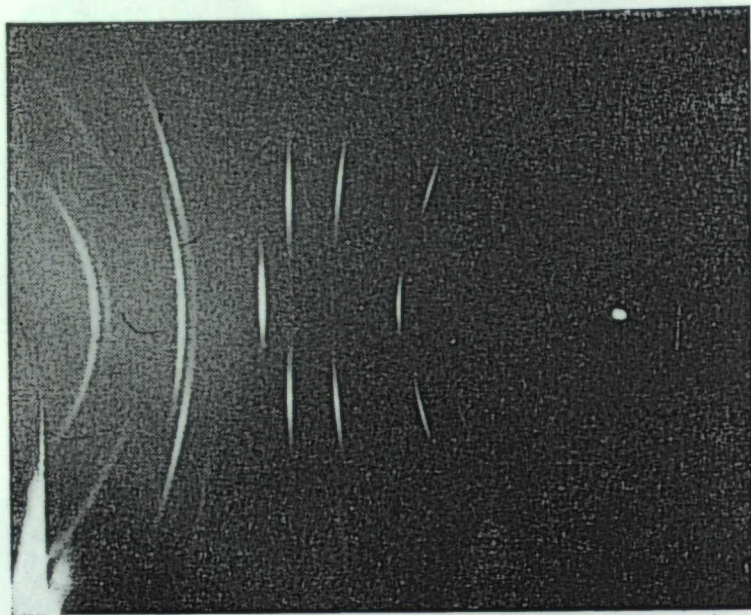


Рис. 4. Рентгенограмма осадка двуокиси урана толщиной 150 мк, полученного при  $t = 400^\circ\text{C}$  и  $i_k = 10 \text{ ма/см}^2$ .

получения ориентированных осадков двуокиси урана является температура  $400^\circ\text{C}$ . Дальнейшее повышение до  $500^\circ\text{C}$  приводит к росту почти совсем нетекстурированных осадков.

**Влияние плотности тока.** Сплошные катодные осадки двуокиси урана из ванны указанного выше состава были получены при температуре  $400^\circ\text{C}$  в интервале плотностей тока  $5\text{--}50 \text{ ма/см}^2$ . Осадки, полученные при  $5\text{--}20 \text{ ма/см}^2$ , плотные, гладкие, хорошо сцепленные с основой. При плотностях тока свыше  $20 \text{ ма/см}^2$  нарушается целостность полученных осадков на подкладке, наблюдается их отслаивание.

Как видно из рис. 6 и табл. 2, зависимость степени совершенства текстуры от скорости осаждения двуокиси урана также имеет экстремальный характер. Доля зерен в осадке, у которых направление  $\langle 111 \rangle$  в кристаллической решетке близко к перпендикуляру к подкладке, максимальна при плотности тока  $10 \text{ ма/см}^2$ . При дальнейшем увеличении плотности тока степень совершенства текстуры падает и уже при  $50 \text{ ма/см}^2$  наступает полная кристаллографическая разориентировка зерен.

**Влияние продолжительности электролиза.** Опыты по длительному электролизу проводили из расплава  $3\text{LiCl} - 2\text{KCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$  при концен-

Таблица 2

Зависимость степени совершенства текстуры от плотности тока

$i_k$ , ма/см <sup>2</sup>	$H/h$	$2\alpha$ , град	$S_T$ , град <sup>-1</sup>	$S_T$ (ср), град <sup>-1</sup>
5	19,1 34,2	16,5 10	1,16 3,42	2,29
10	51	10,5	4,86	4,86
20	24 33	13,5 8,5	1,76 3,89	2,83
50	—	—	—	0

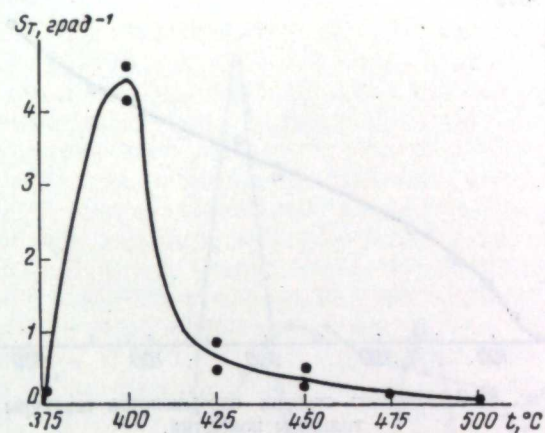


Рис. 5. Изменение степени совершенства текстуры в зависимости от температуры электролиза.

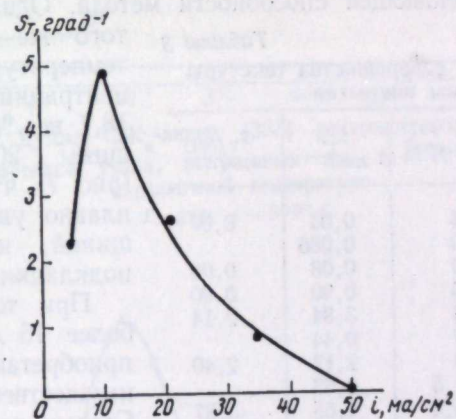


Рис. 6. Зависимость степени совершенства текстуры от катодной плотности тока.

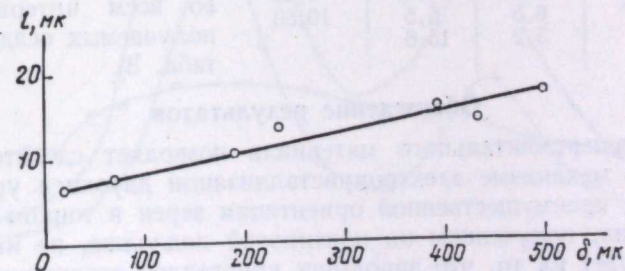


Рис. 7. Изменение величины зерна в зависимости от толщины покрытия.

трации уранилхлорида 25 вес.%, температуре 400°С и плотности тока 10 ма/см<sup>2</sup>. Все полученные осадки двуокиси урана в интервале толщины

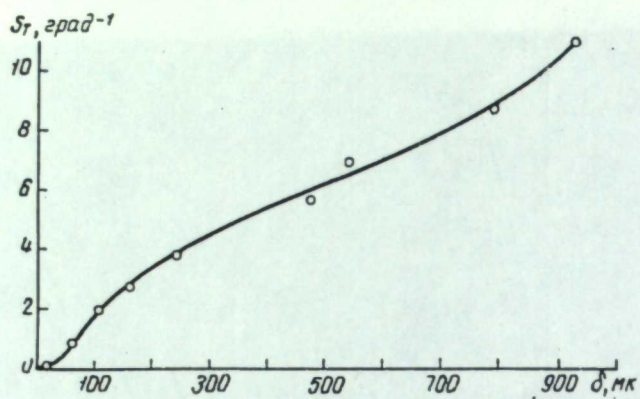


Рис. 8. Зависимость степени совершенства текстуры от толщины покрытия.

15—930 мк плотные, с гладкой блестящей поверхностью, с отношением  $O : U = 2,01$ .

Показать изменение величины зерна с толщиной слоя не удалось из-за недостаточной разрешающей способности метода. Однако на осадках из

Таблица 3  
Зависимость степени совершенства текстуры от толщины покрытия

$\delta$ , мк	$H/h$	$2\alpha$ , град	$S_T$ , град <sup>-1</sup>	$S_T$ (ср), град <sup>-1</sup>
17	2,2	44	0,05	0,07
	3,4	40	0,086	
29	3,2	40	0,08	0,08
62	14,4	16	0,90	0,90
104	30,8	8	3,84	2,14
	8,4	19	0,44	
132	26	12	2,17	2,40
	30,4	11,5	2,63	
240	39,5	8,5	4,65	3,87
	32,4	10,5	3,09	
485	43,2	8	5,40	5,40
550	37	7	5,27	7,08
	42,7	4,8	8,90	
790	40,5	4,9	8,30	8,30
930	35,7	6,5	5,5	10,50
	50	3,2	15,6	

того же расплава, но при температуре 500°С и концентрации уранилхлорида 18,7 вес.% в интервале толщины 20—500 мк видно (рис. 7), что крупность зерна плавно увеличивается с толщиной, начиная почти от подкладки.

При толщинах покрытия более 15 мк зерна в осадке приобретают заметную преимущественную ориентацию. Степень совершенства текстуры резко увеличивается начиная с толщины порядка 50 мк и продолжает расти во всем интервале толщин получаемых осадков (рис. 8, табл. 3).

### Обсуждение результатов

Анализ экспериментального материала позволяет сделать некоторые заключения о механизме электрокристаллизации двуокиси урана.

Отсутствие преимущественной ориентации зерен в тонком слое осадка двуокиси урана, полученном на платиновой подложке, не имеющей текстуры, указывает на то, что зародыши кристаллов возникают без какой-либо преимущественной ориентации и этот процесс зарождения не определяет развитие текстуры осадка.

Столбчатая структура катодного осадка, укрупнение одних зерен по мере удаления от подкладки и исчезновение других и, следовательно, уменьшение числа кристаллов на поверхности осадка с его утолщением:

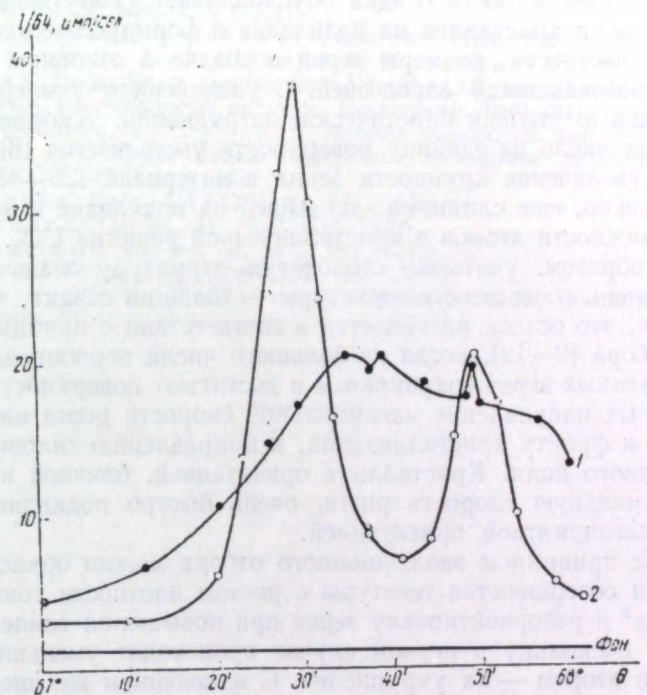


Рис. 9. Дуплет  $CuK_{\alpha}$ -линии (333) рентгенограммы осадков двуокиси урана, полученных при  $i_k = 10$  ма/см<sup>2</sup> и различной температуре. 1 — 375; 2 — 500°С.

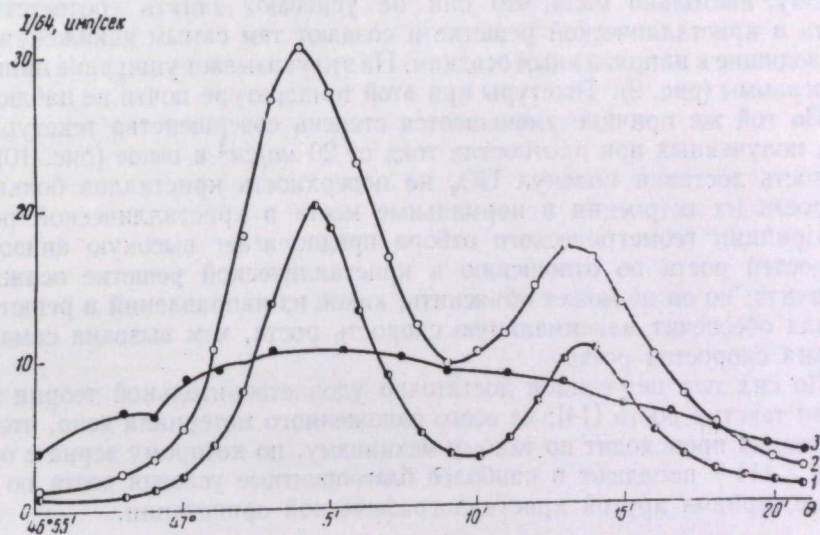


Рис. 10. Дуплет  $CuK_{\alpha}$ -линии (333) рентгенограммы осадков двуокиси Урана, полученных при температуре 400°С. Плотность тока: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 50 ма/см<sup>2</sup>.

свидетельствуют о том, что зарождение новых кристаллов при росте осадка не происходит.

Такой механизм роста осадка обуславливает существенную роль стадии зарождения кристаллов на подкладке в формировании структуры покрытия. В частности, размеры зерен в осадке в основном определяются числом образовавшихся зародышей. С увеличением температуры снимаются в какой-то степени кинетические затруднения, ускоряется рост зародышей, а их число на единицу поверхности уменьшается [8].

Резкое увеличение крупности зерна в интервале 425—450° С обусловлено, возможно, еще слиянием зародышей на подкладке вследствие увеличения подвижности атомов в кристаллической решетке  $UO_2$ .

