

# УСПЕХИ ХИМИИ

т. XXX

1961 г.

Вып. 2

## РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ГАЛОГЕНИДАХ

*Е. А. Укие и Н. Г. Букун*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	243
II. Субсоединения	244
III. Центры окраски в ионных кристаллах	250
IV. Растворимость металлов в чистых солях	253
V. Влияние посторонних катионов на растворимость металлов	257
VI. Криоскопические исследования растворов металлов	259
VII. Влияние растворения металла на давление пара расплавленных солей	261
VIII. Объемные эффекты при растворении металлов в расплавах	262
IX. Потенциометрические исследования растворов металлов	263
X. Электропроводность растворов металлов	264
XI. Магнитные и спектроскопические исследования растворов металлов в расплавленных солях	267
XII. Растворение металлов в электрохимических процессах	268
XIII. Заключение	270

### ВВЕДЕНИЕ

Явление растворения металлов в расплавленных солях имеет исключительное значение для многих электрометаллургических и термических процессов, как например, производство титана, магния, алюминия, натрия и др. Способность металлов растворяться в расплавленном электролите является важнейшей причиной снижения выхода по току и ухудшения показателей электролиза. В то же время, кинетические закономерности металлотермических процессов, таких, например, как магнистермическое получение титана, по-видимому, также связано с взаимодействием растворенных металлов в солевой фазе. Наконец, в последние годы успешно начал применяться метод рафинации металла, основанный на взаимодействии последнего с расплавленной солью. Имеются сведения о применении этого метода для очистки никеля. Сходный способ рафинации алюминия уже получил всеобщее признание. Все это свидетельствует о большом практическом значении проблемы растворения металлов.

Но не менее важна и теоретическая сторона вопроса. Исследования растворов металлов в расплавленных солях позволяют получить ряд существенных сведений о природе взаимодействия в ионных средах и об особенностях жидкого состояния. Растворы металлов являются яркой иллюстрацией известного положения Менделеева о химической природе растворов.

Растворение металлов в расплавленных солях было открыто в 1807 г. Дэви<sup>1, 2</sup>, который установил, что при электролизе расплавленного KOH и при сплавлении металлического калия с едким калием происходит окрашивание расплава. Впоследствии аналогичное явление наблюдалось и при сплавлении ряда других металлов с их солями, в частности в системах Na—NaCl, K—KCl<sup>3-6</sup>, Rb—RbCl, Cs—CsCl<sup>7-8</sup>, Pb—PbCl<sub>2</sub><sup>9</sup> и др.<sup>10, 11</sup>. Было установлено, что литий окрашивает свои соли в черный цвет, свинец — в коричневый, кальций — в фиолетовый и т. п. и что все эти изменения окраски связаны с растворением металлов в расплавленных

солях. Было также показано, что растворимость металлов в расплавах солей зависит от природы металла и соли, состава металлической и солевой фаз и температуры<sup>10</sup>. При застывании расплава, содержащего растворенный металл, последний обнаруживается обычно в виде металлических частиц, имеющих коллоидные размеры, на этом основании Лоренц<sup>9</sup> выдвинул гипотезу о коллоидной природе растворов металлов в расплавленных солях.

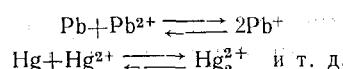
В течение длительного времени гипотеза Лоренца имела многочисленных сторонников, вследствие чего в промышленности до сих пор сохранились термины «пирозоль» и «металлический туман» для обозначения растворов металлов. Однако дальнейшие исследования показали<sup>10</sup>, что растворы металлов в расплавленных солях обладают всеми свойствами, присущими истинным растворам и, кроме того, являются оптически чистыми<sup>12-14</sup>; следовательно гипотеза Лоренца должна быть сейчас отвергнута. Появление же коллоидных частиц металла при застывании расплава, вероятно, связано со сдвигом химического равновесия между металлом и расплавленной солью при понижении температуры.

Установление факта образования истинных растворов металлов в расплавленных солях еще не является основанием для суждения о природе этих растворов. По этому вопросу могут быть выдвинуты три точки зрения.

1. Можно предположить, что металл растворяется в соли в виде атомов, которые сохраняют свою индивидуальность и равномерно распределяются по всему объему раствора, например, путем внедрения в пустоты квази-кристаллической структуры жидкой соли.

Возможность атомарного растворения металлов впервые обсуждал Хеттих<sup>15</sup>. В последнее время эта гипотеза настойчиво развивается в работах Кубичиотти и его сотрудников<sup>16, 17</sup>.

2. Можно считать, что растворение металлов в расплавленных солях обусловлено химическим взаимодействием электролита и металла с образованием ионов низшей валентности (субионов)<sup>10, 11, 18</sup>. Иными словами, растворение металлов при этом рассматривается как установление равновесий типа:



Но если в некоторых случаях (Hg, Tl, Al) образование субионов не вызывает особых сомнений, то для ряда металлов и, в частности, для щелочных металлов, возможность существования ионов пониженной валентности далеко не так очевидна. Приходится предполагать<sup>15</sup>, что при этом образуются комплексы «атом-ион», например,



Большинство субсоединений, если и существует в расплавленных солях, в чистом виде при комнатной температуре не могут быть выделены.

3. Наконец, можно исходить из близости многих свойств расплавленных солей и ионных кристаллов и рассматривать растворы металлов в расплавленных солях как структурные единицы, сходные с центрами окраски (*F*-центрами). В этом случае растворы металлов правильно было бы квалифицировать, как ионно-электронные жидкости, на возможность образования которых впервые указал Ольшанский<sup>19, 20</sup>. Эта точка зрения пока еще не получила должного развития.

## II. СУБСОЕДИНЕНИЯ

Поскольку большинство исследователей в настоящее время склонно объяснять растворение металлов в расплавленных солях образованием субионов, мы рассмотрим в этом разделе данные об образовании ионов и соединений низшей валентности.

Как известно, валентность элементов, проявляемая ими в соединениях, определяется структурой электронных оболочек. Например, оболочки  $\text{Na}$ ,  $\text{Mg}$  и  $\text{Al}$  имеют следующую структуру:  $\text{Na}-1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ;  $\text{Mg}-1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ;  $\text{Al}-1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ . Обычно в ионных соединениях эти элементы теряют электроны из внешнего слоя  $M$  и приобретают структуру неона —  $1s^2 2s^2 2p^6$ , проявляя валентность соответственно 1, 2 и 3. Более сложная картина имеет место для металлов побочных подгрупп, как  $\text{Hg}$  ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$ );  $\text{Tl}$  (... $6s^2 6p^1$ )  $\text{Pb}$  (... $6s^2 6p^2$ ),  $\text{Bi}$  (... $6s^2 6p^3$ ). Максимальная валентность этих элементов отвечает потере электронов наружных, слоев  $s$  и  $p$ , так что образуются ионы с 18-электронной внешней оболочкой. Однако в действительности наряду с соединениями высших степеней окисления этих металлов могут образовываться ионы низшей валентности. Так, ртуть наряду с ионом  $\text{Hg}^{2+}$  образует в водных растворах однозарядный ион, имеющий во внешней оболочке  $6s^1$ -электрон. Изучение констант равновесия  $\text{Hg}^{2+} + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$ , а также рентгеноструктурные исследования соединений одновалентной ртути<sup>21</sup> показывают, что в этом случае образуется димер  $\text{Hg}_2^{2+}$ , в котором связь между двумя атомами ртути осуществляется за счет пары  $s$ -электронов. Таллий образует соединения, в которых он проявляет валентность как  $3+$ , так и  $1+^*$ . В последнем случае атом таллия теряет  $br$ -электрон и сохраняет на внешней оболочке два  $6s$ -электрона. Свинец и висмут наряду с ионами  $\text{Pb}^{4+}$  и  $\text{Bi}^{5+}$  образуют гораздо более устойчивые в водных растворах ионы  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , также имеющие во внешней электронной оболочке по два  $6s$ -электрона.

Если под термином «субсоединения» понимать соединения низших валентностей металлов, то ионы  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , являются субионами соответствующих элементов. Идентичность электронных структур рассмотренных ионов, а также отсутствие промежуточных степеней окисления ( $\text{Tl}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{3+}$  и т. д.) свидетельствуют о том, что устойчивые ионы низшей валентности существуют за счет образования замкнутой пары  $6s$ -электронов. Это особенно наглядно проявляется в случае ртути, где образование замкнутой пары  $6s$ -электронов достигается путем димеризации.

С этой точки зрения представляется вполне вероятным существование ионов  $\text{Al}^+$ ,  $\text{Cd}_2^{2+}$ ,  $\text{Ca}_2^{2+}$  и т. д. В действительности, спектроскопические исследования показывают наличие в парах при высоких температурах<sup>22</sup> одновалентных галогенидов алюминия, щелочноземельных металлов, цинка, кадмия и др. Наиболее устойчивы из этих субсоединений, по-видимому, субгалогениды алюминия<sup>23, 24</sup>. Руссель с сотрудниками<sup>25, 26</sup> исследовали равновесие между парами  $\text{AlCl}_3$  и жидким алюминием:



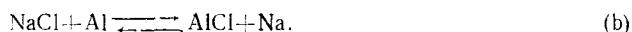
методом струи, состоящим в пропускании газообразной смеси  $\text{AlCl}_3$  с аргоном через расплавленный алюминий с последующим анализом состава газа. Аналогичные измерения были проведены также Семенковичем<sup>27, 28</sup>, который определил изменение изобарно-изотермического потенциала при образовании субхлорида алюминия по реакции (a)

$$\Delta z = 76780 - 52,75 T \text{ ккал/моль} \quad (1)$$

Таким образом, при температуре  $\sim 1200^\circ$  в газовой фазе над алюминием преобладает субхлорид ( $\Delta z < 0$ ).

\* В литературе имеются сведения о существовании двухвалентного таллия и его аналогов (Ga, In). Как будет видно из дальнейшего, это обстоятельство должно быть подвергнуто сомнению, поскольку такие соединения, вероятно, представляют собой комплексы, содержащие ионы  $\text{Tl}^+$  и  $\text{Tl}^{3+}$ .

В работе Гросса и сотрудников<sup>29</sup> было также показано, что субхлорид алюминия образуется при нагревании алюминия в расплаве NaCl до 750—1000°:



Рассчитанная из опытных данных энталпия образования AlCl при 298° К равна, по Семенковичу<sup>28</sup>, 16,0 ккал/моль, а по Вейссу<sup>30</sup> 17,0 ккал/моль. Энтропия образования AlCl составляет +54,1 кал/моль·град.

В электрохимии уже давно известно явление получившее название отрицательного дифференц-эффекта<sup>31</sup>. Оно состоит в том, что при анодном растворении ряда металлов в водных растворах на аноде выделяется водород. Впервые это явление было обнаружено Беетцем<sup>32</sup> для магниевых анодов и Вёлером и Буффом<sup>33</sup> для алюминиевых анодов. Беетц установил, в частности, что магниевый анод покрывается черной пленкой, которая разлагается водой также с выделением водорода и предположил, что пленка содержит субокись магния Mg<sub>2</sub>O. Позже Баборовский<sup>34</sup> также подтвердил выделение водорода на магниевом аноде и установил, что анодный выход по току магния составляет ~150% и мало зависит от концентрации и состава раствора, плотности тока и температуры.

Изучая анодный выход по току при растворении металлов в водных растворах, можно определить кажущуюся валентность растворяющегося металла  $\tilde{n}$ . Для многих металлов, как показали исследования последних лет<sup>35—39</sup>, эта величина имеет необычно низкие и даже дробные значения (табл. 1), откуда следует, что дифференц-эффект не такое уж редкое явление.

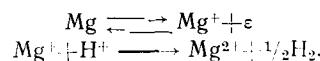
ТАБЛИЦА 1

Кажущаяся валентность при анодном растворении некоторых металлов в водных растворах<sup>38</sup>

Ме	Be	Al	Mg	Zn	Ti	Ga	U	In	Mn	Hg
Норм. в-лент-ность	2	3	2	2	3	3	4	3	3	2
$\tilde{n}$	1	1,3	1,2	1,4	1,5	1	1,4	1	1,7	1

Механизм отрицательного дифференц-эффекта до последнего времени окончательно не установлен, и различные исследователи дают ему разное объяснение. Пожалуй, лучше всего это явление изучено в случае магния, поэтому работы, посвященные этому металлу, мы рассмотрим подробнее\*.

В работах Бодфроса<sup>40, 41</sup> было установлено, что потенциал магниевого электрода не зависит от концентрации ионов Mg<sup>2+</sup> в растворе, но заметно изменяется с изменением кислотности раствора. При механическом перемещении электрода его потенциал сдвигается в отрицательную сторону. Эти особенности магниевого электрода Бодфрос связывает с тем, что потенциал магния определяется реакциями:



\* Обзор работ по алюминию дан в<sup>24</sup>.

Фавр и Мишель<sup>42</sup>, а также Бруше<sup>43</sup> путем рентгенографического анализа показали, что темно-серая пленка, образующаяся на магниевом аноде в процессе растворения представляет собой окись магния, в решетке которой располагаются избыточные атомы Mg.

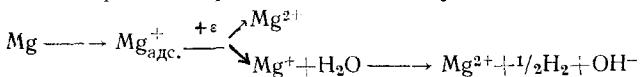
В работе Петти и др.<sup>37</sup>, а также Кокоулиной и Кабанова<sup>44, 45</sup>, была исследована кажущаяся валентность магния при его анодном растворении. Было установлено, что значения  $n$  не зависят от плотности тока и концентрации раствора, но определяются потенциалом анода. Последнее иллюстрируется данными табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Зависимость  $n$  от природы раствора и от потенциала анода по<sup>44, 45</sup>

Раствор	Концентрация в г-экв/л	$i_a$ мА/см <sup>2</sup>	$\varphi$ в	$n$
MgCl <sub>2</sub>	0,1—4,0	150	—4,7	1,26
MgBr <sub>2</sub>	0,4—1,0	100	—4,62	1,30
MgSO <sub>4</sub>	0,01—1,0	100	—4,55	1,35
MgSO <sub>4</sub> <sup>+</sup> + K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1,0 0,05	100	—4,5	1,30
KClO <sub>3</sub>	1,5	6,4	—4,3	1,64

Зависимость кажущейся валентности растворяющегося магния от потенциала Кокоулина и Кабанов объяснили, исходя из допущения о том, что анодный процесс протекает по следующей схеме:



причем наиболее медленной стадией является окисление Mg до Mg<sup>+</sup>. Ими было показано, что в этом случае кажущаяся валентность определяется уравнением:

$$\tilde{n} = \frac{1+2k(\exp \beta\varphi F/RT)}{1+k(\exp \beta\varphi F/RT)}, \quad (2)$$

которое качественно согласуется с экспериментально найденной зависимостью.

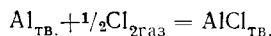
К аналогичному заключению о механизме растворения магния пришли и другие авторы<sup>46—48</sup>. При этом в ряде работ высказывается предположение, что одновалентный магний образуется в форме Mg<sup>2+</sup>, хотя никаких экспериментальных данных в пользу этого предположения не приводится.

На возможность образования крайне неустойчивых соединений одновалентного магния указывают и некоторые другие данные. Так, Мак-Юэн с сотрудниками<sup>49</sup> показали, что при электролизе растворов, содержащих различные органические соединения, с магниевыми электродами в анолине идут восстановительные процессы. При этом, например, диметилбензофенон и азоксибензол восстанавливаются в тетра-*p*-толил-этилен и азобензол соответственно. Это явление также объясняется образованием ионов Mg<sup>+</sup>, обладающих сильными восстановительными свойствами. Как указывает Рунге<sup>50</sup>, образованием субгалогенидов можно объяснить восстанавливающее действие на многие органические соединения смеси Mg<sup>+</sup>MgJ<sub>2</sub>(2MgJ) и магнийорганических соединений RMgX, по-видимому, способных к диссоциации по схеме:



где X — атом галогена, R — органический радикал.

Некоторое представление об устойчивости субгалогенидов различных металлов можно получить, вычисляя их теплоты образования из элементов. Такого рода расчеты проводили Гримм и Герцфельд<sup>51</sup>, Белозерский<sup>10</sup> и Ирман<sup>52</sup>. Так, процесс образования однохлористого алюминия:



можно разложить на следующие стадии: 1) диссоциация молекул газообразного хлора на атомы (теплота диссоциации  $1/2 D$ ); 2) сублимация твердого алюминия (теплота сублимации  $\sigma$ ); 3) ионизация атомов алюминия (потенциал ионизации  $I$ ); 4) присоединение электронов газообразными атомами хлора (сродство к электрону  $E$ ); 5) образование кристаллической решетки  $AlCl$  из ионов (энергия решетки субхлорида  $U$ ); в этом случае теплота образования субхлорида равна:

$$W = U + E - I - \frac{1}{2}D - \sigma. \quad (3)$$

Значения теплот для стадий 1—4 известны. Наибольшие затруднения вызывает обычно определение энергии решетки субхлоридов. Ранее для этой цели не только пользовались крайне приближенными зависимостями, но и молчаливо допускали, что к субсоединениям приложимы законы, выведенные для чисто ионных решеток. Между тем возможно провести определение энергии решетки субгалогенида с достаточной степенью точности, используя предложенное Яцмиирским<sup>53</sup> уравнение для энергий решеток с большой долей ковалентности связи:

$$U = U_0 + 250 \{0,5 + 2 \cdot 10^3 (I - E - U_0)\}, \quad (4)$$

где  $U_0$  — энергия решетки соответствующего соединения, вычисляемая по известной формуле Капустинского:

$$U_0 = \frac{574,4}{r_K + r_A} \left\{ 1 - \frac{0,345}{r_K + r_A} \right\}, \quad (5)$$

$r_K$ ,  $r_A$  — радиусы катиона и аниона.

При вычислениях по формуле (4) необходимо знание радиусов субионов. Они могут быть определены, исходя из допущения, что радиус субиона равен радиусу атома, имеющего электронную оболочку такую же, как и данный субион. Это подтверждается на примере иона  $Tl^+$  (1,49 Å), радиус которого равен радиусу изоэлектронного атома ртути  $Hg$  (1,50 Å).

Исходные данные для расчета теплот образования субгалогенидов приведены в табл. 3. Значения  $I$  и  $\sigma$  взяты по<sup>54</sup>, а  $E$  и  $D$  — по<sup>55</sup>. Полу-

ТАБЛИЦА 3

Термохимические характеристики ионов, ккал/моль

Ион	$I$	$\sigma$	$r$ , Å	Ион	$I$	$\sigma$	$r$ , Å	Ион	$E$	$1/2D$	$r$ , Å
$Mg^+$	177,7	35,9	1,91	$Zn^+$	216,0	31,0	1,27	$F^-$	93,5	32,2	1,33
$Ca^+$	142,2	46,0	2,36	$Cd^+$	206,0	27,0	1,44	$Cl^-$	88,2	28,9	1,81
$Sr^+$	132,8	39,2	2,53	$In^+$	134,8	58,2	1,49	$Ba^-$	81,6	26,9	1,96
$Ba^+$	121,6	42,0	2,74	$Ga^+$	139,8	66,0	1,33	$J^-$	74,6	25,4	2,20
$Tl^+$	142,3	44,5	1,49	$Sn^+$	140,6	72,0	1,62				
$Al^+$	139,5	75,0	1,60	$Pb^+$	172,5	46,3	1,70				
$Hg^+$	242,6	14,5	1,44	$Sb^+$	200,7	60,8	1,40				
$Bi^+$	169,4	49,7	1,75								

ченные значения энергий решеток и теплот образования субгалогенидов приводятся в табл. 4. Там же для сравнения приведены теплоты образования нормальных галогенидов соответствующих металлов ( $W^*$ ).

ТАБЛИЦА 4

Энергии решеток и теплоты образования субгалогенидов и нормальных солей (298°К)

Субгалогенид	$U$ , ккал/моль	$W$ , ккал/моль	Галогенид	$W^*$ , ккал/моль	Субгалогенид	$U$ , ккал/моль	$W$ , ккал/моль	Галогенид	$W^*$ , ккал/моль
MgF	189,4	37,1	MgF <sub>2</sub>	263,5	AlF	187,7	34,5	AlF <sub>3</sub>	311,0
MgCl	179,3	25,0	MgCl <sub>2</sub>	153,4	AlCl	173,8	18,6	AlCl <sub>3</sub>	166,2
MgBr	179,8	21,6	MgBr <sub>2</sub>	123,7	AlBr	170,2	10,4	AlBr <sub>3</sub>	125,8
MgJ	178,6	14,2	MgJ <sub>2</sub>	86,0	AlJ	168,8	3,0	AlJ <sub>3</sub>	75,2
CaF	168,2	41,0	CaF <sub>2</sub>	290,3	TlF	193,3	67,8	TlF <sub>3</sub>	—
CaCl	157,9	29,0	CaCl <sub>2</sub>	190,0	TlCl	177,5	50,0	TlCl <sub>3</sub>	—
CaBr	157,9	24,4	CaBr <sub>2</sub>	161,3	TlBr	175,5	43,4	TlBr <sub>3</sub>	—
CaJ	156,7	17,7	CaJ <sub>2</sub>	127,8	TlJ	171,5	33,9	TlJ <sub>3</sub>	—
SrF	159,1	48,4	SrF <sub>2</sub>	290,3	ZnCl	210,7	23,0	ZnCl <sub>2</sub>	99,4
SrCl	151,8	39,1	SrCl <sub>2</sub>	198,0	CdCl	202,1	28,4	CdCl <sub>2</sub>	93,0
SrBr	151,7	34,4	SrBr <sub>2</sub>	171,1	InCl	175,5	41,8	InCl <sub>3</sub>	128,4
SrJ	153,7	30,9	SrJ <sub>2</sub>	135,5	GaCl	181,9	35,4	GaCl <sub>3</sub>	125,4
BaF	151,4	49,1	BaF <sub>2</sub>	286,9	SnCl	173,8	20,5	SnCl <sub>2</sub>	83,6
BaCl	144,5	40,2	BaCl <sub>2</sub>	205,6	PbCl	182,4	22,9	PbCl <sub>2</sub>	85,8
BaBr	144,6	33,7	BaBr <sub>2</sub>	180,4	SbCl	200,9	—1,3	SbCl <sub>3</sub>	91,6
BaJ	144,0	29,6	BaJ <sub>2</sub>	144,0	BiCl	180,1	20,3	BiCl <sub>3</sub>	90,8

Надежность полученных результатов подтверждается сравнением расчетных данных табл. 4 с экспериментальными значениями теплог образование<sup>28, 29, 55</sup>

$$W_{\text{эксп.}} \text{ ккал/моль} \quad \begin{matrix} \text{TlCl} & \text{TlBr} & \text{TlJ} & \text{InCl} & \text{AlCl} \\ 48,99 & 41,2 & 29,7 & 44,5 & 16,0-17,0 \end{matrix}$$

расхождение при этом не превышает 10%.

Сопоставляя значения  $W$  и  $W^*$ , приведенные в табл. 4, нетрудно убедиться, что в большинстве случаев субгалогениды не могут быть устойчивыми при комнатных температурах и должны разлагаться на соответствующий металл и нормальную соль.

Исключение составляют лишь субгалогениды Tl, In и Ga. Однако при повышении температуры устойчивость субгалогенидов может, по-видимому, возрастать, как это имеет место для субхлорида алюминия<sup>28</sup>.

В литературе приведен ряд данных об экспериментальном обнаружении субсоединений. Так, Борхерс<sup>56</sup> указывает на образование солей CaCl, SrCl и BaCl; Фарри и Берман<sup>57</sup>, а также Равье<sup>58</sup>, исследуя состав фиолетового катодного осадка, образующегося при электролизе расплавленного хлорида магния, пришли к выводу, что он состоит из Mg<sub>2</sub>O и MgCl. В работе Гюнца и Бенуа<sup>18</sup> сообщалось о получении субгалогенидов стронция, бария и кальция и приводились следующие данные о теплотах реакций при комнатной температуре:



но эти результаты находятся в сильном противоречии с расчетами по методу, изложенному выше.