Таким образом, учитывая столбчатую структуру осадков и характер кривой степень совершенства текстуры — толщина осадка, можно сделать заключение, что осадок развивается в соответствии с принципом геометрического отбора [9—12], когда из большого числа первоначально случайно ориентированных зерен сохраняются и достигают поверхности осадка лишь те, у которых направление максимальной скорости роста наиболее близко к нормали к фронту кристаллизации, к направлению силовых линий концентрационного поля. Кристаллы с ориентацией, близкой к обеспечивающей максимальную скорость роста, очень быстро подавляют рост зерен с менее благоприятной ориентацией.

Этим же принципом эволюционного отбора можно объяснить увеличение степени совершенства текстуры с ростом плотности тока в интервале 5—10  $ма/см^2$  и разориентировку зерен при повышении температуры от 400 до 500° С, поскольку в первом случае происходит уменьшение размеров зерен, а во втором — их укрупнение. С изменением же числа зародышей кристаллов на единицу поверхности подкладки, естественно, связана толщина слоя, за который количество кристаллов в продольном сечении осадка уменьшается в одно и то же число раз [13].

В случае предельно низкой рабочей температуры 375° С подвижность атомов в кристаллической решетке и на ее поверхности (ад-атомов), по-видимому, настолько мала, что они не успевают занять соответствующие места в кристаллической решетке и создают тем самым искажения в ней, приводящие к напряженным осадкам. На это указывает уширение линии рентгенограммы (рис. 9). Текстуры при этой температуре почти не наблюдаются.

По той же причине уменьшается степень совершенства текстуры осадков, полученных при плотностях тока от 20  $ма/см^2$  и выше (рис. 10), когда скорость доставки молекул  $UO_2$  на поверхность кристаллов больше, чем скорость их встроения в нормальные места в кристаллической решетке.

Принцип геометрического отбора предполагает высокую анизотропию скоростей роста по отношению к кристаллической решетке осаждаемого продукта, но он не может объяснить, какое из направлений в решетке кристалла обеспечит максимальную скорость роста, чем вызвана сама анизотропия скоростей роста.

До сих пор нет единой достаточно удовлетворительной теории образования текстур роста [14]; из всего изложенного материала ясно, что развитие осадка происходит по такому механизму, по которому зерна с ориентацией  $\langle 111 \rangle$  попадают в наиболее благоприятные условия роста по сравнению с зернами другой кристаллографической ориентации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Барабошкин, В. В. Пузаков, К. П. Тарасова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 15, 131 (1970).
2. G. E. Benedickt, K. M. Harmon, G. Jansen, G. K. Mudge, F. A. Scott. New nuclear materials including non-metallic fuels. Proc. Conf. Prague, 1963, VI, Vienna, Internat. Atom. Energie Agency, 1963.

3. М. В. Смирнов, В. Е. Комаров, А. П. Корюшин. Атомная энергия, 22, 30 (1967).
4. М. В. Смирнов, В. А. Комаров, А. Н. Барабошкин. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 2, 9 (1961).
5. Y. C. Tondanaische, T. Kikindai. Bull. Soc. Chim. France, 3, 875 (1966).
6. А. Н. Барабошкин, А. Ф. Шунайлов, В. А. Мартынов, З. С. Мартыянова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 15, 51 (1970).
7. Г. С. Жданов. Рентгенография металлов. Приложение, 1940/1941.
8. А. Н. Барабошкин, К. А. Калиев. Атомная энергия, 25, вып. 3 (1968).
9. К. М. Горбунова. Труды Второй конференции по коррозии металлов, т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1943, стр. 143.
10. Г. Г. Леммлейн. Докл. АН СССР, 48, 177 (1945).
11. А. В. Шубников. Там же, 51, № 9, 679 (1949).
12. А. Н. Колмогоров. Там же, 65, № 5, 681 (1949).
13. A. Van der Drift. Philips Res. Repts, 22, 267 (1967).
14. Л. С. Палатник, К. И. Папилов. Ориентированная кристаллизация. М., «Металлургия», 1964.

УДК 621.357.7

К. П. ТАРАСОВА, А. Н. БАРАБОШКИН, З. С. МАРТЕМЬЯНОВА

### ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ ОСАДКОВ ХРОМА

Изучена структура катодных осадков хрома, полученных электролизом хлоридно-фторидных и фторидных расплавов. Показано, что из этих расплавов могут быть получены беспористые покрытия на никеле, меди, молибдене, ниобии и сплавах ВН-2 и ВН-3. Размер зерен в осадках уменьшается при возрастании мольного отношения F/Cr до 10; дальнейшее увеличение концентрации фтора не сказывается существенно на дисперсности кристаллов. Осадки хрома обладают аксиальной текстурой роста с направлением  $\langle 100 \rangle$ , перпендикулярным подложке. Текстура совершенствуется с увеличением толщины осадка, плотности тока и отношения F/Cr.

В предыдущих работах [1, 2] нами сообщалось о получении хромовых покрытий электролизом хлоридных расплавов. Однако покрытия эти были шероховаты и состояли из очень крупных кристаллов. Кроме того, из хлоридных расплавов не удается получить хорошо сцепленные с подкладкой осадки на ниобии и его сплавах. Чтобы уменьшить размер зерен в осадке, в расплав внесли фторид-ион, который образует с хромом комплексные ионы и может действовать как депассиватор, растворяя оксидные пленки.

#### Методика эксперимента

Опыты проводились в герметичном реакторе из нержавеющей стали в атмосфере инертного газа. Контейнером для электролита служил тигель из монель-металла. Анодами были кусочки хрома ( $3 \times 3 \times 1,5$  см), закрепленные на молибденовом токоподводе. В качестве катодов в большей части опытов использовали никелевые пластинки  $1,5 \times 1,0$  см<sup>2</sup>, электролитически полированные.

Электролитом-растворителем для хлоридно-фторидных ванн служила эквимольная смесь NaCl — KCl с добавкой NaF. Хром в расплав вводили в виде CrCl<sub>2</sub>.

В чисто фторидных ваннах использовали эвтектическую смесь LiF — NaF — KF. Хром в этом случае в расплав добавляли в форме гексафторхромата калия (K<sub>2</sub>CrF<sub>6</sub>), который получали заранее нагреванием смеси KHF<sub>2</sub> с CrO<sub>3</sub> в платиновом тигле [3]. Перед электролизом расплавленный электролит вакуумировали в течение 4 ч для полного удаления фтористого водорода.

Полученные осадки отмывали от солей горячей водой. По привесу определяли выход по току и толщину покрытия. Поверхность осадков и шлифы поперечных сечений изучали на микроскопе МИМ-8. Текстуру осадков

исследовали рентгенографически на аппарате [УРС-55 в Mo-излучении в камере РК ОП-А. Угол между пучком и плоскостью образца составлял 10°.

#### Результаты

**Крупность зерен.** Была проведена серия опытов при 800°С и плотности тока 0,025 а/см<sup>2</sup> с расплавом, содержащим 3,5 вес.% CrCl<sub>2</sub> и различные добавки фтор-иона. Увеличение концентрации фтор-иона в расплаве

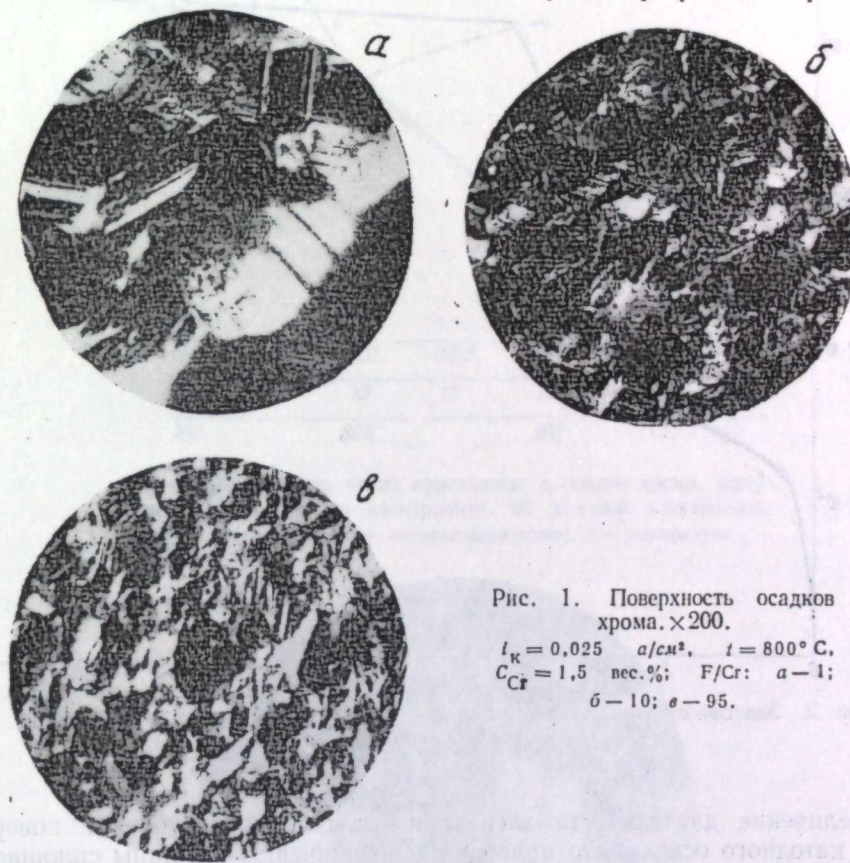


Рис. 1. Поверхность осадков хрома.  $\times 200$ .

$i_k = 0,025$  а/см<sup>2</sup>,  $t = 800^\circ$  С,  
 $C_{Cr} = 1,5$  вес.%; F/Cr: а — 1;  
б — 10; в — 95.

до мольного отношения F/Cr  $\leq 10$  привело к измельчению зерна в покрытии (рис. 1 и 2). Дальнейшее возрастание содержания фторида вплоть до чисто фторидного расплава уже не оказывало существенного влияния на размеры кристаллитов. Однако осадки, полученные из смешанной хлоридно-фторидной ванны, хоть и мелкозернисты, но сильно шероховаты, поэтому влияние других параметров электролиза исследовалось лишь для чисто фторидной ванны.

Было найдено, что плотные хорошо сцепленные с подкладкой покрытия хрома образуются в расплавах, содержащих от 5 до 20 вес.% гексафторхромата калия в интервале температур 700—900° и плотностей тока 0,01—0,1 а/см<sup>2</sup> на подложках из меди, никеля, молибдена, ниобия и сплавах ВН-2 и ВН-3. Крупность зерен растет с увеличением концентрации, температуры и понижением плотности тока (рис. 3). При концентрации гексафторхромата

35% и выше на катоде образуются отдельные не сцепленные между собой кристаллы хрома. Выход по току осадков хрома, полученных из хлоридно-фторидных расплавов, составлял 200, из фторидных 250 мк/а·ч.

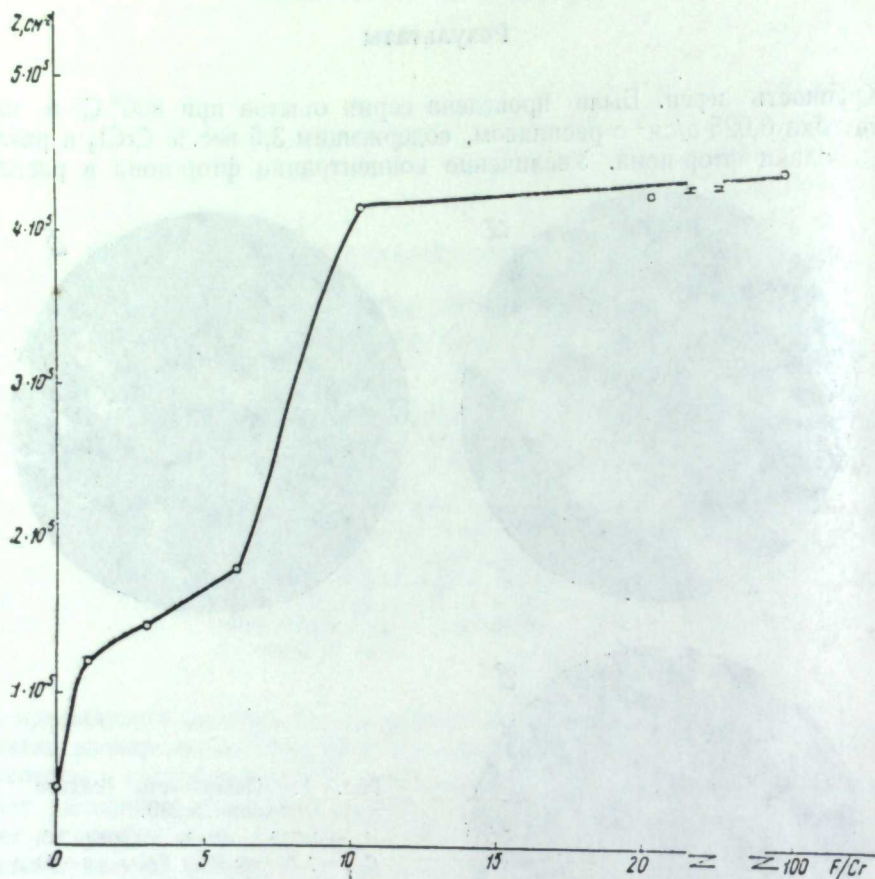


Рис. 2. Зависимость числа кристаллов в осадке хрома от содержания фтора в электролите.

Увеличение длительности электролиза вызывает огрубление поверхности катодного осадка, что приводит к ограничению толщины сплошного слоя до 200—250 мк. Как видно из рис. 4, по мере утолщения осадка уменьшается число зерен в сечении, параллельном подложке. Все зерна хрома растут только от нее.