Имеются также указания<sup>59</sup> на выделение почти чистого субхлорида висмута, который может сохраняться в вакууме при 180° в течение длительного времени, но при дальнейшем охлаждении и на воздухе быстро разлагается.

Существенное влияние температуры на устойчивость субгалогенидов отмечали многие авторы. Так, Гюнц<sup>60</sup> утверждает, что субхлорид лития устойчив в узком интервале температур от 500 до 700°. Согласно Вёлеру и Родевольду<sup>61</sup> субхлорид кальция устойчив при нагревании выше 800°, а субхлорид серебра  $Ag_2F$ , наоборот, разлагается выше 90°.

Анализируя имеющийся экспериментальный материал о существовании субсоединений, можно заключить, что в большинстве случаев он не вполне надежен. Однако расчетные значения теплот образования также не могут служить основанием для того, чтобы полностью отвергнуть возможность образования субсоединений. Это видно хотя бы на примере ртути, для которой расчет теплот образования субгалогенидов дает следующие значения:

$$W = \begin{array}{lll} HgCl & HgBr & HgJ \\ 30 & 25 & 15 \end{array} \text{ ккал/моль}$$

в то время, как действительные значения теплот образования  $Hg_2Cl_2$ ;  $Hg_2Br_2$  и  $Hg_2J_2$  вдвое выше: 63,3; 49,4 и 28,9 ккал/моль, что связано с димеризацией одновалентного иона. Подобная димеризация, конечно, не является исключением. Как будет видно из дальнейшего, аналогичные димеры, по-видимому, образуют висмут ( $Bi_2^{2+}$ ), кадмий ( $Cd_2^{2+}$ ) и, возможно, щелочноземельные металлы ( $Ca_2^{2+}$  и др.).

### III. ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Известно, что большинство твердых солей и, в частности, почти все галогениды обладают незначительной ионной проводимостью, связанной с наличием дефектов решетки. Однако еще в 1903 г. Иоффе<sup>62</sup> обнаружил, что под влиянием облучения рентгеновскими лучами кристаллы хлористого натрия окрашиваются и приобретают свойство фотопроводимости. Впоследствии это явление подробно исследовали Рентген и Иоффе<sup>63</sup>, Тартаковский<sup>64</sup> и другие<sup>65, 66</sup>. Было установлено, что окрашиванию под действием рентгеновского излучения подвергаются не только кристаллы всех галогенидов щелочных металлов<sup>67</sup>, но и щелочноземельных ( $CaF_2$ <sup>68, 69</sup>,  $SrF_2$ ,  $SrCl$ ,  $BaF_2$ <sup>70, 71</sup>) и переходных металлов ( $CdF_2$ <sup>72</sup>).

Указанное явление в настоящее время изучено весьма всесторонне и подробное изложение многочисленных экспериментальных данных и теоретических работ о природе окрашивания кристаллов дано в обзорах Зейтца<sup>73, 74</sup>, Поля<sup>75</sup> и Сен-Жама<sup>76</sup>. Однако, учитывая то обстоятельство, что проблема освещалась главным образом в специальной физической литературе, мы изложим ниже основные результаты.

Причиной окрашивания кристаллов является появление электронов в зоне проводимости, благодаря чему возникает новая полоса поглощения света, и кристалл приобретает окраску. Окраска эта при определенных условиях может сохраняться в течение нескольких лет.

Опыт показывает, что окрашивания кристаллов можно добиться различными способами, которые целесообразно разделить на две группы<sup>66</sup>: А) облучение кристалла рентгеновскими лучами или потоками электронов или нейтронов, сопровождающееся возбуждением электронов и переходом их в зону проводимости; Б) введение в кристалл избыточного количества атомов металла путем нагревания соли в парах металла, либо путем пропускания через кристалл постоянного тока. В первом случае атомы металла, поглощенные кристаллом, ионизируются и электроны поступают в зону проводимости. Во втором случае электроны попадают в кристалл с металлического катода, обычно имеющего форму острия.

Окраска кристаллов происходит достаточно быстро при повышенной температуре. Скорость окрашивания и ее интенсивность растут с тем-

пературой по экспоненциальному закону (пропорционально  $\exp\left(-\frac{\text{const}}{T}\right)$ ). При низкой температуре окрашенные кристаллы являются диэлектриками. Но при нагревании, так же как и при освещении, они приобретают заметную электронную проводимость. Электропроводность окрашенных кристаллов также экспоненциально возрастает с температурой. Если пропускать через нагретый окрашенный кристалл постоянный ток, то фронт окраски движется к аноду и там исчезает, а проводимость кристалла и величина тока при постоянном напряжении уменьшаются.

Окраска кристалла и появление новой полосы поглощения света, а также электронная проводимость, увеличивающаяся с ростом температуры, обусловлены тем, что введенные в кристалл тем или иным способом электроны локализуются на энергетических уровнях, лежащих ниже зоны проводимости. Эти локальные состояния электронов обычно называются *F*-центрами или центрами окраски. Свойства *F*-центров не зависят от способа, которым был окрашен кристалл. Характер полосы поглощения окрашенного кристалла KCl дан на рис. 1. Максимум при 556  $\text{мкм}$  отвечает поглощению *F*-центрами. Положение максимума зависит от природы соли. В табл. 5 даны положения максимумов *F*-полосы поглощения в кристаллах<sup>76</sup>, галогенидов щелочных металлов.

При этом положение максимума *F*-полосы поглощения не зависит от того, в парах какого щелочного металла нагревается данный кристалл.

Если кристалл окрашен облучением, то в нем образуются дырки — покинутые электронами вакантные уровни и электроны в зоне проводимости.

С течением времени возбужденные электроны рекомбинируют с дырками, т. е. возвращаются в основное состояние, а кристалл обесцвечивается. Процесс обесцвечивания кристалла существенно ускоряется при нагревании или освещении кристалла.

Если кристалл окрашен путем введения электронов извне (прогревом в парах металлов или электролизом), окраска оказывается весьма

устойчивой, так как рекомбинация в этом случае невозможна. Обесцветить такие кристаллы можно либо нагревая их в вакууме, благодаря чему щелочной металл испаряется из кристалла, либо медленно охлаждая кристалл и вызывая тем самым коагуляцию щелочного металла. В последнем случае *F*-полоса поглощения исчезает, а цвет кристалла изменяется — появляется коллоидная окраска.

В зависимости от способа окрашивания, концентрация центров окраски меняется. При определенных условиях она может достигать  $10^{19}$ — $10^{20}$  центров/ $\text{см}^3$ , что отвечает концентрации избыточных атомов металла в кристалле до 0,1—1,0 ат. %. Особенно большие концентрации

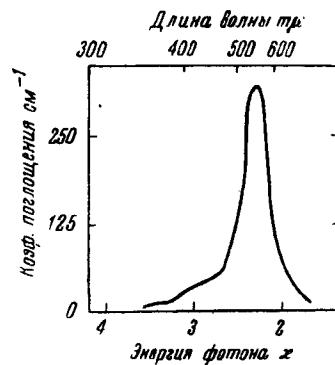


Рис. 1. *F*-полоса поглощения кристалла KCl при концентрации центров окраски  $1.15 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $K_{\text{max}} = 310 \text{ см}^{-1}$

ТАБЛИЦА 5

Положение максимумов полос поглощения кристаллов галогенидов щелочных металлов

Кристалл	Максимум <i>F</i> -полосы	Кристалл	Максимум <i>F</i> -полосы	Кристалл	Максимум <i>F</i> -полосы
LiF	257	NaF	340	KF	455
LiCl	395	NaCl	470	KCl	556
LiBr	452	NaBr	500	KBr	630
LiJ	531	NaJ	609	KJ	720

*F*-центров достигаются путем введения электронов извне. Букель и Хильш<sup>77</sup> довели концентрацию щелочного металла в кристалле (KCl, NaCl, KBr) до 10 ат.%. При этом, однако, концентрация *F*-центров составляла не более 1,1%, а остальной металл находился в коллоидном состоянии.

Свойства *F*-центров хорошо объясняются<sup>65, 66</sup>, если предположить, что последние представляют собой электроны, заместившие собой галогенид-ионы в узлах кристаллической решетки. Такая локализация носителей тока имеет место не только в чисто ионных кристаллах, но и в типичных полупроводниках. По существу нет принципиального различия между кристаллом NaCl, прогретым в парах натрия и содержащим избыток Na<sup>+</sup>-ионов и *F*-центры, и кристаллом закиси меди, прогретым в атмосфере кислорода и содержащим избыток O<sup>2-</sup>-ионов и дырки проводимости. Разница состоит лишь в том, что полоса поглощения закиси меди лежит в инфракрасной, а не в видимой части спектра и ее появление не меняет цвета кристалла.

Условия равновесия между кристаллом и парами металлов были рассмотрены Моттом и Герни<sup>65</sup>. Вычисляя изменение свободной энергии при удалении одного атома металла из пара ( $\Delta F_n$ ) и при введении одного атома металла в кристалл ( $\Delta F_k$ ) и приравнивая эти величины Мотт и Герни получили приближенное уравнение для расчета равновесной концентрации *F*-центров в единице объема ( $n_F$ ):

$$n_F = n_M \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-W_F/kT}, \quad (6)$$

где  $n_M$  — концентрация атомов металла, в парах;  $m$  — масса атома металла;  $h$ ,  $k$  — постоянные Планка и Больцмана;  $W_F$  — работа введения атома металла в кристалл, т. е., работа образования *F*-центра.

Эта зависимость хорошо подтверждается опытом. Из экспериментальных данных Поль<sup>67</sup> вычислил величину  $W_F$  для разных кристаллов. Для KCl она оказалась равной —0,10 eV (—2,3 ккал), для KBr — 0,25 eV (—5,4 ккал). Таким образом, растворение атома металла в кристалле галогенида сопровождается выигрышем энергии.

Механизм образования *F*-центров при нагревании кристаллов в парах соответствующих металлов, по Мотту и Герни, сводится к следующему. Один из атомов металла адсорбируется на поверхности кристалла. Через некоторый промежуток времени этот атом теряет свой электрон, который переходит в зону проводимости и начинает дрейфовать в глубь кристалла. В то же время один из отрицательных ионов последовательно перемещается из глубинных слоев кристалла на поверхность и занимает место рядом с положительным ионом. Возникшая анионная вакансия захватывает электрон и образует *F*-центр. Локализованный электрон может рассматриваться как коллективизированный шестью положительными ионами (в решетке NaCl). При нагревании локализованные электроны срываются со своих мест (диссоциация *F*-центров) и сообщают кристаллу электронную проводимость.

Важным свойством *F*-центров является то, что если в расплаве какого-либо галогенида щелочного металла растворить щелочной металл, а затем охладить раствор, то при застывании его появляется типичная *F*-полоса поглощения, характерная для данной соли. Это означает, что *F*-центры могут существовать лишь при наличии стандартных дефектов решетки, отсутствующих в жидкой соли. Но очевидно также, что между *F*-центрами и растворенным в соли металлом существует прямая связь. Ниже, анализируя спектры поглощения растворов металлов в расплавленных солях, мы рассмотрим этот вопрос подробнее.

## IV. РАСТВОРИМОСТЬ МЕТАЛЛОВ В ЧИСТЫХ СОЛЯХ

Растворимость металлов в расплавленных солях целесообразно рассматривать в зависимости от их положения в периодической системе Менделеева.

а) *Растворимость щелочных металлов.* Растворение щелочных металлов в расплавленных галогенидах изучал ряд авторов. Лоренц и Винцер<sup>78</sup> нашли, что растворимость натрия в расплаве  $\text{NaCl}$  увеличивается с 10 до 15 мол. % при увеличении температуры от 810 до 850°. Близкие результаты были получены Белозерским<sup>10, 11</sup>. Растворимость калия в хлориде калия, по данным Белозерского<sup>10, 11</sup>, составляет ~8 мол. % при 800°.