Микротвердость осадков хрома, определенная на приборе ПМТ-3 при нагрузке 100 г, — 170—180 кг/мм² — сравнима с микротвердостью осадков хрома, полученных электролизом фторидных расплавов Меллорсом и Сендерофом [4] и значительно меньше, чем для гальванических покрытий хрома, осажденных из водных растворов (300—900 кг/мм²). Такие низкие значения твердости свидетельствуют о чистоте полученных осадков. Невелико в осадке и содержание примесей металлов. Даже при осаждении на никелевой подложке и токоподводах из молибдена содержание Ni и Mo в хромовом покрытии меньше 0,001%.

**Текстура осадков.** По мере увеличения содержания фторид-иона в расплаве зерна в осадке получают преимущественную ориентацию с направлением  $\langle 100 \rangle$ , перпендикулярным плоскости подложки. Степень совершен-

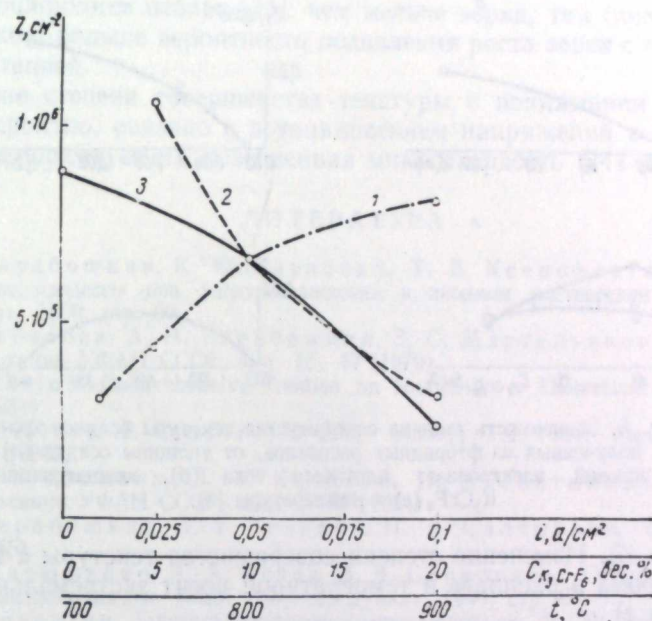


Рис. 3. Зависимость числа кристаллов в осадке хрома, полученном из фторидного электролита, от условий электролиза. 1 — плотность тока; 2 — концентрация хрома; 3 — температура.

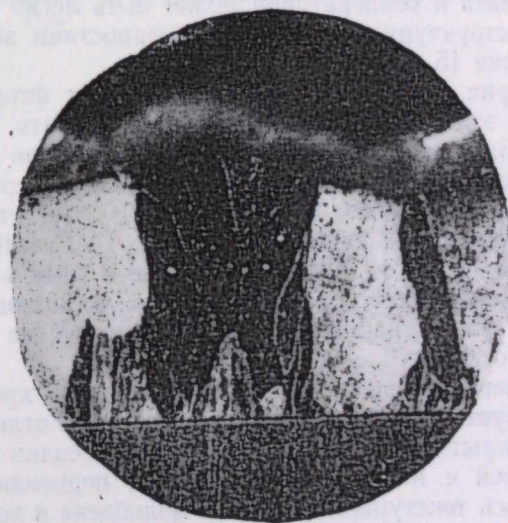


Рис. 4. Шлиф поперечного сечения осадков хрома, полученных из фторидного электролита.  $\times 200$ .

$C_{K_2CrF_6} = 10$  вес. %.  $t = 800^\circ C$ ,  $i_K = 0.025$  а/см².

ства текстуры ( $S_T$ ), которая определялась как обратная величина угла расщепления текстурного максимума линии (100) на рентгенограмме ( $S_T = 1/\alpha$ ), увеличивается при утолщении осадка и возрастании катодной плотности

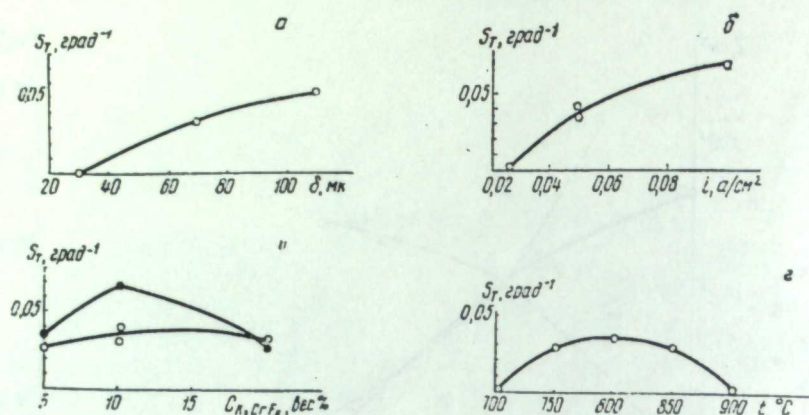


Рис. 5. Зависимость степени совершенства текстуры осадков хрома, полученных из фторидных расплавов, от толщины осадка (а) и условий электролиза: плотности тока (б), концентрации  $\text{K}_2\text{CrF}_6$  (в) и температуры (г).

тока (рис. 5 а, б). Изменение степени совершенства текстуры с концентрацией ионов хрома в расплаве и температурой носит экстремальный характер (рис. 5 в, г).

#### Обсуждение результатов

Изменение крупности зерен в покрытии с плотностью тока, концентрацией гексафторхромата и температурой может быть легко объяснено, учитывая столбчатую структуру осадка, закономерностями зарождения кристаллов на подложке [5, 6].

Измельчение зерна с увеличением концентрации фторид-иона может быть истолковано с этих же позиций, если предположить, что существуют затруднения в разряде комплексных фторидных анионов хрома. Активационная составляющая перенапряжения в начальный период роста зародышей, замедляя скорость роста кристаллов, вызывает увеличение числа зародышей, возникающих на катоде. Отношение  $F : \text{Cr} = 10$ , по-видимому, достаточно не только для того, чтобы связать весь хром в комплекс, но и почти полностью подавить диссоциацию комплексных ионов, поэтому дальнейшее увеличение концентрации фтора в электролите не сказывается на крупности зерен в осадке.

Увеличение степени совершенства текстуры осадков хрома с толщиной осадка свидетельствует о том, что это текстура роста. В отличие от полученных из расплава покрытий молибдена и вольфрама, осадки хрома обладают аксиальной текстурой с направлением  $\langle 100 \rangle$ , перпендикулярным подложке. Такую же ось текстуры имеют слои молибдена и вольфрама, осаждаемые из газовой фазы при термическом разложении карбониллов этих металлов [7], и электролитические осадки хрома, полученные из водных растворов [8]. Каков механизм, вызывающий преимущественный рост зерен с ориентацией  $\langle 100 \rangle$  (перпендикулярной подложке), для металлов с ОЦК-решеткой не ясно. Текстура с осью  $\langle 100 \rangle$  не объясняется теорией двумерного зарождения [9], а также двойниковым механизмом [10], поскольку направление  $\langle 100 \rangle$  не лежит в плоскости двойникового (112), характерной для металлов с ОЦК-решеткой.

Совершенствование текстуры с возрастанием отношения  $F : \text{Cr}$ , увеличением плотности тока и снижением температуры от  $900$  до  $800^{\circ}\text{C}$  идет параллельно с измельчением зерна в осадке и вполне объясняется принципом «эволюционного» отбора [11]: чем мельче зерна, тем (при равной толщине осадков) больше вероятность подавления роста зерен с неблагоприятной ориентацией.

Снижение степени совершенства текстуры с понижением температуры до  $700^{\circ}$ , вероятно, связано с возникновением напряжений в осадках [12], о чем свидетельствует их повышенная микротвердость ( $244 \text{ кг/мм}^2$ ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Барабошкин, К. П. Тарасова, Т. Б. Ксенофонтова. Электрохимические процессы при электроосаждении и анодном растворении металлов. М., «Наука», 1969, стр. 96.
2. К. П. Тарасова, А. Н. Барабошкин, З. С. Мартемьянова. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 15, 40 (1970).
3. J. W. Mellor. Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, XI, 364 (1931).
4. G. W. Mellors, S. Senderoff. Belg. 640801, 1.4. 1964. Chem. Abstr., 62, 15768h (1965).
5. А. Н. Барабошкин, Л. Т. Косихин, Н. А. Салтыкова. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 5, 89 (1964).
6. А. Н. Барабошкин, Л. Т. Косихин, Н. А. Салтыкова. Там же, вып. 7, 47 (1965).
7. Н. Н. Матюшенко, А. А. Розен, В. В. Сагалович. Структура и свойства металлических пленок. Киев, «Наукова думка», 1966, стр. 84.
8. С. М. Кочергин. Текстура электроосажденных металлов. М., Metallurgizdat, 1960.
9. N. A. Rangarov. J. Electroanal. Chem., 9, 70 (1965).
10. А. Н. Барабошкин, А. Ф. Шунайлов, В. А. Мартынов, З. С. Мартемьянова. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 15, 51 (1970).
11. A. Van der Drift. Philips Res. Repts, 22, 267 (1967).
12. А. Н. Барабошкин, В. В. Пузаков, З. С. Мартемьянова. Статья в наст. сборнике, стр. 110.

УДК 541. 138.3—143

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

### ПОЛУЧЕНИЕ СПЛОШНЫХ ОСАДКОВ ВАНАДИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Изучено осаждение ванадия при электролизе хлоридных и бромидно-хлоридных расплавов при температурах 400—700°С. При  $i_k = 10 \div 20$  ма/см<sup>2</sup> и 400—450° получены сплошные катодные осадки толщиной в несколько миллиметров без заметного дальнейшего разрастания поверхности в дендритный осадок. Повышение температуры и плотности тока приводит к росту дендритов.

В настоящее время электролизом расплавов получены в виде сплошных катодных осадков все переходные металлы IV—VI групп, кроме ванадия и титана [1—3]. Естественно, что и для этих двух металлов разработка способа получения компактных осадков представляет интерес не только для их электролитического выделения, но и для нанесения качественных покрытий.

В работе [4] авторы пришли к выводу, что одним из необходимых условий для получения сплошных осадков на катоде является поддержание температуры электролиза ниже температуры начала рекристаллизации получаемого металла. Исходя из этих соображений, мы попытались получить сплошной осадок ванадия при достаточно низкой температуре электролиза.

Осаждение было изучено при рафинировании ванадия, так как в этом случае значительно легче соблюсти также необходимое, по нашему мнению, условие — поддержание в процессе электролиза средней валентности ионов получаемого металла, близкой к равновесному значению.

#### Экспериментальная часть

При электролизе был использован электролит двух составов: эвтектическая смесь хлоридов лития и калия, в которую добавляли 5 вес.% VCl<sub>2</sub> и бромидно-хлоридный расплав, содержащий (в вес.%) KBr — 37, NaBr — 33, MgCl<sub>2</sub> — 22 и VBr<sub>2</sub> — 8. В обоих случаях процесс можно было вести ниже 500°С.

Перед употреблением соли тщательно обезвоживали и при приготовлении электролита принимали соответствующие меры, предотвращающие гидролиз.

Ванадий в расплав задавали либо добавлением необходимого количества соответствующего его галогенида, либо анодным растворением металла. В последнем случае использовали электролизер с разделенными пористой диафрагмой электродными пространствами, или на катоде во время анодного растворения восстанавливали галонид.

Все опыты проводили в электролизере закрытого типа под атмосферой очищенного аргона. Электролит, количество которого обычно было около 1,5 кг, помещали в ванадиевый тигель, служивший одновременно анодом. Перед нагреванием электролизер проверяли на герметичность, откачивали и заполняли аргоном. Эту операцию проводили несколько раз. Температура ванны вначале повышалась до 700—750° и проводился очистной электролиз при  $i_k > 0,1$  а/см<sup>2</sup>. Только после этого устанавливалась нужная температура и начинался основной электролиз. Катодами использовались молибденовые и никелевые стержни диаметром 3—10 мм. Опыты были проведены в интервале температур 400—700° и плотностей тока 0,01—1,0 а/см<sup>2</sup>.

#### Результаты опытов

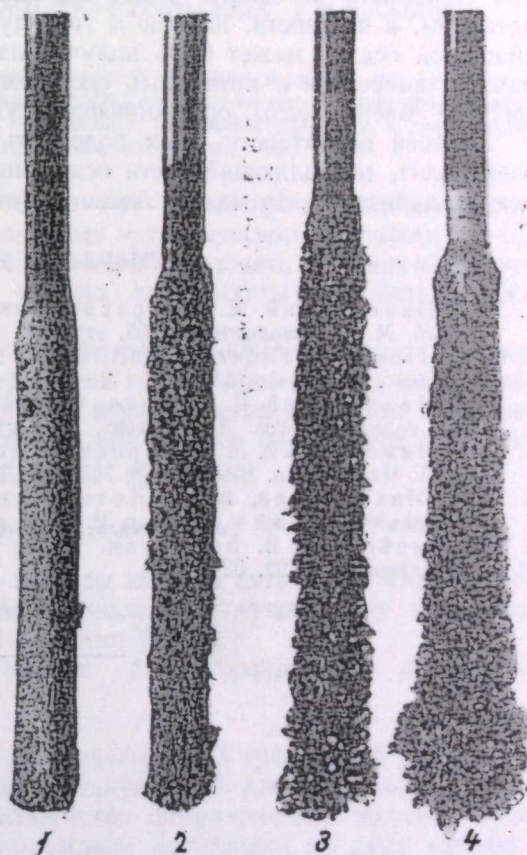
На фотографии катодных осадков (см. рисунок), полученных в расплаве KCl—LiCl, содержащем 5 вес.% VCl<sub>2</sub>, при плотности тока 10 ма/см<sup>2</sup>, видно,

что при температуре 400° осадок ванадия сплошной, без какой-либо заметной тенденции к разрастанию в дендритный. Повышение температуры при одинаковых остальных условиях электролиза всегда приводило к образованию дендритного более крупнокристаллического осадка ванадия. Аналогичная картина наблюдается и при повышении катодной плотности тока. При  $i_k = 10 \div 20$  ма/см<sup>2</sup> образуется сплошной осадок ванадия, а при более высоких значениях разрастаются дендриты.

Характер осаждения ванадия из бромидно-хлоридного электролита, содержащего 8 вес.% VBr<sub>2</sub>, ничем не отличался от осаждения в хлоридном расплаве. При температуре 400—450° и катодной плотности тока 10—20 ма/см<sup>2</sup> были получены также сплошные осадки ванадия. Повышение температуры и плотности тока приводило к образованию дендритного осадка. В ряде опытов в бромидно-хлоридном расплаве MgCl<sub>2</sub> был заменен на LiCl.

Такая замена не сказалась на осаждении сплошного осадка.

В литературе отсутствуют диаграммы плавкости использованных нами солевых систем, поэтому приходилось опытным путем находить предельно допустимую концентрацию ванадия в расплаве, при которой в электролите не выпадают твердые солевые фазы и он не густеет при наиболее низких



Катодные осадки ванадия в расплаве KCl—LiCl+5 вес.% VCl<sub>2</sub>.  
Условия получения:  $i = 10$  ма/см<sup>2</sup>;  $t$ : 1—400; 2—450; 3—500; 4—700°С.

температурах. Указанные выше концентрации  $VCl_2$  и  $VBr_2$  и были взяты из этих соображений. При более высоких содержаниях ванадия электролит при низких температурах был вязким и вместо сплошного осадка на катоде образовывался мелкокристаллический порошок металла.

Если при получении сплошного осадка ванадия электролит перемешивать, то допустимую плотность тока можно увеличить в 2—3 раза. Это указывает на концентрационные затруднения, связанные с повышенной вязкостью электролита при низких температурах расплава.

Хотя мы и вели наблюдения при низкой анодной плотности тока, но в принципе она не должна играть заметной роли до достаточно высоких значений. Как показывают исследования в бромидных и хлоридных расплавах [5, 6], растворение ванадия почти до  $1 \text{ а/см}^2$  идет с образованием ионов ванадия со средней валентностью, близкой к значению их валентности в равновесном состоянии.

Результаты настоящей работы показывают, что по характеру осаждения сплошного катодного осадка ванадий аналогичен другим изученным металлам, в частности, ниобию и танталу. Так же, как и для последних, сплошной осадок может быть получен из галогенидных расплавов с различным анионным и катионным составом, если при этом не образуются твердые солевые фазы, осложняющие процесс.

По всей вероятности, если подобрать соответствующий низкоплавкий электролит, позволяющий вести осаждение титана ниже его температуры рекристаллизации, то можно также получить сплошные осадки титана.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Е. Ивановский, М. Т. Красильников. Физическая химия расплавленных солей. М., «Металлургия», 1965, стр. 280.
2. G. Mellors, S. Senderoff. Brit. patent, N1007930, 22. 10. 1965. Цит. по реф. ж. хим., 1966, реф. 21J230П.
3. Л. Е. Ивановский, В. Н. Днев. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Л., «Химия», 1968, стр. 341.
4. Л. Е. Ивановский, М. Т. Красильников, В. Н. Днев, В. И. Краев, В. А. Чашихин. ВИНТИ № 755—69 Деп. Реф. ж. хим. 1969, реф. 24Л402.
5. Л. Е. Ивановский, В. А. Котелевский. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков ч. 2. Киев, «Наукова думка», 1969, стр. 169.
6. О. Тюмебеев, В. В. Волейник. Труды Ин-та металлургии и обогащения АН Казахской ССР, 22, 52 (1967).

УДК 621.357.9

О. С. ПЕТЕНЕВ, Л. Е. ИВАНОВСКИЙ

### ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО И РЕВЕРСИВНОГО ТОКА НА ОЧИСТКУ ЦИРКОНИЯ ОТ ГАФНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Исследовано разделение циркония и гафния при электролизе хлоридно-фторидных расплавов импульсным и реверсивным током. Показано, что коэффициент разделения при этом в два-три раза выше, чем при действии постоянного тока.

При электролизе расплавов постоянным током происходит некоторая очистка от гафния осаждаемого на катоде металлического циркония [1—6]. Если полученный таким способом цирконий выдержать определенное время в электролите без тока, то степень его чистоты становится более высокой.

Мы исследовали влияние импульсного и реверсивного токов на получение циркония с наименьшим содержанием гафния при электролизе хлоридно-фторидных расплавов, полагая, что периодическая выдержка осаждаемого на катоде металла или частичное его анодное растворение позволят снизить количество гафния в нем.

#### Экспериментальная часть

Исходные соли электролита — хлориды калия и натрия («х. ч.») и фторцирконат калия предварительно обезвоживались и очищались от продуктов гидролиза по методике, описанной в работе [5].

Соотношение циркония и гафния во фторцирконате составляло

$$1,4 \frac{NiO_2 \cdot 100}{ZrO_2 + NiO_2}$$

Порядок проведения опытов был следующий. В графитовый электролизер открытого типа наплавляли эквимольную смесь хлоридов калия и натрия и добавляли необходимое количество фторцирконата калия. После очистного электролиза цирконий осаждали поочередно на двух катодах. При использовании импульсного тока один из них периодически находился в ванне без тока. Время осаждения катодного осадка и время его выдержки в электролите периодически чередовались в интервале от 30 сек до 10 мин.

Когда изучали влияние реверсивного тока, порядок проведения экспериментов отличался от предыдущего только тем, что во время электролиза один из двух электродов работал катодом, а второй анодно поляризовался (доля этого тока составляла 0,1 от общего тока).

Часть опытов для сравнения выполняли в электролизере закрытого типа. Чтобы легче было сопоставлять результаты исследований, размеры ванны, общий вес загружаемых солей и количество пропущенного электричества во всех опытах были одинаковыми. Циркония, в виде металла и



солей, пропитывающих катодные осадки, за время опыта извлекалось из электролита в полтора раза больше его первоначально загруженного количества.

### Результаты опытов и их обсуждение

В табл. 1 приведены результаты опытов по разделению циркония и гафния при электролизе постоянным, импульсным и реверсивным токами в хлоридно-фторидных расплавах. Осаждение на катоде и выдержка осад-

Таблица 1

Разделение циркония и гафния при электролизе постоянным, импульсным и реверсивным токами

Содержание гафния в полученном металле, $\frac{\text{HfO}_2 \cdot 100}{\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2}$	Коэффициент разделения, $\eta$	Температура электролиза, $^{\circ}\text{C}$	$i_k, \text{a/cm}^2$	Состав электролита		Выход металла по току, %
				Zr, вес. %	$\frac{\text{z-ион F}^-}{\text{z-ион Zr}^{IV}}$	
<b>Постоянный ток</b>						
0,36	4,5	700	1	1,3	—	—
0,32	5,1	800	1	1,3	—	—
0,31	5,2	900	1	1,3	—	—
0,26	6,2	1000	1	1,3	—	—
0,45	3,6	700	3,5	10	7,4	—
0,40	4,0	800	3,5	10	7,2	—
0,29	5,5	900	3,5	10	8,0	—
0,18	8,9	1000	3,5	10	—	—
<b>Импульсный ток</b>						
0,27	12,8	700	1	1,3	19,9	90,4
0,25	13,6	800	1	1,3	15,9	80,2
0,25	14,2	900	1	1,3	17,6	74,8
0,23	15,2	1000	1	1,3	14,7	71,5
0,14	11,6	700	3,5	10	6,8	60,2
0,11	14,3	800	3,5	10	6,5	81,2
0,11	15,0	900	3,5	10	6,6	74,7
<b>Реверсивный ток</b>						
0,10	15,9	800	0,5	10	6,9	50,0
0,10	14,3	800	1,0	10	7,6	64,4
0,14	10,6	800	3,5	10	7,4	71,3

ка без тока в случае импульсного тока так же, как при реверсировании, чередовались через 1 мин. Из таблицы видно, что при одинаковых условиях электролиза реверсивный и импульсный токи позволяют получить цирконий, содержащий значительно меньше гафния, чем его остается при постоянном токе, и повысить тем самым коэффициент их разделения в 3—4 раза.

Часть катодных осадков, полученных импульсным током, выдерживали в ванне без тока в течение 2 ч. Дальнейшая очистка металлического циркония от гафния практически не шла. Прерывание тока от 30 сек до 5 мин существенного влияния на разделение циркония и гафния не оказало. Повышение температуры снижало количество гафния в металле, но температурный эффект в большей степени выражен при электролизе постоянным током. Снижение плотностей прямого и обратного токов (при постоянном их соотношении) благоприятно сказывается на разделении.

Рост концентрации ионов фтора в расплаве при электролизе постоянным током отрицательно влияет на процесс разделения [5]. В случае импульс-

Таблица 2

Анодное растворение металлического циркония, содержащего гафний  $1,07 \frac{\text{HfO}_2 \cdot 100}{\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2}$ , в расплаве KCl—NaCl—2,75 вес. % NaF при  $800^{\circ}\text{C}$

Анодная плотность тока, $\text{a/cm}^2$	Время выдержки или электролиза, ч	Убыль металла, г	Выход циркония в электролит		Колич. гафния в электролите, $\frac{\text{HfO}_2 \cdot 100}{\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2}$	Коэффициент разделения, $\eta$
			г	%		
0,000*	24,0	0,4353	0,3234	74	1,45	1,4
0,002	23,2	0,9446	0,5652	60	1,50	1,4
0,2	1,0	0,9092	0,5400	59	1,15	1,1
0,2	1,0	0,9981	0,5800	58	1,12	1,1

\* Результаты получены при коррозии образцов в расплаве.

ного и реверсивного токов этот эффект был выражен слабо. Поставленные специально для проверки длительные опыты по электролизу реверсивным током подтвердили приведенные выше результаты по разделению циркония и гафния.

Исследования электролиза с применением реверсивного и импульсного токов показали, что по результатам и характеру процессов они мало чем отличаются друг от друга. Роль анодной поляризации, вероятно, такая же, как коррозии при электролизе импульсным током. Чтобы убедиться в этом, изучено поведение гафния при анодном растворении металлического циркония, содержащего гафний, в хлоридно-фторидных расплавах. Опыты х. проводились под атмосферой чистого аргона в ячейке закрытого типа, которая от описанных ранее отличалась тем, что электродные пространства в ней разделены диафрагмой. Для сравнения была изучена коррозия циркония в аналогичных расплавах.

Таблица 3

Коррозия циркония в хлоридно-фторидных расплавах

$t, ^{\circ}\text{C}$	[F], вес. %	Убыль циркония, $\text{g/cm}^2 \cdot \text{ч}$
700	10,0	0,0013
800	10,0	0,0029
900	10,0	0,0068
800	0,5	0,0012
800	2,0	0,0014
800	10,0	0,0029

Результаты исследований, приведенные в табл. 2, показывают, что при выдержке без наложения тока и анодном растворении металлического циркония, содержащего гафний, в хлоридно-фторидных расплавах идет обогащение электролита по гафнию, которое с повышением плотности тока почти прекращается.

Скорость коррозии металлического циркония соизмерима со скоростью анодного растворения при низких плотностях тока, порядка  $10^{-3} \text{ a/cm}^2$  (табл. 3).

Следовательно, при развитой поверхности осаждаемого металлического порошка циркония роль анодной поляризации такая же, как и при выдержке его без тока. Однако выход циркония в электролит неполный, что, вероятно, связано с образованием труднорастворимого соединения трехвалентного циркония [3—7].

При электролизе импульсным и реверсивным токами электролит, пропитывающий катодный осадок, содержит примерно в три раза больше циркония и в четыре раза меньше фтора, чем при применении постоянного тока.

С целью уточнения и проверки полученных результатов в условиях, близких к промышленным, проведены укрупненные лабораторные исследования с применением реверсивного тока. Сила прямого тока была порядка 100 а, обратного — 10 а; частота переключения тока 30 сек. Продолжительность опытов несколько суток. Результаты исследований показали, что при накоплении гафния в электролите от 1,3 до 5 вес. % по отношению к цирконию содержание гафния в металле в среднем составляет 0,2 вес. %. Выход металла по току при этом 60—80%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Chauvin, H. Corion, J. Hure. *Métaux*, 32, 469 (1957).
2. Франц. пат. № 1250424, 5/XII 1960. Реф. ж. мет., 1962, 2Г 126П.
3. Л. Е. Ивановский, О. С. Петенев. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 2, 71 (1961).
4. М. В. Смирнов, В. Е. Комаров, А. Н. Барабошкин. Там же, вып. 2, 23 (1961).
5. Л. Е. Ивановский, О. С. Петенев. Цветные металлы, 9, 65 (1963).
6. Л. Е. Ивановский, О. С. Петенев. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 8, 95 (1966).
7. Л. Е. Ивановский, О. С. Петенев. Там же, вып. 12, 66 (1969).