Наиболее полное исследование растворимости щелочных металлов в расплавленных галогенидах было выполнено Бредигом и сотрудниками<sup>79-82</sup>. Ими были сняты диаграммы плавкости для систем  $\text{Na}-\text{NaX}$ ,  $\text{K}-\text{KX}$  и  $\text{Cs}-\text{CsX}$  (где  $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ). Некоторые из этих диаграмм приведены на рис. 2. Они характеризуются наличием горизонтальных линий монотектических превращений и достижением полной взаимной смешиваемости металла и соли при достаточно высоких температурах. Предельные температуры, выше которых достигается полная взаимная растворимость приведены в табл. 6. Там же даны и температуры монотектических превращений. В общем предельная температура уменьшается для одного и того же металла в ряду галогенидов:



В том же направлении изменяется и температура монотектики. Растворимость увеличивается при переходе от натрия к цезию, причем цезий вообще неограниченно растворим в жидком фториде цезия.

б) *Растворимость щелочноземельных металлов.* Растворение металлов щелочноземельной группы в расплавленных галогенидах изучали Велер и Родевольд<sup>61</sup>, Гюнц и Бенуа<sup>18</sup>, Журин<sup>83, 84</sup> и другие<sup>85</sup>.

В последнее время Кубиччиотти с сотрудниками<sup>16, 86, 87</sup> изучали диаграммы плавкости для систем щелочноземельный металл — галогенид:  $\text{Ba}-\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Ba}-\text{BaBr}_2$ ,  $\text{Sr}-\text{SrCl}_2$ ,  $\text{Sr}-\text{SrJ}_2$ ,  $\text{Ca}-\text{CaCl}_2$ .

В этих работах отмечалось, что при определенных концентрациях растворы соли в металле и металла в соли образуют две несмешивающиеся жидкости. При застывании богатой солью фазы последняя энергично окислялась водой с выделением водорода. Полной взаимной растворимости металла и соли, как это имеет место для щелочных металлов, обнаружено не было даже при высоких температурах (1100°). Однако позже Шефер и Никлауз<sup>88</sup> показали, что исследования Кубиччиотти не точны, и что, в системе  $\text{Ba}-\text{BaCl}_2$ , например, удается достигнуть полной

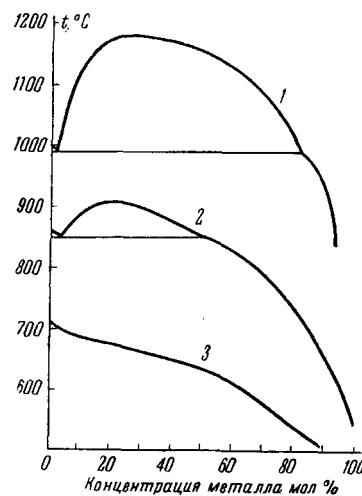


Рис. 2. Диаграммы плавкости систем: 1 —  $\text{Na}-\text{NaF}$ ; 2 —  $\text{K}-\text{KF}$ ; 3 —  $\text{Cs}-\text{CsF}$

ТАБЛИЦА 6

Предельные температуры существования двух жидких фаз и температуры монотектики для систем  $\text{K}-\text{KX}$  и  $\text{Na}-\text{NaX}$ <sup>69, 70</sup>

Система	Пред., °C	Монотек., °C
$\text{Na}-\text{NaF}$	1180	990
$\text{Na}-\text{NaCl}$	1080	795
$\text{Na}-\text{NaBr}$	1026	740
$\text{Na}-\text{NaJ}$	1033	657
$\text{K}-\text{KF}$	904	849
$\text{K}-\text{KCl}$	790	752
$\text{K}-\text{KBr}$	728	708
$\text{K}-\text{KJ}$	717	658

гично окислялась водой с выделением водорода. Полной взаимной растворимости металла и соли, как это имеет место для щелочных металлов, обнаружено не было даже при высоких температурах (1100°). Однако позже Шефер и Никлауз<sup>88</sup> показали, что исследования Кубиччиотти не точны, и что, в системе  $\text{Ba}-\text{BaCl}_2$ , например, удается достигнуть полной

взаимной растворимости при  $1010^\circ$ . Соответствующая диаграмма плавкости приведена на рис. 3. Как видно, она весьма сходна по характеру с диаграммами плавкости щелочноземельных металлов — галогенид.

В табл. 7 приводятся значения растворимости щелочноземельных металлов в расплавленных галогенидах по данным различных исследователей.

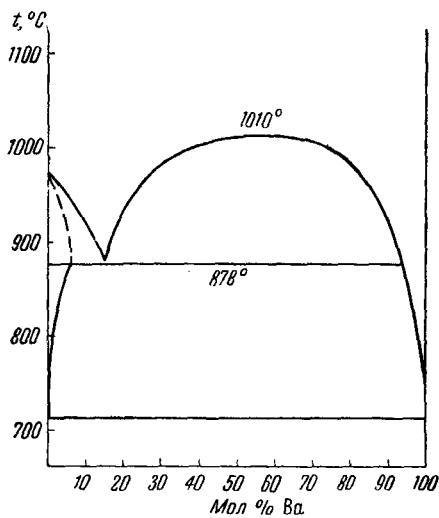


Рис. 3. Диаграмма плавкости системы  
Ba —  $\text{BaCl}_2$

следовалась растворимость свинца<sup>89-91</sup>, кадмия<sup>90, 92-96</sup>, висмута<sup>88, 97-100</sup>, церия<sup>101-103</sup> и др. Для многих из этих металлов получены диаграммы плавкости систем металлы — соль. Некоторые из них приведены на рис. 4 и 5. Суммарные данные о растворимости переходных металлов приведены в табл. 8.

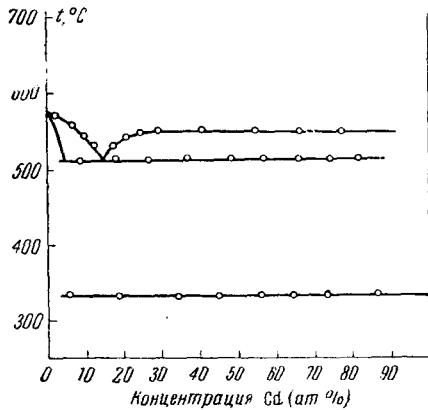


Рис. 4. Диаграмма плавкости системы  
Cd —  $\text{CdCl}_2$

Как видно из табл. 7, количественная оценка растворимости для щелочноземельных металлов может быть сделана лишь приближенно. Однако некоторые выводы все же могут быть сделаны. Так, несомненно, что растворимость щелочноземельных металлов при данной температуре увеличивается в ряду  $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$  и уменьшается в ряду:

йодид  $>$  бромид  $>$  хлорид  $>$  фторид.

что совпадает с соответствующими закономерностями для щелочных металлов.

б) Растворимость переходных металлов. В литературе имеются сведения о растворимости переходных металлов в расплавленных галогенидах. Довольно подробно ис-

следованы растворимость свинца<sup>89-91</sup>, кадмия<sup>90, 92-96</sup>, висмута<sup>88, 97-100</sup>, церия<sup>101-103</sup> и др. Для многих из этих металлов получены диаграммы плавкости систем металлы — соль. Некоторые из них приведены на рис. 4 и 5. Суммарные данные о растворимости переходных металлов приведены в табл. 8.

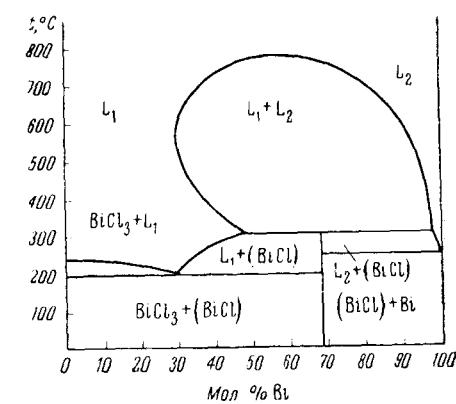


Рис. 5. Диаграммы плавкости системы  
Bi —  $\text{BiCl}_3$

В большинстве случаев повышение температуры сопровождается увеличением растворимости металла в расплавленной соли. При этом, как указывают Корбетт, Винбуш и Алберс<sup>95</sup> для систем с растворимостью менее 2% имеет место линейная зависимость между логарифмом растворимости и величиной  $1/T$  (см. также<sup>83, 84</sup>).

ТАБЛИЦА 7  
Растворимость щелочноземельных металлов  
в расплавленных галогенидах

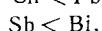
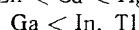
Металл	Соль	$t, ^\circ\text{C}$	Растворимость ат. %	
			по Кубиччини-отти	по Гюнцу и Бенуа
Mg	$\text{MgCl}_2$	720	—	0,55**
		800	0,92*	0,82**
		900	1,20*	1,28**
	$\text{MgJ}_2$	900	1,25*	
		1000	1,31*	
Ca	$\text{CaCl}_2$	900	16	—
		1000	13	5,7
	$\text{CaJ}_2$	1000	—	9,6
Sr	$\text{SrF}_2$	1000	—	20,0
	$\text{SrCl}_2$	1000	—	24,6
	$\text{SrBr}_2$	900	24	—
		1000	22	35
	$\text{SrJ}_2$	900	27	—
		1000	35	40
Ba	$\text{BaF}_2$	1050	—	22
	$\text{BaCl}_2$	900	30	—
		1000	28	—
		1050	—	28
	$\text{BaBr}_2$	900	18	—
		1000	22	—
		1050	—	37
	$\text{BaJ}_2$	1050	—	39

\* Данные Журина<sup>83, 84</sup>.

\*\* Данные Букун и Укшэ<sup>85</sup>.

Несколько особое положение занимает в приводимой сводке система  $\text{Bi}-\text{BiCl}_3$ , так как при температуре выше  $780^\circ$   $\text{Bi}$  и  $\text{BiCl}_3$  неограниченно взаимно растворимы<sup>104</sup>. При этом с ростом температуры от 200 до  $320^\circ$  растворимость  $\text{Bi}$  в  $\text{BiCl}_3$  растет, с дальнейшим ростом температуры до  $550^\circ$  убывает, и, при температурах выше  $550^\circ$  вновь возрастает.

В ряду металлов одной группы периодической системы при постоянной температуре растворимость, как это видно из табл. 8, тем больше, чем больше атомный вес металла, т. е. растворимость для одного и того же галогенида растет в рядах:



что согласуется с аналогичными зависимостями для щелочных и щелочноземельных металлов.

**ТАБЛИЦА 8**  
**Растворимость тяжелых металлов**  
**в расплавленных галогенидах**

Металл	Соль	<i>t</i> , °C	Растворимость в ат. %	Ссылка на литературу
Zn	$ZnCl_2$	500	0,182	95
		600	0,61	
		700	1,64	
	$ZnJ_2$	500	0,28	95
		600	0,87	
		670	1,65	
Cd	$CdCl_2$	530	12,5	92, 93, 105
		600	16,0	
		690	15,6	
	$CdBr_2$	600	14,0	92
		410	0,63	
		610	1,5 5,7	
Hg	$HgCl_2$ $HgJ_2$	500	50	92
		500	25	
Ga	$GaCl_3$ $GaBr_3$ $GaJ_3$	230	2	95
			9	
			40	
In	$InX_3$	230	50	95
Tl	$TlX_3$	230	50	95
Sn	$SnCl_2$ $SnBr_2$	500	0,003	95
		500	0,009	
Pb	$PbCl_2$	500	0,060	95
		700	0,056	
	$PbJ_2$	500	0,05	92
		600	0,45	
		700	0,41	
Sb	$SbCl_3$ $SbJ_3$	273	0,018	95
		300	3,5	
		400	5,8	
Ce	$CeCl_3$	800	9,5	103
Bi	$BiCl_3$ $BiBr_3$	270	33	104
		270	40	

Для металлов третьей, четвертой и пятой групп характерна также регулярность в изменении растворимости с изменением аниона соли:

хлорид < бромид < йодид,

совпадающая с таковой для щелочных и щелочноземельных металлов. Такой же порядок сохраняется и для растворов цинка. Однако для кад-

мия установлена обратная картина, и растворимость его возрастает, от йодида к хлориду.