Г. И. БЕЛЯЕВА, А. И. АНФИНОГЕНОВ, Н. Г. ИЛЮЩЕНКО,  
С. Д. ФИНКЕЛЬШТЕЙН

#### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСПЛАВА НА СКОРОСТЬ ТИТАНИРОВАНИЯ СПЛАВА ВН-2

Изучено влияние количества фтортитаната калия на скорость титанирования сплава ВН-2 в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия, содержащей порошок титана.

Предложена ванна состава (вес. %): KCl—53,3; NaCl—41,7; K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>—5. Исследованы кинетика титанирования сплава в интервале температур 850—1050°С, фазовый состав и жаростойкость диффузионного покрытия. Рассчитана энергия активации титанирования сплава ВН-2.

Безэлектролизное титанирование металлов в расплавленных солях описано и запатентовано многими исследователями [1—9].

Механизм образования поверхностного титанового сплава на металлах в расплавленных галонидных солях представлен ими по-разному. Страуманис [7] считает основой процесса прямое столкновение твердых частиц титана — пирозолей — с поверхностью покрываемых металлов и рекомендует для ускорения добавлять в расплав вместо компактного титана его порошок или стружку. Другие исследователи объясняют сплавообразование диспропорционированием галонидных солей титана низшей валентности [3, 5, 6, 8—10].

На характер процесса титанирования значительно влияет состав среды. Литературные данные по этому вопросу несколько противоречивы. Например, известно, что скорость осаждения на ниобиевых сплавах во фторидных расплавах в 3—4 раза выше, чем в хлоридных. Добавление к фторидному расплаву 5—20 мол. % фтортитаната калия не вызывало ускорения процесса [11].

В ранней работе Страуманиса [1] приведены результаты титанирования металлов в хлоридных, фторидных, йодидных, бромидных, сульфатных, цианистых расплавах калия и натрия и в смеси данных хлоридов с добавкой 1—15 вес. % фтортитаната калия. Покрытия титана во всех расплавах были более тонкими, чем в смеси хлоридов калия и натрия. Гопниенко с сотрудниками [9] обнаружили ускорение процесса титанирования при введении в расплавленную смесь хлоридов калия и натрия до 15—20 вес. % хлорида титана.

Из перечисленных работ и проведенных нами исследований по бериллизации, алитированию, силицированию металлов [12—14] следует, что добавление солей титана в расплав должно увеличить скорость образования поверхностного сплава. При достаточном количестве соли титана процесс сплавообразования лимитируется только диффузией в твердой фазе.

В настоящей работе было изучено влияние количества фтортитаната калия в хлоридном расплаве на скорость титанирования ниобиевого сплава ВН-2 с целью повышения его жаростойкости.

Несмотря на данные [1], предполагалось подобрать состав хлоридно-фторидного расплава так, чтобы он обеспечивал скорость процесса не ниже, чем фторидный электролит. Для использования в практике хлоридно-фторидные электролиты заслуживают большого внимания, поскольку работа с чистыми фторидными расплавами затруднена из-за их агрессивности, а с хлоридными — из-за летучести.

### Материал и методика эксперимента

Для исследования был взят сплав ВН-2 следующего состава (вес. %): Мо 3,8—5,2, С 0,05, Nb — остальное [15].

Титанирование проводили при 800, 900, 1000 и 1050°С в атмосфере очищенного аргона в расплаве хлоридов калия и натрия (1 : 1) с добавкой 0—20 вес. % фтортитаната калия. В расплав солей на дно алундового тигля засыпали титановую губку. По толщине покрытий ( $l$ ) и привесу образцов ( $\Delta P$ ) изучали кинетику титанирования сплава. Методом наименьших квадратов рассчитали энергию активации данного процесса. Проведены испытания титанированного ВН-2 на жаростойкость при температуре 900°С на воздухе при периодическом взвешивании охлажденных образцов. Фазовый состав титановых покрытий на ВН-2 до и после испытания на жаростойкость исследовали металлографическим, рентгеноструктурным и послойным химическим методами, измеряли микротвердость слоя на приборе ПМТ-3 при нагрузке 20 г.

Травление микроструктуры проводили в водном растворе азотной и плавиковой кислот (1 : 1), рентгеноструктурный анализ — фоторегистрацией методом съемки со шлифа в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении, послойный химический анализ — растворением в серной кислоте, с добавлением сернистого аммония.

### Кинетика титанирования ВН-2

Для выбора оптимального состава среды было изучено влияние количества фтортитаната калия в хлоридном расплаве на кинетику титаниро-

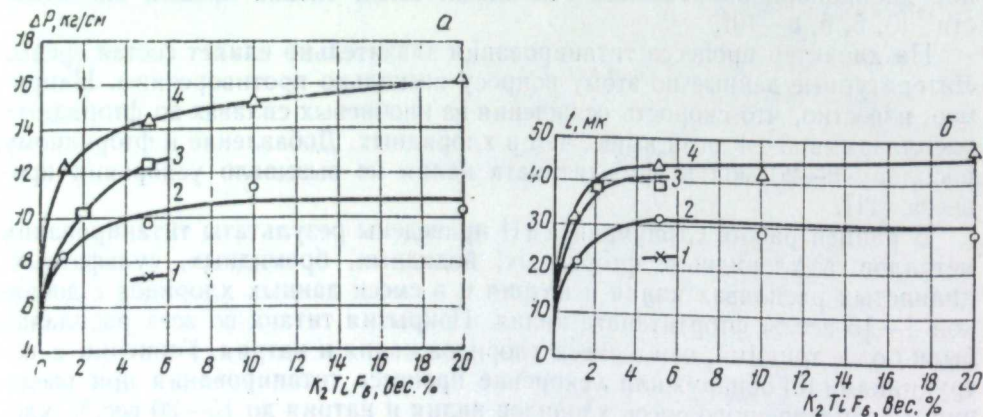


Рис. 1. Зависимость привеса (а) и толщины (б) титанового покрытия образцов ВН-2 от концентрации  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  при 900°С. Время выдержки: 1 — 3; 2 — 5; 3 — 7,5; 4 — 10 ч.

вания сплава. Без фтортитаната калия при температуре 900°С за 7,5 ч было получено титановое покрытие толщиной 15 мк ( $5 \text{ мг/см}^2$ ).

Опыты показали (рис. 1), что при повышении концентрации фтортитаната калия до 5 вес. % наблюдается интенсивное увеличение толщины и привеса титанового покрытия на ВН-2. Например, после выдержки при 900°С, 7,5 ч толщина увеличивается почти в 3 раза (40 мк) привес — в 2,5 раза

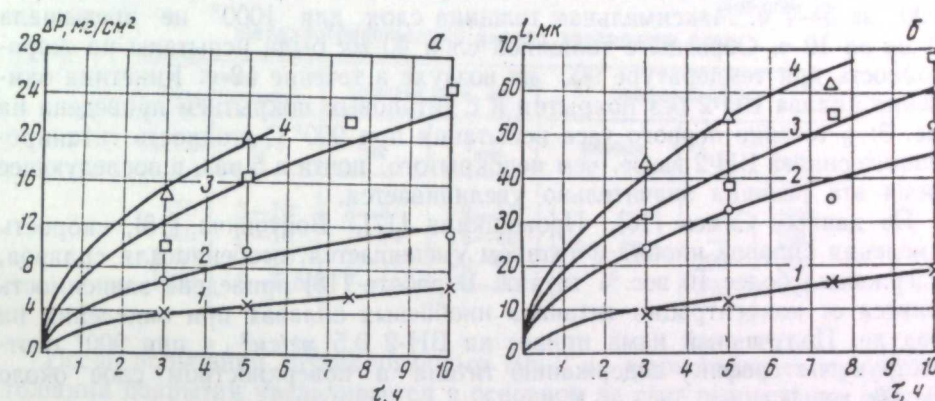


Рис. 2. Зависимость привеса образцов (а) и толщины покрытия (б) от времени титанирования ВН-2 при различных температурах: 1 — 850, 2 — 900 (а) и 950 (б), 3 — 1000, 4 — 1050°С.

( $13 \text{ мг/см}^2$ ). Последующее повышение концентрации соли до 20 вес. % практически не дает увеличения в привесе и толщине покрытия.

Таким образом, за первые 2—3 ч существенное влияние на скорость титанирования оказывают небольшие добавки фтортитаната калия, т. е. в начальный момент титанирования, когда скорость диффузии в твердой фазе превалирует над скоростью доставки титана к поверхности образца, рост слоя зависит от исходной концентрации титана в расплавленной смеси. Поэтому в дальнейшем опыты проводили в расплавленной эквимольной смеси хлоридов калия и натрия с 5 вес. % фтортитаната калия. После титанирования в данном расплаве образцы ВН-2 имели темно-серую гладкую поверхность.

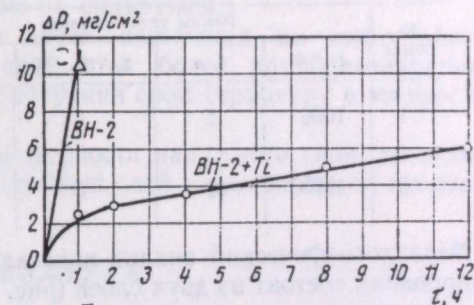


Рис. 3. Кинетика окисления ВН-2 с покрытием титана и без него при 900°С.

Для изучения изменения толщины и привеса титанового слоя на ВН-2 от времени выдержки в расплаве были проведены опыты при температурах 850, 900, 1000, 1050°С (рис. 2). При всех исследованных температурах установлена параболическая зависимость роста слоя от времени, что свидетельствует в данном случае о лимитирующей диффузии в твердой фазе. Константа скорости титанирования ВН-2 в расплавленных солях связана с температурой следующим уравнением:

$$K = 5,37 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{41100}{RT}\right) \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч.}$$

Полученное значение энергии активации процесса  $41,1 \pm 4,0 \text{ ккал/моль}$  для ниобиевого сплава ВН-2 (5 Мо—Nb) находится между значениями энергии активации диффузии титана в ниобий ( $61,9 \text{ ккал/моль}$  [15]) и ниобия в титан ( $39 \text{ ккал/моль}$  [11]). Эта величина близка к энергии активации

титанирования ниобиевого сплава Nb 752 (10W—2,5 Zr—Nb) в чисто фторидном расплаве — 47,0 ккал/моль [11]. По-видимому, в нашем процессе лимитирующей стадией является диффузия ниобия в титановое покрытие.

В хлоридно-фторидном расплаве на ВН-2 можно получить защитный титановый слой толщиной 40—50 мк (привес  $\geq 16$  мг/см<sup>2</sup>) при температуре 1000° за 5—7 ч. Максимальная толщина слоя для 1000° не превышала 70 мк за 10 ч. Образцы с толщиной слоя 40 мк были испытаны на жаростойкость при температуре 900° на воздухе в течение 12 ч. Кинетика окисления сплава ВН-2 без покрытия и с титановым покрытием приведена на рис. 3: в течение первого часа испытания при 900° С стойкость титанированного сплава ВН-2 выше, чем непокрытого, почти в 5 раз, в последующее время эта разница значительно увеличивается.

По данным Симса [16], Прокошкина [17], Войтовича [18], скорость окисления сплавов ниобия с титаном уменьшается, особенно для сплавов, содержащих более 10 вес.% титана. В работе [18] приведена зависимость привеса от концентрации титана в ниобиевых сплавах при окислении на воздухе. Полученный нами привес на ВН-2 0,5 мг/см<sup>2</sup> .ч при 900° соответствует по графику содержанию титана в поверхностном слое около 60—80 вес.%.  
**Фазовый состав титанового покрытия на ВН-2**

Структура титанового покрытия на ВН-2 была изучена до и после испытания на жаростойкость.

Результаты послойного химического анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание титана по глубине диффузионного слоя

№ опыта	Режим титанирования				Глубина слоя, мк	Концентрация Ti, вес.%
	t, °C	τ, ч	K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> , %	l, мк		
1	1000	5	5	40	0—4	67,3
					4—8	64,1
2	1000	10	5	70	8—10	50,7
					0—6	80,8
					6—10	60,9

Металлографический анализ показал, что покрытие на ВН-2 после титанирования состоит из двух слоев (рис. 4, а). Наружный слой l<sub>нар</sub> при ком-

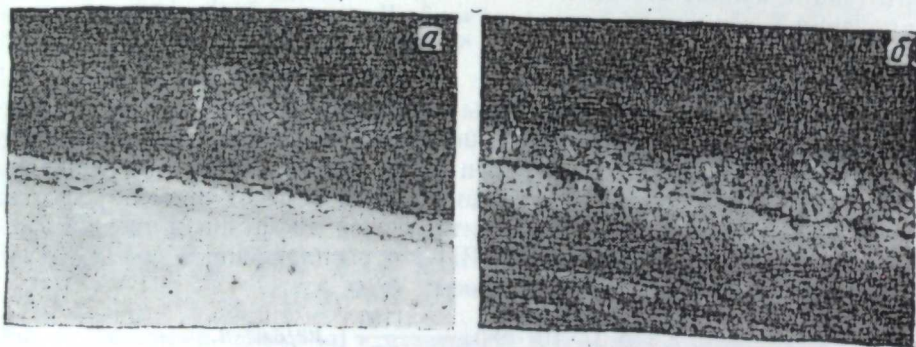


Рис. 4. Микроструктура титанового покрытия на ВН-2. × 340  
 а — после титанирования; б — после жаростойкости 900°, 8 ч.

натной температуре имеет мелконгольчатую структуру типа видманштекта — твердого раствора ниобия в β-титане, с увеличением температурь

опыта растет (табл. 2). Внутренний слой l<sub>вн</sub> однофазен и представляет собой твердый раствор β-титана в ниобии. Его толщина и микротвердость мало изменяются с температурой титанирования.

Таблица 2

Металлографический анализ титанового слоя

Режим титанирования		Толщина слоя, мк		Микротвердость		
t, °C	τ, ч	l <sub>вн</sub>	l <sub>нар</sub>	ниобия	l <sub>вн</sub>	l <sub>нар</sub>
850	3—10	3—5	8—15	180—200	—	260
950	3—10	7—14	15—40		—	280
1000	3—10	7—14	20—60		290	320
1050	3—7,5	7—14	30—60		290	320

После испытания титанированного ВН-2 на жаростойкость при 900° С толщина покрытия увеличивается в основном за счет разрастания окисной пленки, имеющей темно-серый, почти черный цвет (рис. 4, б).

По данным рентгеноструктурного анализа окисная пленка состоит из TiO<sub>2</sub> (рутил, тетрагональной модификации) со следами соединения Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·TiO<sub>2</sub> и имеет микротвердость 680 кг/мм<sup>2</sup>. Низших окислов титана и ниобия в пленке не обнаружено. Аналогичные результаты получены в работах [17, 18].

Ниобиевый сплав ВН-2 без покрытия имеет на поверхности легко осыпающийся окисел светло-желтого цвета, состоящий из фазы β-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Молибден в окисной пленке рентгеном не обнаружен.

Толщина титанового покрытия после испытания на жаростойкость почти не изменилась. Наружный слой стал более крупноконгольчатым и твердым — 430 кг/мм<sup>2</sup>, внутренний сохранил свою структуру и твердость — 260 кг/мм<sup>2</sup>.

Коагуляция зерна и повышение твердости наружного слоя, по-видимому, связаны с диффузией титана в окисный слой и растворением кислорода в нем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Gill, М. Е. Straumanis, А. W. Schlechten. J. Electrochem. Soc., 102, № 2, 81 (1955).
2. М. Е. Straumanis, S. T. Shih, А. W. Schlechten. J. Electrochem. Soc., 104, № 1, 17 (1957).
3. К. Blankenstein. Techn. Mitt. Krupp., 18, 1, 9 (1960).
4. А. Н. Минкевич, А. Г. Гроздев. Изв. высш. учеб. завед., Черная металлургия, № 2, 151 (1960).
5. В. Г. Гопиенко, Д. И. Подушкин. Исследование в области химии силикатов и окислов. М.—Л., «Наука», 1965, стр. 234.
6. В. Г. Гопиенко, Г. И. Гопиенко, В. В. Тимофеев, Д. И. Подушкин. Ж. прикл. хим., 39, № 6, 1249 (1966).
7. С. В. Gill, М. Е. Straumanis, А. W. Schiechten. Пат. США № 2732321, оп. 24. 01. 56.
8. М. В. Alpert. Пат. США № 2734003, оп. 7. 02. 56.
9. Н. И. Елин, В. Г. Гопиенко, А. И. Иванов, Г. П. Христюк. Авт. свидетельство СССР, кл. 40а, 46/50 № 138745, оп. 20. 11. 61.
10. Н. И. Ануфриева. Электрохимия, 2, № 6, 729 (1966).
11. J. В. Steinman, R. V. Warnock, С. G. Root, А. R. Stetson. J. Electrochem. Soc., 114, № 10, 1018 (1967).
12. Н. И. Корнилов, Н. Г. Илющенко. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 8, 73 (1966).
13. А. И. Анфиногенов, Н. Г. Илющенко, Г. И. Беляева, С. Д. Финкельштейн. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 11, 67 (1968).

14. Г. И. Беяева, Н. Г. Илющенко. *Металловедение и терм. обработка металлов*, № 4, 14 (1968).
15. С. Г. Глазунов, А. Т. Горбадей, Г. В. Захаров, А. Т. Козлов, В. Н. Подъячев, И. О. Панатюк, А. С. Строев. *Тугоплавкие материалы в машиностроении*. М., «Машиностроение», 1967, стр. 131.
16. С. Т. Sims, W. D. Klopp, R. J. Jaffee. *Trans. Amer. Soc. Metals*, 51, 256 (1959).
17. Д. А. Прокошкин, Е. В. Васильева. *Изв. АН СССР, Metallургия и топливо*, № 5, 151 (1962).
18. Р. Ф. Войтович. *Физика металлов и металловедение*, 12, № 4, 576 (1961).

УДК 541.123.2:541.133

З. С. ВОЛЧЕНКОВА

### СМЕШАННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ОБРАЗЦОВ СИСТЕМЫ $\text{La}_2\text{O}_3\text{—SrO}$

Методом э. д. с. определена доля ионной проводимости спеченных на воздухе образцов системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—SrO}$  в интервале составов 0—100 мол.% при температурах 500—1000° С. Установлен смешанный характер проводимости, причем электронная составляющая для образцов всех составов является дырочной (*p*-типа) при 1000° С и парциальных давлениях кислорода в газовой фазе, близких к 1 атм. Показано, что твердые растворы на основе окиси лантана, имеющие гексагональный тип кристаллической решетки, обладают значительной долей кислородно-ионной проводимости; катионная составляющая не превышает 1—2%.

Рассчитаны температурные зависимости ионной и электронной проводимости, построены их изотермы. Рассчитаны температурные коэффициенты обеих составляющих. На основании полученных данных в свете теории ионных кристаллов с дефектами рассмотрен возможный механизм возникновения кислородно-ионной и электронной *p*-типа проводимости.

Эти исследования для образцов системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—SrO}$  проведены впервые.

Данная работа является продолжением наших исследований системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—SrO}$ . Ранее [1] была измерена суммарная проводимость образцов в широких интервалах составов и температур. Изменениям в электропроводности соответствуют изменения фазового состава образцов. В системе обнаружена область твердого раствора на основе окиси лантана, образование которого сопровождается возрастанием электропроводности образцов. Исследование природы этой проводимости позволяет установить характер дефектной структуры образцов и определить область их применения. В настоящее время окисные системы в зависимости от типа проводимости находят применение в качестве твердых электролитов или электродных масс в высокотемпературных гальванических ячейках и в других приспособлениях и устройствах.

#### Метод исследования

Характеристика исходных материалов и способ изготовления образцов описаны в работе [1]. Природу проводимости исследовали по измерению чисел переноса ионов в интервале составов 0—100 мол.% при температурах 500—1000° С. Суммарные числа переноса ионов мы измеряли по методу э. д. с. [2] в концентрационной гальванической ячейке с газовыми пла-

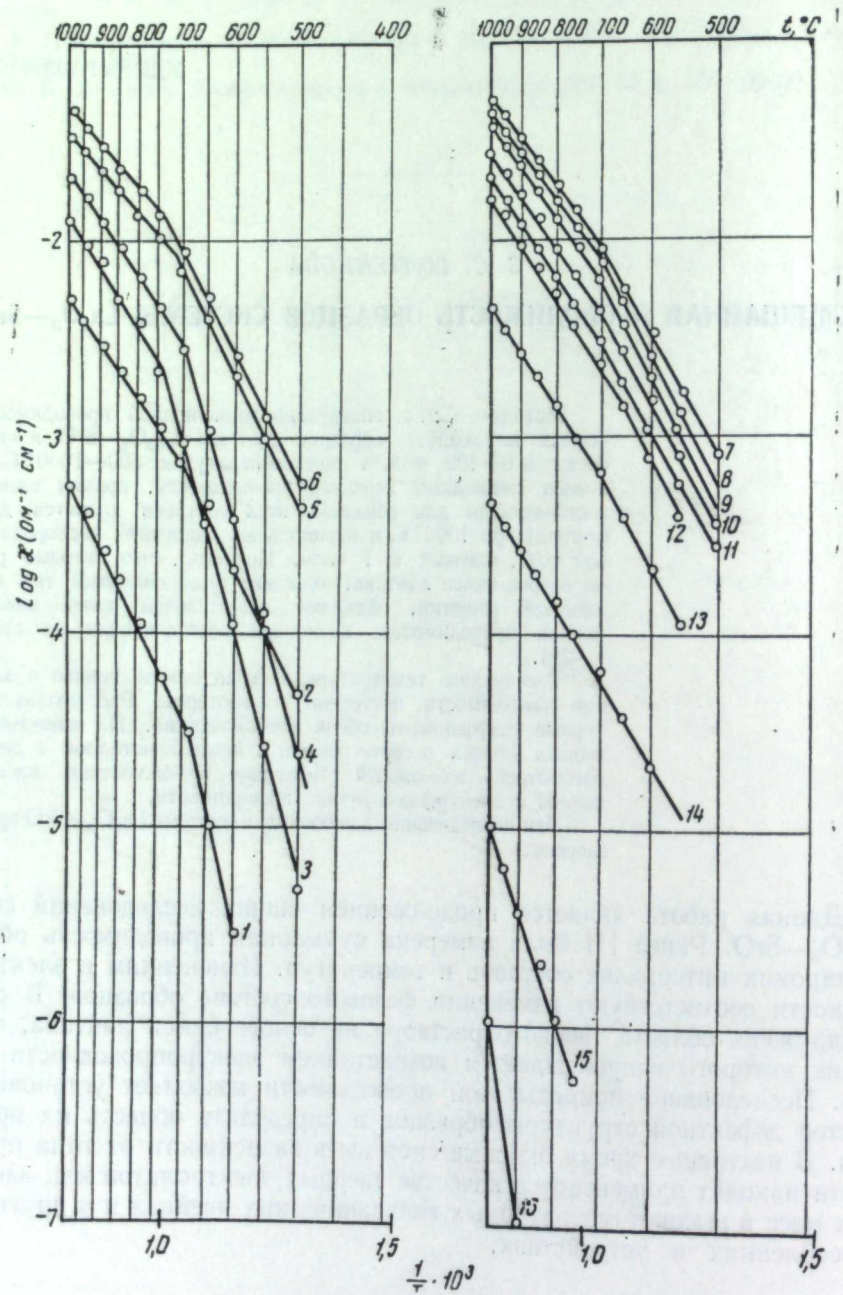


Рис. 1. Температурная зависимость ионной проводимости образцов системы  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$ .  
 SrO, мол. %: 1—0,0; 2—1,0; 3—3,0; 4—5,0; 5—10,0; 6—15,0; 7—33,3; 8—45,0; 9—50,0; 10—55,0; 11—65,0; 12—75,0; 13—80,0; 14—85,0; 15—95,0; 16—100,0.

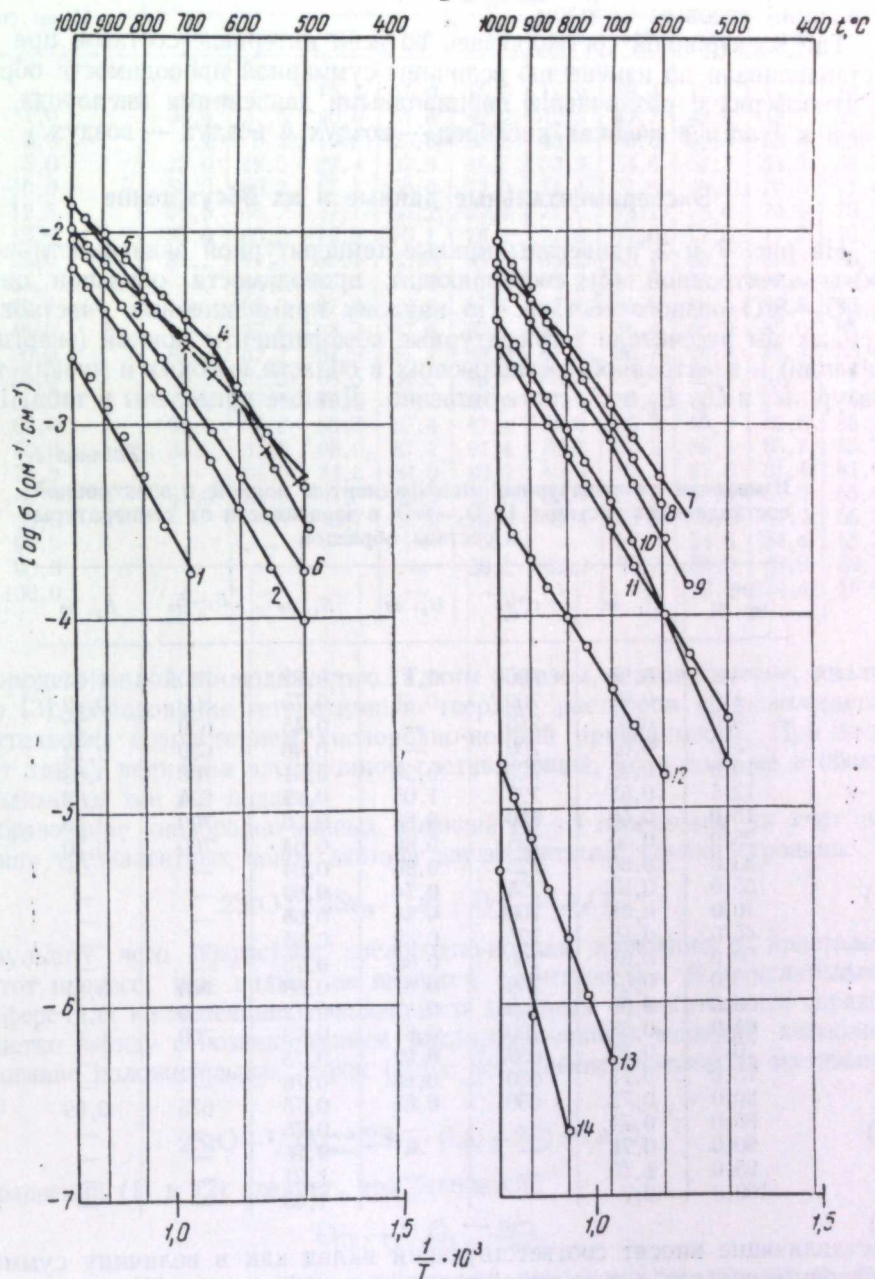


Рис. 2. Температурная зависимость электронной проводимости образцов системы  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$ .  
 SrO, мол. %: 1—0,0; 2—1,0; 3—3,0; 4—5,0; 5—15,0; 6—25,0; 7—33,3; 8—45,0; 9—55,0; 10—65,0; 11—70,0; 12—85,0; 13—95,0; 14—100,0.