Корбетт, Винбуш и Алберс<sup>95</sup> отметили, что изменения стандартной свободной энергии при реакции диспропорционирования твердых галогенидов ртути — хлорида, бромида и йодида, равны соответственно 8,0; 6,6 и 2,5 ккал/моль. Это свидетельствует о том, что порядок устойчивости субсоединений ртути сходен с порядком растворимости кадмия. Характерно, что в то время, как стабильность галогенидных комплексов в водных растворах для большинства металлов уменьшается от фторидов к йодидам, у кадмия и ртути наблюдается обратный порядок устойчивости комплексов<sup>107</sup>. Это обстоятельство объясняется тем, что кадмий и ртуть обладают тенденцией к образованию ковалентных донорных  $\pi$ -связей, которая усиливается в ряду хлорид — бромид — йодид. В данном случае имеются все основания для аналогии, означающей, что как растворимость, так и стабильность субсоединений должны уменьшаться при увеличении прочности связи «нормальный» катион — анион.

Наконец, в литературе в последнее время появились сведения и о растворении ряда других переходных металлов. В частности Кубичиотти и Джонсон<sup>108, 109</sup> отметили большую растворимость (до 7,5 ат. %) Ni в хлориде никеля. Корбетт и сотрудники<sup>94, 110—113</sup> исследовали диаграммы плавкости галогенидов галлия и установили существование трех соединений:  $\text{GaX}$ ,  $\text{GaX}_2$  и  $\text{GaX}_3$ . В частности смесь йодидов галлия образовалась при нагревании галлия с элементарным йодом до 350—500°. После расплавления смеси галогенидов (211°), двуххлористый галлий диспропорционировал на  $\text{GaJ}$  и  $\text{GaJ}_3$ .

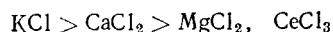
Кларк, Грисвольд и Клейнберг<sup>114</sup> получили фазовую диаграмму  $\text{InCl}—\text{In}_2\text{Cl}_3$ . При этом они отметили образование конгруэнтно плавящегося соединения  $\text{In}_2\text{Cl}_3$ , которое, по их мнению, представляет собой комплексную соль  $\text{In}_3^{(I)}[\text{In}^{(III)}\text{Cl}_6]$ .

Корбеттом<sup>113, 115</sup> были также исследованы равновесия  $\text{Pr}—\text{PrCl}_3$ ,  $\text{Nd}—\text{NdCl}_3$  и  $\text{Nd}—\text{NdJ}_3$ . Судя по диаграммам плавкости, в этих системах образуются соединения  $\text{PrCl}_2, 3, 4$  (978°),  $\text{NdCl}_2$  (950°),  $\text{NdJ}_2$  (970°), а также инконгруэнтно плавящееся при 700° соединение  $\text{NdCl}_2, 3$ . Структура этих соединений остается пока неясной.

## V. ВЛИЯНИЕ ПОСТОРОННИХ КАТИОНОВ НА РАСТАВРИМОСТЬ МЕТАЛЛОВ

В этом разделе мы рассмотрим влияние катионов посторонних (менее благородных) металлов на растворимость. Данных такого рода в литературе имеется немного.

Кубичиотти<sup>17</sup> исследовал растворение кадмия в бинарных солевых расплавах, содержащих  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{CeCl}_3$ . Все эти соли понижали растворимость кадмия, причем эффективность добавок уменьшилась в ряду (рис. 6)



Обращает на себя внимание то обстоятельство, что влияние посторонних катионов на растворимость кадмия в хлористом кадмии зависит от их поляризующего действия (табл. 9).

ТАБЛИЦА 9  
Поляризующее действие катионов (P)\*

$\text{Me}^{n+}$	$\text{R}, \text{A}$	$P = \frac{z}{\text{R}^2}$
$\text{Cd}^{2+}$	1,03	(1,90)
$\text{K}^+$	1,33	0,56
$\text{Ca}^{2+}$	1,06	1,76
$\text{Mg}^{2+}$	0,78	3,28
$\text{Ce}^{3+}$	1,01	(2,94)

\* Поляризующее действие ионов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ , вообще говоря, больше, чем  $z/\text{R}^2$ , так как эти ионы имеют электронную оболочку, отличную от оболочки инертного газа.

При этом ионы  $K^+$  и  $Ca^{2+}$ , поляризующее действие которых слабее, чем поляризующее действие  $Cd^{2+}$ , снижают растворимость гораздо сильнее, чем этого следовало бы ожидать, если бы действие посторонней соли сводилось к простому разбавлению солевой фазы в соответствии с законом действия масс (рис. 6, кривая 6). Обратное положение имеет место для  $Mg^{2+}$  и  $Ce^{3+}$ , обладающих большим поляризующим действием, чем катион  $Cd^{2+}$ .

Поскольку поляризующее действие количественно характеризует взаимодействие катионов и анионов соли, найденная закономерность указывает на прямую связь между этим взаимодействием и растворимостью. Более «сильные» катионы  $Mg^{2+}$  и  $Ce^{3+}$  уменьшают энергию связи  $Cd^{2+}-Cl^-$  и, таким образом, увеличивают растворимость кадмия по сравнению с идеальным ионным раствором. Напротив, более «слабые» катионы, увеличивая энергию связи  $Cd^{2+}-Cl^-$ , уменьшают растворимость.

Высказанные соображения позволяют предположить, что растворимость кадмия должна быть пропорциональна активности  $CdCl_2$  в солевой фазе. Проверка этого предположения может быть сделана в том случае, если растворы  $CdCl_2$  регулярны. Обозначая растворимость кадмия  $x_1$ , получим по закону действия масс:

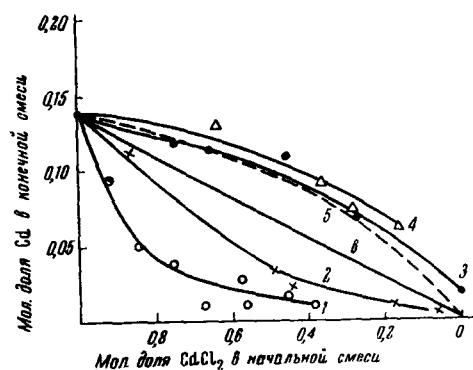


Рис. 6. Растворимость кадмия в бинарных солевых системах: 1 —  $CdCl_2 - KCl$ ; 2 —  $CdCl_2 - CaCl_2$ ; 3 —  $CdCl_2 - MgCl_2$ ; 4 —  $CdCl_2 - CeCl_3$ ; 5 — расчетная кривая для регулярного раствора; 6 — расчетная кривая для идеального раствора

и концентрацию хлорида кадмия в начальной смеси:

$$K = \frac{s \gamma_s}{x_1 \gamma_1}, \quad (7)$$

где  $\gamma_s$ ,  $\gamma_1$  — соответствующие коэффициенты активности. Полагая  $\gamma_s = \text{const}$  и, в соответствии с теорией регулярных ионных растворов<sup>116</sup>:

$$\lg \gamma_1 = A(1-x_1)^2 \quad (8)$$

находим

$$\lg \frac{s}{x_1} = \lg \frac{k}{\gamma_s} + A(1-x_1)^2 \quad (9)$$

где  $A = \text{const}$ .

На рис. 6 пунктирной линией приведена кривая растворимости  $Cd$  в  $CdCl_2 - MgCl_2$  при соответствующем выборе констант  $k/\gamma_s$  и  $A$ . Как видно, удается получить вполне удовлетворительное согласие с опытом. Аналогичные результаты можно получить и для системы  $CdCl_2 - CeCl_3$ , но для смесей  $CdCl_2 - KCl$ ,  $CdCl_2 - CaCl_2$  выведенная закономерность не подтверждается, что скорее всего связано с нерегулярностью указанных растворов. Заметим, что в работе<sup>17</sup> полученные результаты объяснялись с позиций теории Кубиччиотти, которая, однако, не согласуется с рядом фактов и, в частности, с различным влиянием  $CaCl_2$  и  $MgCl_2$  на растворимость кадмия.

Аналогичные результаты были получены<sup>86</sup> при изучении растворимости  $Bi$  в смесях  $BiCl_3 - NaCl$  и  $BiCl_3 - CaCl_2$ . Катион  $Na^+$ , обладающий меньшим поляризующим действием, снижал растворимость висмута сильнее, чем катион  $Ca^{2+}$ .

Влияние посторонних катионов на растворимость магния в хлоридном расплаве исследовали Журина<sup>83, 84</sup> и более подробно Букун и Ук-

ше<sup>85</sup>. В последней работе было показано, что при одинаковой концентрации хлорида магния в расплаве растворимость тем меньше, чем меньше поляризующее действие постороннего катиона (табл. 10).

ТАБЛИЦА 10

Растворимость магния при 800° в расплаве 50 мол. %  $MgCl_2$  + 50 мол. %  $MgCl_n$ <sup>86</sup>

$MgCl_n$	KCl	NaCl	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$CaCl_2$	LiCl
$z_M/R_M^2$ $s \cdot 10^2$ ат. %	0,56 15,2	1,04 17,4	0,98 34,2	1,34 37,2	1,76 42,0	1,64 40,4

Влияние катионов более благородных металлов, чем растворяющийся, осложняется установлением равновесий типа  $Mg + PbCl_2 \rightleftharpoons MgCl_2 + Pb$ , рассмотрение которых выходит за рамки настоящей статьи. Представляет все же интерес выяснить зависимость растворимости от разбавления металлической фазы более благородным металлом. Хейман с сотрудниками<sup>116-119</sup> на примере системы Cd—Bi— $CdCl_2$  показали, что в этом случае растворимость пропорциональна концентрации растворяющегося металла в сплаве:

$$s = k_0 x_{Me} \quad (10)$$

Сходные результаты были получены Журиным<sup>84</sup> для системы Mg—Al— $MgCl_2$ . В работе<sup>105</sup> было найдено отклонение от уравнения (10) для сплавов Na—Pb(Cd), что авторы связывают с неидеальностью металлических растворов.

ТАБЛИЦА 11

Растворимость при 800° С при разбавлении магния алюминием<sup>84</sup>

Состав металлической фазы, %		$s$ ат. % · 10 <sup>3</sup>	$k_0 \cdot 10^4$
Mg	Al		
100	0	94	47
79	21	82	51
67	33	56	42
49	51	45	46
Среднее			46,5

## VI. КРИОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Поскольку растворы металлов являются истинными, можно ожидать, что применение к ним закона Рауля—Вант-Гоффа о понижении точки замерзания в зависимости от концентрации растворенного вещества позволит получить представление о структуре растворенных частиц. Так как

$$\Delta T_f = v K_f m, \quad (11)$$

где  $T_f$  — точка плавления чистого растворителя;  $m$  — концентрация раствора в молях на 1000 г растворителя;  $K_f = \frac{RT_f M_0}{1000 L_f}$  — криоскопическая константа;  $L$  — теплота плавления чистого растворителя;  $M_0$  — его молекулярный вес, то, определяя из опытных данных величину криоскопической константы  $K_f$  и сравнивая ее с расчетной величиной, можно вычислить число частиц растворенного металла, образующихся при растворении одного атома ( $v$ ).

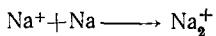
Такого рода расчет может быть сделан, например, для растворов калия и натрия в галогенидах этих металлов. Результаты расчета приведены в табл. 12. Значения теплот и температур плавления, использованные в расчете, взяты из работы<sup>120</sup>. Концентрация раствора  $x$  (мольные доли)  $\Delta T_f$  — из работ<sup>79, 80, 82</sup>.