тиновыми электродами и нашими образцами в качестве твердого электролита:

кислород, Pt/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SrO/Pt, воздух.

Числа переноса катионов определяли модифицированным (с газовыми электродами) весовым методом.

Тип электронной составляющей во всем интервале составов при 1000° устанавливали по изменению величины суммарной проводимости образцов в атмосферах с различными парциальными давлениями кислорода, близкими к 1 атм в ячейках кислород — воздух и воздух — воздух.

### Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены кривые температурной зависимости ионной (ж) и электронной (д) составляющих проводимости образцов системы La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SrO разного состава. По наклону прямолинейных участков этих кривых мы рассчитали температурные коэффициенты ионной (энергия активации) и электронной составляющих в области высоких и низких температур:  $U_1$  и  $U_2$ ,  $E_1$  и  $E_2$  соответственно. Данные приведены в табл. 1. Обе

Таблица 1

Изменение температурных коэффициентов ионной и электронной составляющих системы La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SrO в зависимости от температуры и состава образцов

SrO, мол. %	$U_1, эв$	$t_{U_1 \rightarrow U_2}^*$	$U_2, эв$	$E_1, эв$	$t_{E_1 \rightarrow E_2}^*$	$E_2, эв$
—	0,96	700	1,8	0,82	750	1,04
1,0	0,68	700	0,88	0,75	800	0,82
3,0	0,67	750	—	0,45	650	0,77
5,0	0,62	700	—	0,46	650	0,72
10,0	0,49	725	0,98	0,51	700	0,63
12,5	0,55	725	1,05	0,47	625	0,57
15,0	0,50	750	0,88	0,56	700	0,50
25,0	0,60	725	0,86	0,64	700	0,70
33,3	0,60	725	0,80	0,64	—	—
35,0	0,58	725	0,74	0,69	—	—
40,0	0,65	700	0,81	0,68	—	—
45,0	0,56	725	0,82	0,65	—	—
50,0	0,63	700	0,86	0,75	—	—
55,0	0,67	700	0,87	0,68	700	0,81
60,0	0,68	700	0,88	0,72	700	0,91
65,0	0,68	700	0,81	0,73	700	1,1
70,0	0,70	650	0,92	0,75	—	—
75,0	0,71	650	0,88	0,76	—	—
80,0	0,72	650	0,85	0,75	675	0,89
85,0	0,74	—	—	0,75	—	—
90,0	0,71	—	—	0,75	—	—
95,0	1,15	—	—	1,21	—	—
100,0	2,7	—	—	1,65	—	—

составляющие вносят соответствующий вклад как в величину суммарной проводимости, так и в ее температурные коэффициенты [1].

Изотермы ионной и электронной проводимости для ряда температур, а также значения величин  $U_1$  и  $E_1$  соответственно приведены на рис. 3 и 4. Как следует из этих данных, уже при небольших добавках окиси стронция электропроводность ионная и электронная возрастают. Растет доля ионной проводимости (табл. 2). Измерения чисел переноса катионов на образцах, содержащих 10—20 мол. % SrO, показали, что участие катионов в переносе не превышает 1—2%, т. е. ионная составляющая практически обусловлена

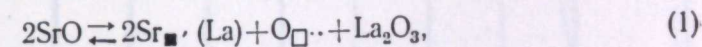
Таблица 2

Доля кислородно-ионной проводимости образцов системы La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SrO в зависимости от температуры и состава

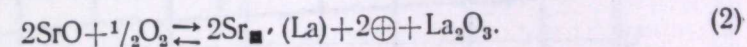
SrO, мол. %	Температура, °C									
	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
—	—	—	16,4	15,0	15,5	15,9	16,4	17,5	18,1	18,5
1,0	34,8	37,5	40,6	41,6	42,2	42,5	42,7	42,6	42,7	42,8
3,0	4,4	8,2	15,2	23,6	33,5	43,9	46,8	52,3	53,4	53,1
5,0	12,0	19,5	29,4	37,9	45,7	50,3	54,6	57,3	58,5	58,7
10,0	54,3	60,7	67,1	69,0	72,0	71,4	71,0	70,8	70,5	71,4
12,5	36,6	46,7	57,1	65,2	69,4	71,9	73,1	73,6	73,9	73,7
15,0	57,6	65,2	72,5	76,1	78,1	77,6	77,6	77,6	77,2	76,3
25,0	81,1	84,3	85,4	85,3	85,6	85,2	85,1	85,2	85,3	85,1
33,3	—	86,0	87,4	87,4	87,4	87,2	87,0	83,3	86,4	86,4
40,0	—	87,3	87,9	86,8	87,7	87,2	86,9	86,5	86,8	86,8
45,0	—	87,6	88,3	87,6	87,4	86,9	86,4	86,0	85,0	85,7
50,0	88,3	87,7	87,9	87,7	88,0	87,5	86,7	86,3	86,4	86,4
55,0	85,1	84,2	84,5	84,0	83,8	83,3	83,0	82,4	81,9	81,4
60,0	89,4	87,6	88,0	89,7	87,7	87,5	87,0	86,5	86,3	86,1
65,0	90,5	89,0	88,3	87,4	87,1	86,3	85,9	85,5	85,6	85,2
70,0	85,9	87,2	88,0	87,4	87,4	86,6	86,2	85,8	85,7	85,7
75,0	—	84,6	84,5	84,0	83,9	83,3	82,7	81,6	81,4	81,0
80,0	64,0	64,9	64,5	62,9	62,6	62,4	62,3	62,4	62,9	63,4
85,0	—	—	56,7	55,9	56,5	55,9	55,5	55,4	54,9	55,3
90,0	—	—	—	—	—	—	54,6	54,6	54,4	55,7
95,0	—	—	—	—	33,2	33,3	33,7	34,0	33,9	33,7
100,0	—	—	—	—	—	—	—	12,0	14,4	18,0

кислородно-ионной проводимостью. Таким образом, в этой системе, аналогично [3], образование гетеротипных твердых растворов сопровождается значительным возрастанием кислородно-ионной проводимости. При этом растет также величина электронной составляющей, хотя доля ее в общей проводимости все же падает.

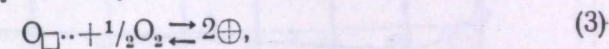
Образование кислородно-ионных вакансий ( $O_{\square}$ ) происходит за счет замещения трехвалентных ионов лантана двухвалентными ионами стронция:



в результате чего возрастает кислородно-ионная проводимость кристалла. Но этот процесс, как видно, не является единственным. В окислительной атмосфере для компенсации возникающего дефицита положительных зарядов в решетке наряду с возникновением кислородно-ионных вакансий возможно образование положительных дырок ( $\oplus$ ) с поглощением кислорода из газовой фазы:



Из уравнений (1) и (2) следует, что равновесие



определяющее величину и долю электронной проводимости, зависит от давления кислорода в газовой фазе. И действительно, при добавлении окиси стронция к La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> электронная проводимость растет и, как показали измерения электропроводности в атмосферах с разными величинами парциальных давлений кислорода, близкими к 1 атм, она зависит от  $P_{O_2}$ . Опыт показал, что электропроводность образцов в атмосфере с большим  $P_{O_2}$  — выше. Если считать, что ионная составляющая не зависит от давления, то электронная проводимость образцов во всем интервале составов дырочная (p-типа).

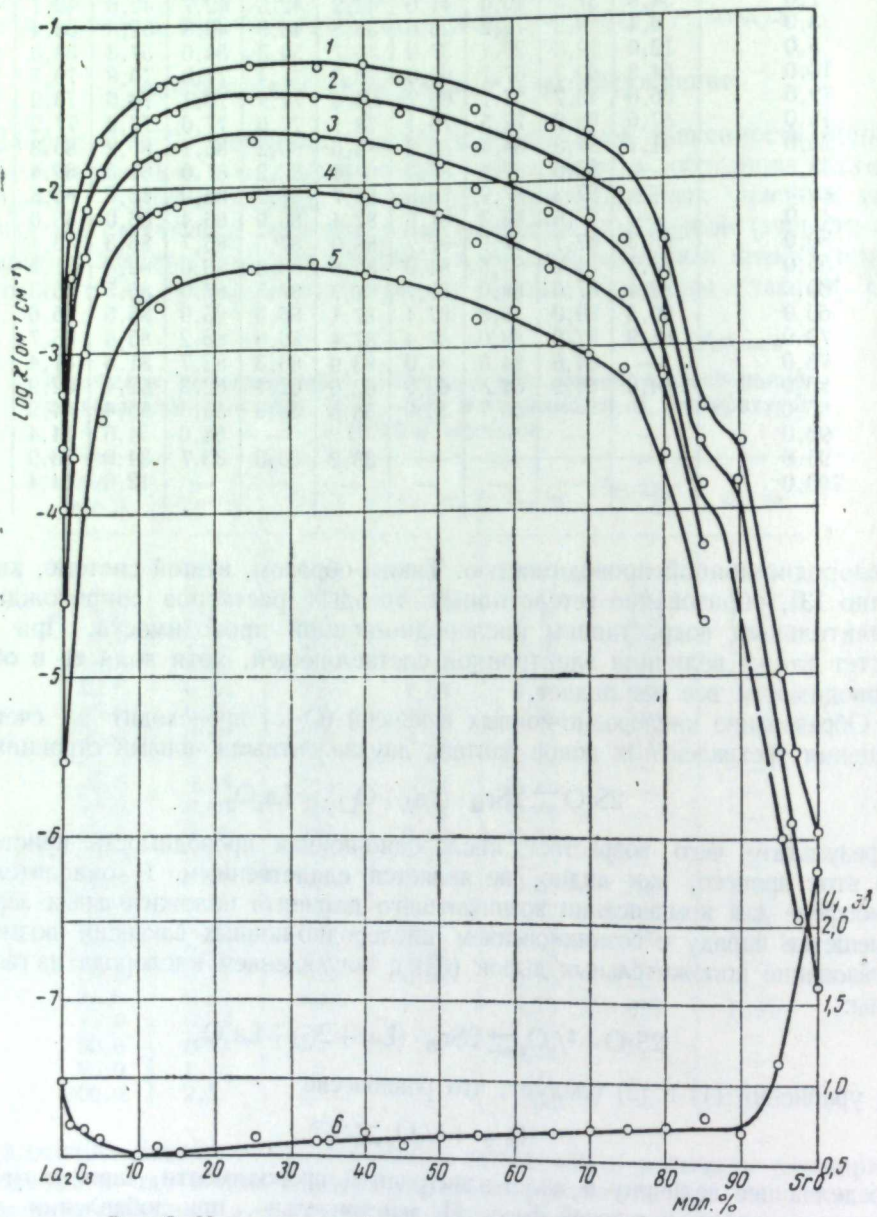


Рис. 3. Изотермы ионной проводимости системы  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$ .  
 1 — 1000, 2 — 900, 3 — 800, 4 — 700, 5 — 600° С; 6 — изменение температурного коэффициента ионной проводимости  $U_1$ .