ТАБЛИЦА 12

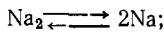
Структура растворенного натрия и калия в галогенидах

Соль	$T_f$ , °К	$L_f$ ккал/М	$\Delta T_f$ , °К	$\nu \cdot 10^2$	$K_f$	$\nu$	Соль	$T_f$ , °К	$L_f$ ккал/М	$\Delta T_f$ , °К	$\nu \cdot 10^2$	$K_f$	$\nu$
NaF	1268	7,8	5	2,5	13,7	0,60	KF	1131	6,75	9	45	18,8	0,60
NaCl	1073	6,7	5	2,4	18,5	0,73	KCl	1043	6,34	18	10	26,6	0,54
NaBr	1020	6,24	7	2,9	33,2	0,72	KBr	1007	6,10	26	17	32,4	0,46
NaJ	933	5,64	3	1,6	49,0	0,55	KJ	954	5,74	23	12	48,5	0,57

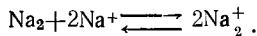
Как видно из табл. 12 во всех случаях  $\nu = 0,5 - 0,7$ , что указывает на образование в растворе одной частицы на каждый два атома растворенного металла. Иными словами, при растворении натрия и калия должны образовываться молекулы  $\text{Na}_2$  и  $\text{K}_2$ . Мы подчеркиваем, что речь идет именно о молекулах, а не о дубль-ионах, поскольку реакция типа



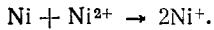
отвечает образованию одной растворенной частицы на каждый атом металла. То обстоятельство, что величина  $\nu$ , в особенности для Na, выше 0,5, можно объяснить, по мнению Бредига и Бронштейна<sup>82</sup>, частичной диссоциацией молекул



возможна также и другая схема диссоциации:



Сходные расчеты, проведенные Джонсоном, Кубиччиотти и Келли<sup>108</sup>, показали, что при растворении никеля в  $\text{NiCl}_2$  вплоть до концентрации Ni в растворе 7,4 ат.-% понижение точки замерзания отвечает образованию в растворе двух посторонних частиц на каждый атом растворенного никеля. Это можно истолковать лишь таким образом, что растворение никеля сводится к реакции:



Другой вариант трактовки результатов криоскопических измерений состоит в использовании приближенного уравнения Шредера для линии ликвидуса

$$\ln x = - \frac{L_f \Delta T_f}{RT_f(T_f + \Delta T_f)}, \quad (12)$$

где  $x$  — мольная доля растворителя.

Гротхейм, Гронвольд и Кро-Му<sup>121</sup> исследовали понижение точки плавления хлористого кадмия при растворении кадмия. При этом величина  $x$  зависит от структурной модели раствора. Задаваясь различными структурными моделями, можно вычислить теплоту плавления  $L_f$  и сравнить ее с экспериментальными данными. Так для  $\text{Cd} - \text{CdCl}_2$  имеем

1. При реакции  $\text{Cd} + \text{Cd}^{2+} = \text{Cd}_2^+$

$$x_{\text{Cd}^{2+}} = (n_{\text{CdCl}_2} - n_{\text{Cd}})/n_{\text{CdCl}_2}; \quad L_f = 5,4 \text{ ккал/моль},$$

где  $n_i$  — число молей  $i$ -го компонента;

2. При реакции  $\text{Cd} + \text{Cd}^{2+} = 2\text{Cd}^+$

$$x_{\text{Cd}^{2+}} = (n_{\text{CdCl}_2} - n_{\text{Cd}})/(n_{\text{CdCl}_2} + n_{\text{Cd}}); \quad L_f = 10,4 \text{ ккал/моль}.$$

3. При атомарном растворении кадмия

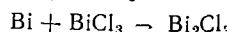
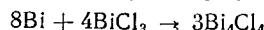
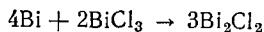
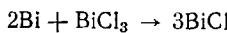
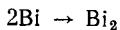
$$x_{\text{Cd}^{2+}} = n_{\text{CdCl}_2}/(n_{\text{CdCl}_2} + n_{\text{Cd}}); \quad L_f = 4,6 \text{ ккал/моль}.$$

Опытное значение  $L_f = 5,3$  ккал/моль, что свидетельствует об образовании в растворе ионов  $\text{Cd}_2^{2+}$ .

Аналогичный расчет, по данным<sup>108</sup>, для Ni в  $\text{NiCl}_2$  дает для величины  $L_f$  в предположении об образовании  $\text{Ni}_2^{2+} \sim 10$  ккал/моль, а при образовании  $\sim 20$  ккал/моль, что подтверждает вывод о растворении Ni в виде однозарядных ионов  $\text{Ni}^+$ , поскольку опытное значение теплоты плавления хлористого никеля 18,5 ккал/моль.

Меллорс и Сендерофф<sup>103</sup> аналогичным образом проанализировали растворение Ce в  $\text{CeCl}_3$ . При образовании атомарного раствора ионов  $\text{Ce}^+$  и  $\text{Ce}^{2+}$  расчет дает для теплоты плавления  $\text{CeCl}_3$  соответственно 6,0; 9,0 и 18,0 ккал/моль. Сопоставление этих величин с действительной теплотой плавления ( $L_f \simeq 8$  ккал/моль) указывает на образование ионов  $\text{Ce}^+$ .

Наконец, Бредиг<sup>122</sup>, а затем Майер и другие<sup>123</sup> рассмотрели вопрос о структуре растворов Bi в  $\text{BiCl}_3$  на основании криоскопических данных. Делались следующие предположения о природе растворения:



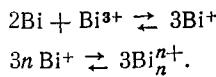
Учитывая, что теплота плавления  $\text{BiCl}_3$  составляет 5,5<sup>122</sup> или 5,7 ккал/моль<sup>123</sup>, было показано, что наибольшее соответствие с экспериментальными данными получается в предположении об образовании  $\text{Bi}_2\text{Cl}_2$  (рис. 7) или димерного иона ( $:\text{Bi}:\text{Bi}:^{2+}$ ), аналогично иону ( $\text{Hg}:\text{Hg}^{2+}$ ). При этом отмечается, что при  $t > 400^\circ$  возможна диссоциация димера.

### VII. ВЛИЯНИЕ РАСТАВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ НА ДАВЛЕНИЕ ПАРА РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

Кубиччиотти и сотрудники<sup>124</sup> исследовали давление пара  $\text{BiCl}_3$  в равновесии с Bi при 210—410°. Ими было показано, что пар состоит из мономера  $\text{BiCl}_3$  и давление пара зависит от температуры по закону

$$\lg p = p_0 + \frac{b}{T}. \quad (13)$$

Зависимость давления пара от концентрации раствора характеризуется положительными отклонениями от закона Рауля. Это обстоятельство можно истолковать как указание на растворение висмута либо в виде нейтральных ассоциатов типа  $\text{Bi}_n$ , либо в виде полимерных ионов, например:



Вопрос о природе растворенного висмута и его структуре обсуждали в связи с этим Корбетт<sup>59,125</sup> и Бредиг<sup>122</sup>. Корбетт пришел к выводу о том, что отклонения от идеальности можно объяснить образованием полимера  $\text{Bi}_4\text{Cl}_4$  при температурах до 360° и еще более сложных полимеров при более высоких температурах. Согласно Бредигу<sup>122</sup>, эти данные столь же хорошо объясняются предположением об образовании димера  $\text{Bi}_2\text{Cl}_2$ , кото-

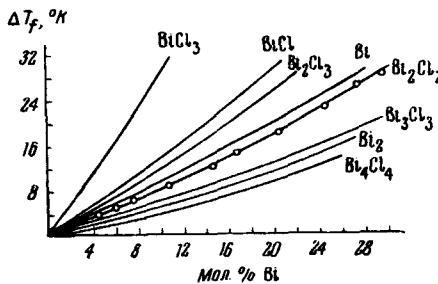
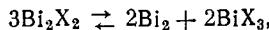


Рис. 7. Сопоставление опытных данных по понижению точки плавления  $\text{BiCl}_3$  при растворении Bi с расчетными значениями, полученными для различных структурных схем растворов

рый при более высоких температурах переходит в  $\text{Bi}_2$ . Аналогичные результаты получены и для  $\text{Bi} - \text{BiBr}_3$ <sup>126</sup>. Равновесие



согласно Бредигу, имеет место при любых температурах, но с увеличением температуры сильно сдвигается вправо. Константа этого равновесия для  $\text{Bi} - \text{BiBr}_3$ , например, равная

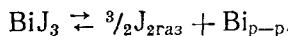
$$K = \frac{[\text{Bi}_2\text{X}_2]^3}{[\text{BiX}_3][\text{Bi}_2]^2} \quad (14)$$

уменьшается от 0,05 при  $300^\circ$  до  $10^{-4}$  при  $400^\circ$ .

Такое объяснение не противоречит данным криоскопических измерений. Кроме того, эта гипотеза позволяет понять причину наступления полной взаимной растворимости  $\text{Bi}$  и  $\text{BiCl}_3$  при повышении температуры<sup>104</sup>. Ведь если бы растворение висмута было связано только с образованием однозадарного иона, то растворимость не могла бы превышать 33 ат.%. Напротив, гипотеза Бредига сводит полную взаимную растворимость к смещению димеров  $\text{Bi}_2$  с субгалогенидом  $\text{Bi}_2\text{X}_2$ , ионов  $\text{Bi}^{3+}$  при этом, по-видимому уже не остается.

Кубиччиотти и Кенеши<sup>127</sup> исследовали также давление пара  $\text{BiJ}_3$  над раствором  $\text{Bi} - \text{BiJ}_3$ . В отличие от хлоридов и бромидов, эта система ведет себя как идеальная до концентрации  $\text{Bi}$  30—35 ат. %.

Кроме того, устанавливается равновесие



Какого-либо объяснения особого поведения этой системы дано не было

### VIII. ОБЪЕМНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ РАСТВОРЕНИИ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Влияние растворения металлов на молярный объем также исследовалось Кубиччиотти и Кенеши<sup>128—130</sup> на примере растворов висмута. Было установлено, что плотность растворов во всех случаях линейно уменьшается с температурой

$$\rho = \alpha - \beta t.$$

С ростом концентрации висмута величина  $\alpha$  возрастает, а температурный коэффициент  $\beta$  несколько уменьшается (табл. 13).

ТАБЛИЦА 13

$x_{\text{Bi}}$ ат. %	$\text{BiCl}_3$		$\text{BiBr}_3$		$\text{BiJ}_3$	
	$\alpha$	$\beta \cdot 10^3$	$\alpha$	$\beta \cdot 10^3$	$\alpha$	$\beta \cdot 10^3$
0	4,42	2,20	5,25	2,40	5,56	2,22
10	4,58	2,06	5,39	2,20	5,67	2,10
20	4,85	2,08	5,54	2,00	5,79	1,95
30	5,19	2,15	5,71	1,85	5,94	1,75

Если исходить из образования в растворе субхлорида  $\text{Bi}_2\text{Cl}_2$ , то молярный объем раствора должен подсчитываться по формуле:

$$\tilde{V} = \frac{x_{\text{Bi}_2\text{Cl}_2} M_{\text{Bi}_2\text{Cl}_2} + (1 + x_{\text{Bi}_2\text{Cl}_2}) M_{\text{BiCl}_3}}{\rho} = \frac{489x_{\text{Bi}_2\text{Cl}_2} + 315,4(1 - x_{\text{Bi}_2\text{Cl}_2})}{\rho}, \quad (15)$$

где  $x$  — мольно-долевая концентрация;  $M$  — молекулярный вес.