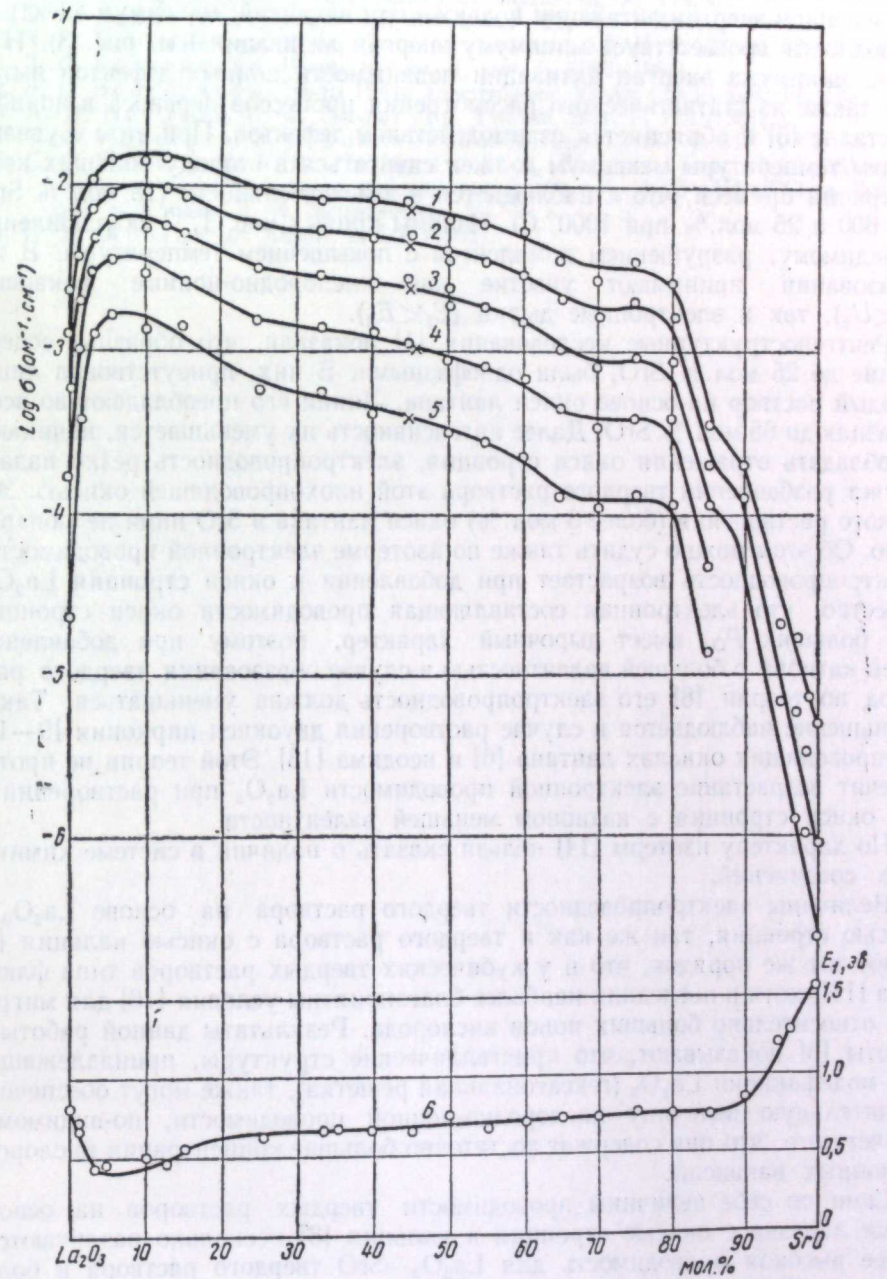


Рис. 4. Изотермы электронной проводимости системы  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$ :  
 1 — 1000, 2 — 900, 3 — 800, 4 — 700, 5 — 600° С; 6 — изменение температурного коэффициента электронной проводимости  $E_1$ .



Более медленное возрастание электронной проводимости по сравнению с ионной может быть объяснено наличием взаимодействий ион стронция — вакансия иона кислорода [4]. Однако наличие комплексов не объясняет максимума на кривых электропроводности — состав. Поэтому наблюдаемое изменение ионной, в частности, проводимости связано главным образом с изменением энергии активации подвижности вакансий: максимум электропроводности соответствует минимуму энергии активации (см. рис. 3). Наличие минимума энергии активации подвижности ионных дефектов вытекает также из статистического рассмотрения процессов переноса в ионном кристалле [5] и объясняется взаимодействием дефектов. При этом с увеличением температуры максимум должен сдвигаться в сторону больших концентраций примеси, что и наблюдается в действительности (15 мол. % SrO при 600 и 25 мол. % при 1000° С). Изломы кривых рис. 1, 2 обусловлены, по-видимому, разрушением комплексов с повышением температуры. В их образовании принимают участие как кислородно-ионные вакансии ( $U_1 < U_2$ ), так и электронные дырки ( $E_1 < E_2$ ).

Рентгеноструктурные исследования [1] показали, что образцы, содержащие до 25 мол. % SrO, были однофазными. В них присутствовал лишь твердый раствор на основе окиси лантана. Линии его преобладают во всех образцах до 65 мол. % SrO. Далее интенсивность их уменьшается, начинают преобладать отражения окиси стронция, электропроводность резко падает за счет разбавления твердого раствора этой плохопроводящей окисью. Заметного растворения (более 3 мол. %) окиси лантана в SrO нами не обнаружено. Об этом можно судить также по изотерме электронной проводимости. Электропроводность возрастает при добавлении к окиси стронция  $La_2O_3$ . Известно, что электронная составляющая проводимости окиси стронция при больших  $P_{O_2}$  имеет дырочный характер, поэтому при добавлении к ней катиона с большей валентностью в случае образования твердого раствора по теории [8] его электропроводность должна уменьшаться. Такое уменьшение наблюдается в случае растворения двуокиси циркония [9—12] в  $p$ -проводящих окислах лантана [6] и неодима [13]. Этой теории не противоречит возрастание электронной проводимости  $La_2O_3$  при растворении в ней окиси стронция с катионом меньшей валентности.

По характеру изотерм [14] нельзя сказать о наличии в системе химических соединений.

Величины электропроводности твердого раствора на основе  $La_2O_3$  с окисью стронция, так же как и твердого раствора с окисью кальция [3] имеют тот же порядок, что и у кубических твердых растворов типа флюорита [15], хотя в последних наиболее благоприятны условия [16] для миграции относительно больших ионов кислорода. Результаты данной работы и работы [3] показывают, что кристаллические структуры, принадлежащие к  $A$ -модификации  $La_2O_3$  (гексагональная решетка), также могут обеспечить значительную величину кислородно-ионной проводимости, по-видимому, за счет того, что они содержат достаточно большие концентрации кислородно-ионных вакансий.

Сами по себе величины проводимости твердых растворов на основе окиси лантана с окисью стронция и кальция [3] несколько различаются. Более высокая проводимость для  $La_2O_3$ —SrO твердого раствора и более широкая область его существования, объясняется, по-видимому, близостью радиусов катионов основного окисла и добавки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. З. С. Волченкова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 16, 122 (1970).
2. С. Ф. Пальгуев, С. В. Карпачев, А. Д. Неуймин, З. С. Волченкова. Докл. АН СССР, 134, № 5, 1138 (1960).

3. С. Ф. Пальгуев, З. С. Волченкова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 9, 133 (1966).
4. В. Н. Чеботин. Там же, вып. 8, 119 (1966).
5. Л. М. Соловьева, В. Н. Чеботин. Там же, вып. 9, 125 (1966).
6. J. Rudolph. Zs. Naturforsch., 13, 757 (1958).
7. С. Ф. Пальгуев, А. Д. Неуймин. Физика твердого тела, 4, 855 (1962).
8. F. A. Kroger, H. J. Vink. Solid state physics, 3, 307 (1956).
9. З. С. Волченкова. Неорг. мат-лы, 4, вып. 11, 1975 (1968).
10. З. С. Волченкова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, № 12, 101 (1969).
11. З. С. Волченкова. Неорг. мат-лы, 5, вып. 6, 1096 (1969).
12. З. С. Волченкова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 14, 125 (1970).
13. А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев. Там же, вып. 2, 185 (1961).
14. С. Ф. Пальгуев, З. С. Волченкова. Ж. неорг. хим., 7, 615 (1962).
15. С. Ф. Пальгуев, А. Д. Неуймин, З. С. Волченкова, Л. Д. Юшина. Силикаты и окислы в химии высоких температур. М., 1963 (АН СССР и Всесоюз. хим. о-во имени Д. И. Менделеева).
16. H. N. Möbius. Zs. Chem., 2, 100 (1962).

## СОДЕРЖАНИЕ

М. В. Смирнов, М. М. Василевская, Г. В. Буров, Б. Д. Антонов. Поведение кристаллов RbCl и CsCl вблизи точек плавления . . . . .	3
Ф. Р. Вержбицкий, М. М. Василевская, Г. В. Буров, М. В. Смирнов. Исследование температурной зависимости электрических свойств ионных кристаллов высокочастотным бесконтактным методом . . . . .	7
Т. Мукатов, С. П. Запасский, М. В. Смирнов. Одноэлектронные состояния внешних оболочек ионов в кристалле RbCl и CsCl . . . . .	11
М. В. Смирнов, Т. Мукатов. Молярная рефракция расплавов NaCl—RbCl и NaCl—CsCl . . . . .	15
М. В. Смирнов, Ю. А. Шумов, В. А. Хохлов. Электропроводность расплавленных солевых смесей CsJ—CsCl, CsBr—CsCl, CsJ—CsBr . . . . .	18
Э. Н. Родигина, Н. П. Белякова, П. П. Савинцев. Ячейка для измерения электропроводности расплавов карбонатов . . . . .	22
Г. К. Моисеев, А. Н. Суворов, Г. К. Степанов. Зависимость прочностных свойств смесей из порошков окиси магния и расплава карбонатов щелочных металлов от времени и способа обработки. I. . . . .	28
Г. К. Моисеев, А. Н. Суворов, Г. К. Степанов. Зависимость прочностных свойств смесей из порошков окиси магния и расплава карбонатов щелочных металлов от времени и способа обработки. II. . . . .	32
Г. К. Моисеев, Н. Н. Баталов. Электросопротивление матриц из окиси магния, насыщенных расплавом карбонатов щелочных металлов . . . . .	36
И. Н. Танутров, В. П. Костенецкий, Г. К. Моисеев, А. И. Окунев. Плотность, поверхностное натяжение и вязкость расплавов Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —CaSO <sub>4</sub> . . . . .	41
М. В. Смирнов, В. Е. Комаров, Ю. В. Насонов. Растворимость хлора в расплавленных бинарных смесях хлоридов щелочных металлов и хлористого бария . . . . .	45
В. Е. Комаров, М. В. Смирнов, Н. П. Бородинна. Коэффициенты диффузии четырехвалентного циркония в расплавленных хлоридах щелочных металлов . . . . .	49
Н. П. Бородинна, М. В. Смирнов, В. Е. Комаров. Коэффициенты диффузии двухвалентного циркония в расплавленном хлористом литии . . . . .	56
М. В. Смирнов, Т. А. Пузанова, Н. А. Логиннов. Равновесные потенциалы гафния в расплавленных хлоридах кальция и бария . . . . .	61
М. Т. Красильников, Л. Е. Ивановский. Равновесие металлического ниобия с его ионами в расплаве KCl, NaCl и их эквимольной смеси . . . . .	66
И. Н. Озеряная, Т. И. Манухина, М. В. Смирнов. Стационарные потенциалы и анодная поляризация платины и палладия в расплавленной эвтектической смеси карбонатов щелочных металлов . . . . .	77
Л. Е. Ивановский, В. П. Батухтин. Анодная поляризация ванадия в хлоридно-фторидном и фторидном электролитах . . . . .	82
О. П. Пенягина, И. Н. Озеряная, М. В. Смирнов, Б. С. Шибанов. Анодная поляризация никеля в карбонатах щелочных металлов . . . . .	87
М. Т. Красильников, Л. Е. Ивановский. Электродные процессы при электролизе анодов из NbO в хлоридно-фторидном расплаве . . . . .	94
М. Т. Красильников, Л. Е. Ивановский. Электролиз анодов из двуокиси ниобия в хлоридно-фторидном расплаве . . . . .	98
Л. Е. Ивановский, В. И. Краев. Электрохимическое поведение ниобия в расплавленной смеси бромидов натрия и калия . . . . .	104

А. Н. Барабошкин, В. В. Пузаков, З. С. Мартемьянова. Структура осадков двуокиси урана, полученных электролизом расплавленной смеси хлоридов калия, лития и уранила . . . . .	108
К. П. Тарасова, А. Н. Барабошкин, З. С. Мартемьянова. Влияние комплексобразования на структуру осадков хрома . . . . .	118
Л. Е. Ивановский, В. А. Котелевский, Б. Я. Раскин. Получение сплошных осадков ванадия при электролизе галогенидных расплавов . . . . .	124
О. С. Петенев, Л. Е. Ивановский. Влияние импульсного и реверсивного тока на очистку циркония от гафния при электролизе хлоридно-фторидных расплавов . . . . .	127
Г. И. Беляева, А. И. Анфиногенов, Н. Г. Илющенко, С. Д. Финкельштейн. Влияние состава расплава на скорость титанирования сплава ВН-2 . . . . .	131
З. С. Волченкова. Смешанная проводимость образцов системы La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —SrO . . . . .	137

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ И ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**  
(СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ)

Труды Института электрохимии  
Уральского научного центра АН СССР, вып. 17

СВЕРДЛОВСК, К-49  
УЛ. ПЕРВОМАЙСКАЯ, 91

Редактор изд-ва Г. Е. Никитюк

Техн. редактор Н. Р. Рабинович

Корректор В. М. Юхневич

РИСО УНЦ АН СССР № 513-49(70).

Сдано в набор 11/1 1971 г. НС 18299.

Подписано к печати 30/VI 1971 г.

Формат 70×108<sup>1/16</sup>. Печ. л. 9,25.

Уч.-изд. л. 11,76. Бумага типографская № 1.

Тираж 1250. Цена 1 р. 18 к. Заказ 19.

Типография изд-ва «Уральский рабочий», г. Свердловск, проспект Ленина, 49.