При этом

$$x_{\text{Bi}_2\text{Cl}_2} = \frac{3x_{\text{Bi}}}{4 - 3x_{\text{Bi}}}, \quad (16)$$

где  $x_{\text{Bi}}$  — атомная доля растворенного металла; а молярный объем димера  $\text{Bi}_2\text{Cl}_2$  в растворе определится как

$$\mathcal{O}_{\text{Bi}_2\text{Cl}_2} = \frac{\tilde{V} - (1 - x_{\text{Bi}_2\text{Cl}_2}) \tilde{V}_{\text{BiCl}_3}}{x_{\text{Bi}_2\text{Cl}_2}}, \quad (17)$$

где  $\tilde{V}_{\text{BiCl}_3}$  — молярный объем чистого хлорида висмута. Аналогичные уравнения могут быть написаны и для остальных галогенидов. Расчет показывает, что в интервале концентраций  $x_{\text{Bi}} = 0,05 - 0,20$  ( $x_{\text{Bi}_2\text{X}_2} = 0,04 - 0,18$ ) парциальный молярный объем димера почти не зависит от концентрации раствора и близок по величине к  $\tilde{V}_{\text{BiX}_3}$ . Это постоянство парциального полярного объема  $\text{Bi}_2\text{X}_2$  свидетельствует о близости растворов  $\text{Bi}$  в  $\text{BiX}_3$  к идеальным растворам, если рассматривать их как смеси  $\text{Bi}_2\text{X}_2 - \text{BiX}_3$ .

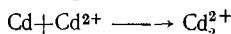
Таким образом, измерения плотности растворов  $\text{Bi} - \text{BiX}_3$  согласуются с предположением об образовании  $\text{Bi}_2\text{X}_2$ . Однако аналогичные расчеты могут быть сделаны и исходя из атомарной природы растворения. Каких-либо оснований для отклонения последней гипотезы при этом также не возникает.

#### IX. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛОВ

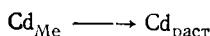
Карпачев и Стромберг<sup>105, 131</sup> впервые осуществили потенциометрическое изучение растворов металлов в расплавленных солях. Методика исследования сводилась к определению потенциала инертного угольного электрода в зависимости от концентрации растворенного металла. Потенциал электрода, как и обычный редокс-потенциал, определялся соотношением концентраций растворенного металла и нормального хлорида и, если последняя оставалась постоянной, подчинялся уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ - b \lg x.$$

Величина предлогарифмического коэффициента  $b$  определяется механизмом растворения. Если растворение связано с образованием ионов  $\text{Me}^+$ , то  $b = 2,3 RT/F$ , если же растворение происходит с образованием ионов  $\text{Me}_2^{2+}$  или атомов  $\text{Me}$ , то  $b = 2,3 RT/2F$  и т. п. Опыт дает для растворов кадмия в  $\text{CdCl}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl}$  (1 : 1) при  $700^\circ$   $b = 0,092$ , а для свинца в  $\text{PbCl}_2$  при  $700^\circ$   $b = 0,185$ . Отсюда можно сделать вывод о том, что растворение кадмия идет по реакции:



или



а для свинца в  $\text{PbCl}_2$  при  $700^\circ$   $b = 0,185$ , т. е.



что согласуется с результатами криоскопических измерений.

Пользуясь потенциометрическими измерениями, Карпачев и Стромберг определяли концентрацию насыщенного раствора по прекращению изменения потенциала угольного электрода. При этом в ячейку для измерений металл вводился путем катодного выделения и количество металла учитывалось по количеству пропущенного электричества. Результаты измерений растворимости, полученные таким путем, приводятся в табл. 14.

ТАБЛИЦА 14

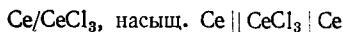
Растворимость кадмия в  $\text{CdCl}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl}$  при  $700^\circ$ 

Концентрация $\text{CdCl}_2$ в $\text{NaCl} - \text{KCl}$ , мол. %	0	1,0	2,0	3,0	5,0	6,5	10,0	25,0	50,0
Растворимость Cd, ат. %	0,025	0,034	0,042	0,053	0,071	0,081	0,110	0,465	2,34

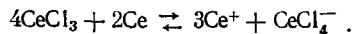
Растворимость свинца в  $\text{PbCl}_2$  при  $700^\circ$  равна 0,056 мол. %, что близко совпадает с другими данными.

Характерно, что растворимость Cd в расплаве  $\text{KCl} - \text{NaCl}$  (1 : 1) хотя и очень мала, но все же отлична от нуля и составляет в пересчете на объемные единицы  $\sim 0,0059$  моль/л. Между тем содержание Cd при 1 атм и  $700^\circ$  в парах над металлом также составляет  $\sim 0,006$  моль/л и, таким образом, естественно предположить, что часть кадмия «испаряется» в расплав в атомарной форме.

Сендероф и Меллорс<sup>182</sup> исследовали потенциометрически растворы церия в хлористом церии и установили, что э. д. с. элемента



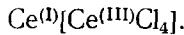
в интервале температур  $820 - 920^\circ$  превышает расчетную на 0,7V. Так как, по оценке авторов, диффузионный потенциал в таком элементе не может превышать 60 mV, то полученную разницу можно объяснить только установлением равновесия типа:



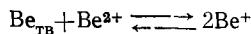
Аналогичные значения э. д. с. были получены и с инертными электродами (Mo), причем э. д. с., начиная от концентрации Ce в расплаве 8,7 мол. % до нуля, зависела от  $x_{\text{Ce}}$  по уравнению (18)

$$\varphi = \varphi_0 + b \lg \frac{[\text{Ce}^{8+}]}{[\text{Ce}^+]} \quad (18)$$

с предлогарифмическим фактором 0,115V, что указывает на образование ионов  $\text{Ce}^+$ . По мнению Сендероф и Меллорса, при растворении церия должно образоваться комплексное соединение



Наконец, Смирнов и Чукреев<sup>133, 134</sup> провели потенциометрическое исследование растворения бериллия в  $\text{BeCl}_2 + \text{KCl} - \text{LiCl}$  при  $400 - 900^\circ$ . Предполагая, что Be при растворении образует однозарядные ионы  $\text{Be}^+$ , эти исследователи, измеряя потенциал инертного молибденового электрода в расплаве, вычислили константу равновесия реакции



$$k = \exp \left( 2,36 - \frac{4904}{T} \right). \quad (19)$$

#### Х. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТАВОРОВ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Электропроводность растворов металлов в расплавленных слоях исследовали Атен<sup>95, 135, 136</sup>, Бредиг и Бронштейн<sup>137</sup>.

В работе<sup>137</sup> проведено систематическое изучение электропроводности растворов натрия и калия в их расплавленных хлоридах и бромидах. Эти данные представлены на рис. 8 и 9.

Как видно из рис. 8 и 9, растворение щелочных металлов во всех случаях ведет к возрастанию электропроводности. Авторы вычислили эквивалентную проводимость растворенного металла, исходя из предположения об аддитивности молярных объемов, по уравнению

$$\lambda_{\text{Me}} = \frac{x_p \tilde{V} - x_1 \lambda_c}{x_2} \quad (20)$$

где  $x_1, x_2$  — молярные доли металла и соли;  $\lambda_c$  — молярная электропроводность чистой соли;  $x_p$  — удельная электропроводность раствора;  $\tilde{V}$  — молярный объем раствора.

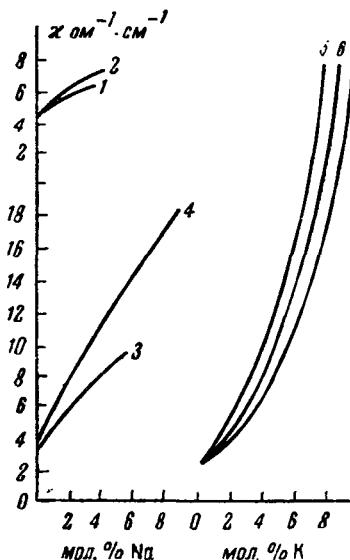


Рис. 8. Удельная электропроводность растворов металлов в расплавленных солях: 1 — Na—NaCl, 845°; 2 — Na—NaCl, 890°; 3 — Na—NaBr, 805°; 4 — Na—NaBr, 895°; 5 — K—KBr, 870°; 6 — K—KBr, 760°; 7 — K—KCl, 820°

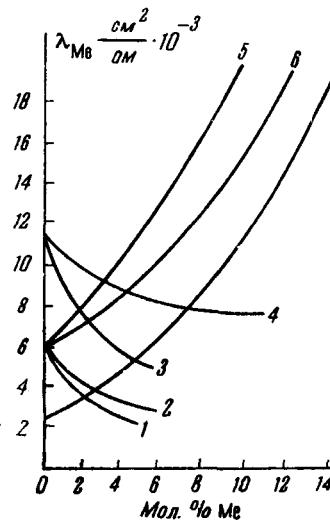


Рис. 9. Эквивалентная электропроводность металла, растворенного в расплавленной соли. Обозначения те же, что и на рис. 8

При этом, как видно из рис. 9,  $\lambda_{\text{Na}}$  уменьшается с ростом концентрации растворенного металла, а  $\lambda_{\text{K}}$  — увеличивается.

Все эти факты нуждаются в специальном объяснении. По мнению Бронштейна и Бредига, растворенный металл должен быть относительно слабо связан с электронами. Вследствие этого проводимость растворов приобретает отчасти электронный характер и возрастает с ростом концентрации. Однако наряду с этим возможна ассоциация растворенных частиц между собой ( $\text{Na}_2$ ), которая, по-видимому, обусловливает снижение  $\lambda_{\text{Na}}$  с ростом концентрации Na в растворе. Уменьшение эквивалентной электропроводности раствора вследствие ассоциации вряд ли может превосходить  $1-2 \text{ см}^2/\text{ом}$  на 1 мол. % растворенного металла, в то время, как возрастание эквивалентной проводимости за счет электронного вклада достигает  $100 \text{ см}^2/\text{ом}$  на 1 мол. % металла. При этом предполагается, что калий в растворе почти не ассоциирован, хотя такое допущение и не согласуется с данными криоскопических исследований.

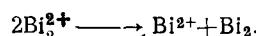
Электронную проводимость в расплаве Бронштейн и Бредиг представляют как перескок электронов между ионами различных окисильных состояний. Такой механизм близок к механизму протонного переноса в водных растворах.

Атен исследовал электропроводность растворов Bi в  $\text{BiCl}_3$  и Cd в  $\text{CdCl}_2$  (табл. 15). Кадмий при растворении понижает удельную проводимость тем сильнее, чем больше его концентрация. Что касается висмута, то при его растворении проводимость раствора сначала возрастает, а при дальнейшем увеличении концентрации (выше 15 ат. %) начинает снижаться.

ТАБЛИЦА 15  
Электропроводность растворов Bi в  $\text{BiCl}_3$  и Cd в  $\text{CdCl}_2$

Bi, ат. %	$\times \text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$		Cd, ат. %	$\times \text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	
	300°	350°		580°	600°
0	0,498	0,554	0	1,907	1,968
5,2	0,506	0,585	2,5	1,898	1,959
10,1	0,507	0,605	5,0	1,884	1,945
20,5	0,481	0,607	7,5	1,867	1,928
31,1	0,405	0,549	10,0	1,845	1,906

Атен подсчитал молярную проводимость ( $\lambda_{\text{Cd}}$ ) растворенного кадмия и нашел, что при 600° она равна всего 8  $\text{ом}/\text{см}^2$ , в то время, как молярная проводимость чистого  $\text{CdCl}_2$  на порядок выше (110  $\text{ом}/\text{см}^2$ ). Это обстоятельство, по мнению Бронштейна и Бредига, связано с образованием димера ( $\text{Cd}_2^{2+}$ ), электронный же вклад в проводимость в данном случае, по-видимому, отсутствует. Что касается растворов висмута, то здесь механизм проводимости более сложен. Можно предположить, что при низких концентрациях растворенного металла имеется незначительная доля электронной проводимости, которая исчезает при больших концентрациях вследствие ассоциации или перехода:



Наконец, в работе Сендероф и Меллорса<sup>132</sup> сообщается об измерении электропроводности растворов Ce в  $\text{CeCl}_3$ . Было найдено, что при насыщении церием проводимость расплава возрастает от 0,92  $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$  для чистого  $\text{CeCl}_3$  (840°) до 3,76 для насыщенного раствора Ce в  $\text{CeCl}_3$ . Это четырехкратное увеличение проводимости при содержании Ce ~9 ат. % вряд ли можно объяснить большей подвижностью ионов  $\text{Ce}^+$ . Скорее всего и в данном случае рост проводимости обусловлен электронным переносом.

Поскольку Атен, на основании измерений электропроводности Cd— $\text{CdCl}_2$ , пришел к выводу, что кадмий растворяется в виде незаряженных частиц, любопытно привести здесь описание опытов Грыотхейма<sup>121</sup>, показавшего, что растворенный металл участвует в переносе тока. С этой целью проводились опыты по электролизу в U-образной кварцевой трубке, имевшей пористую перегородку из алюнда. Перегородка пропитывалась чистым  $\text{CdCl}_2$ , а обе части сосуда заполнялись раствором Cd— $\text{CdCl}_2$ . При наложении постоянного тока фронт окраски входит в пробку и быстро движется к катоду, отсюда следует, что окраска растворов кадмия связана с положительно заряженными частицами.

## XI. МАГНИТНЫЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Как известно<sup>138</sup>, действие магнитных полей на тела определяется структурой электронных оболочек атомов или ионов. В тех случаях, когда действие магнитного поля влияет только на движение электронов в атомах и ионах, вещества являются диамагнетиком, т. е. отталкивается магнитным полем. В тех случаях, когда атомы или ионы обладают некоторым постоянным магнитным моментом вещества втягивается в магнитное поле, т. е. проявляет парамагнитные свойства.

Парамагнетизм обусловлен наличием неспаренных электронов. Поэтому такие ионы, как  $Cd^+$ ,  $Bi^+$ ,  $Ga^{2+}$ , если бы они существовали, могли бы быть обнаружены по появлению парамагнитных свойств при растворении металлов в расплавленных солях. К сожалению, в литературе мало сведений о магнитных свойствах таких систем.

Эрлих и Леонора Генч<sup>139, 140</sup> выделили субхлорид кальция, представляющий собой бледно-желтые кристаллы, имеющие плотность 2,45. Этот препарат, однако, не обладал парамагнитными свойствами. Последнее говорят, по-видимому, об образовании ионов  $Ca_2^{2+}$ . В работах<sup>121, 141</sup> была исследована магнитная восприимчивость растворов  $Cd$  в  $CdCl_2$ . Эти измерения подтвердили обсуждавшуюся ранее гипотезу об образовании ионов  $Cd_2^{2+}$ , поскольку растворы кадмия оказались диамагнитными. Мак-Муллен и Корбетт<sup>111</sup> показали, что диамагнетиком является дихлорид галлия  $GaCl_2$ , что указывает на образование иона  $--Ga_2^{4+}$  или комплекса  $Ga^{(I)} (Ga^{(II)} Cl_4)$ . В работе Корбетта<sup>59</sup> также отмечался диамагнетизм монохлорида висмута, что согласуется с представлениями об образовании димеров  $Bi_2^{2+}$ .

Таким образом, во всех исследованных случаях субионы остаются диамагнетиками, что подтверждает высказанные выше соображения о стремлении к образованию устойчивых ионов с замкнутыми  $s$ -орбитами.

Но, пожалуй, наиболее важные сведения о природе растворов в расплавленных солях могут быть получены при спектроскопических исследованиях. В работах<sup>67, 71</sup> были изучены атомные спектры поглощения щелочных металлов, растворенных в расплавленных галогенидах (см. также<sup>142</sup>). При этом были получены широкие полосы поглощения (рис. 10) для  $Na$  с максимумом при  $\lambda = 790 \text{ m}\mu$  и для  $K$  с максимумом при  $980 \text{ m}\mu$ . Можно предположить, что эти полосы возникли из первых линий поглощения атомов, имеющих длины волн соответственно  $590 \text{ m}\mu$  (для  $Na$ ) и  $770 \text{ m}\mu$  (для  $K$ ). Величина смещения центра полосы поглощения составляет  $\sim 200 \text{ m}\mu$ , расширение полосы  $\sim 700 \text{ m}\mu$  (1 eV). Отсутствие расщепления энергетических уровней атомов щелочных металлов указывает на сферическую симметрию возмущающего поля (ионов соли). Иными словами, характер спектров поглощения в этом случае свидетельствует об отсутствии в растворе прочных соединений растворенных атомов с нормальными ионами ( $Na_2^+$ ,  $K_2^+$ ). Смещение максимума и расширение полосы поглощения можно рассматривать как указание на значительное расширение

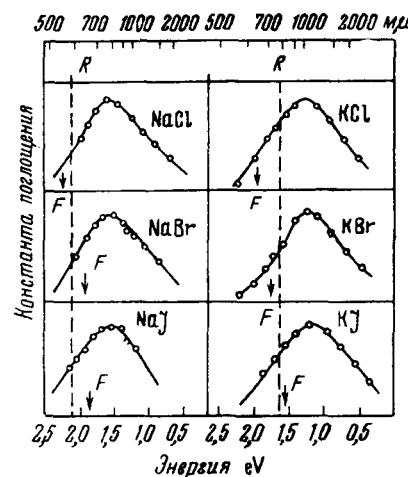


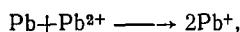
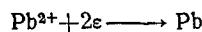
Рис. 10. Полосы поглощения  $Na$  и  $K$ , растворенных в расплавленных галогенидах тех же металлов.  $R$  — положение линий поглощения га-зообразных атомов  $Na$  и  $K$

внешних электронных орбит, т. е., в конечном счете, на ослабление связи между электроном и атомом металла. Выше уже отмечалось, что при замерзании расплава в нем образуются *F*-центры. Если связывать это явление с появлением в твердом кристалле дефектов решетки, то нужно ожидать, что и в жидкой соли электроны могут относительно свободно перемещаться от иона к иону, поскольку потенциальная яма для электрона и в твердой и в жидкой соли остается неглубокой.

Вудворд и сотрудники<sup>143</sup> получили спектры комбинационного рассеяния дихлорида галлия в расплаве (190°) и показали, что дихлорид галлия имеет структуру  $[Ga^+][GaCl_4^-]$ , а не  $Cl_2Ga-GaCl_2$ , как предполагалось ранее<sup>144</sup>. К аналогичному выводу пришли Гартон и Паузл<sup>145</sup> на основании рентгеноструктурного исследования кристаллов  $GaCl_2$ . Исследованием спектров комбинационного рассеяния подтверждено существование ионов с металлической связью  $Hg_2^{2+}$  в субхлориде ртути<sup>146</sup>. Такую же структуру субиона кальция предложили Эрлих и Генч<sup>140</sup> на основании результатов рентгеноструктурного анализа  $CaCl$ .

## XII. РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Растворение металлов в расплавленных солях существенно сказывается на выходе по току при электролизе. Еще Лоренц<sup>9, 147</sup> высказал предположение, что главной причиной отклонения от закона Фарадея при электролизе расплавленных солей является растворение выделяющегося металла на катоде и его последующее окисление на аноде. Например, при электролизе хлористого свинца катодные процессы сводятся к реакциям:



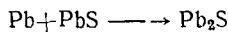
анодный процесс при этом включает реакцию:



Снижение катодного выхода по току определяется условиями транспорта растворенного металла от катода к аноду и потому выход по току при электролизе расплавленных солей существенно зависит от геометрии электролизера — формы и величины электродов, расстояния между ними и других факторов, определяющих гидродинамику электролита<sup>148—154</sup>. Наиболее полный анализ влияния условий электролиза на выход по току в расплавленных электролитах был дан Бухбиндером<sup>155</sup>.

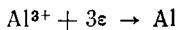
В работе Атена<sup>136</sup> было высказано соображение о том, что механизм потерь металла может быть связан с электронным переносом в растворах металлов в расплавленных солях. Янагейз и Держ<sup>156</sup> исследуя электролиз сульфида сурьмы  $Sb_2S_3$  при 635—690° и  $i=0,25—1,5 \text{ A/cm}^2$  с угольным катодом и анодом из жидкой сурьмы объяснили низкий выход по току частично-электронной проводимостью. Однако для расплавленных хлоридов такая возможность никем экспериментально не проверялась.

В работе Спунера<sup>157</sup> отмечалось деполяризующее действие процесса

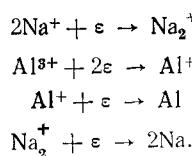


при электролизе  $PbS$  в расплаве хлоридов.

Антипин в ряде работ<sup>158—160</sup>, анализируя форму катодных поляризационных кривых при электроосаждении алюминия из криолит-глиноземных расплавов, пришел к выводу о том, что вместо предполагавшейся реакции восстановления ионов



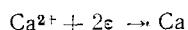
на катоде имеют место процессы восстановления, связанные с образованием субионов:



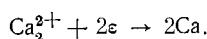
Каждой из этих реакций отвечает определенная ветвь на поляризационной кривой.

Таким же образом, при электролизе  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{AgCl}$  и других расплавленных хлоридов им было обнаружено наличие двух ветвей на поляризационных кривых<sup>161</sup>. Эти ветви автор объяснял исходя их первичного процесса образования субиона ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^+$ ).

В ряде работ Сусского<sup>162-164</sup> по электролизу расплавленных хлоридов кальция, было показано, что пока электролит не насыщен металлом, катодный процесс сводится к реакции:

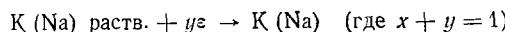
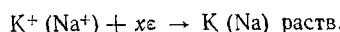


но при насыщении и небольших плотностях тока наряду с основным процессом идет восстановление:

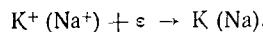


Реакция  $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ca}_2^{2+}$  в этих условиях, по-видимому, исключена.

При электролизе расплавленных  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ , по Сускому, возможны следующие процессы:



и



В работе Смирнова и Чукреева<sup>165</sup> было установлено, что при анодном растворении бериллия в расплаве  $\text{KCl}$  —  $\text{LiCl}$  наряду с  $\text{Be}^{2+}$  образуются ионы  $\text{Be}^+$ , причем соотношение  $\text{Be}^+/\text{Be}^{2+}$  растет с уменьшением плотности тока (табл. 16), которое сопровождается сдвигом потенциала анода в отрицательную сторону. Поскольку растворение бериллия происходит без поляризации, сдвиг потенциала может быть обусловлен лишь изменением соотношения

$$[\text{Be}^{2+}]/[\text{Be}^+]$$

в расплаве, в соответствии с уравнением Нернста:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Be}^{2+}]}{[\text{Be}^+]} \quad (20)$$

Расчеты подтверждают это предположение.

Образование ионов  $\text{Al}^{1+}$  при растворении алюминия в расплавленных солях установлено в работах<sup>24, 166, 167</sup>. Беляев<sup>167</sup> также отмечал образование  $\text{Sn}^{1+}$  при растворении олова в хлоридном расплаве. При этом анодный выход по току алюминия достигал 120%, а олова даже 200%, но быстро уменьшался с ростом анодной плотности тока.

ТАБЛИЦА 16  
Влияние плотности тока на выход по току при растворении бериллия

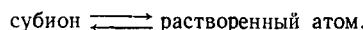
$i, \text{A}/\text{см}^2$	Выход по току, %	Доля	
		$\text{Be}^+$	$\text{Be}^{2+}$
0,004	135,5	0,357	0,643
0,005	124,0	0,242	0,758
0,05	113,5	0,137	0,863
0,4	109,5	0,095	0,905
0,5	106,5	0,065	0,935

### XIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заканчивая рассмотрение вопроса о растворении металлов в расплавленных солях, необходимо отметить, что несмотря на усилившийся в последние годы интерес к этой проблеме, окончательное решение ее пока еще отсутствует. Хотя во многих случаях это явление может быть связано с образованием субсоединений, однако, несомненно также, что при определенных условиях возможно и образование атомарных растворов, что в особенности относится к щелочным металлам. Ряд данных, полученных при исследовании растворов висмута и щелочных металлов, показывает, что наряду с равновесием



в расплавленных солях, по-видимому, существует равновесие



Несомненно также стремление растворенных атомов и субионов к димеризации.

Сопоставление свойств растворов металлов в расплавленных солях и в твердых кристаллах (*F*-центры) наводит на мысль о сходстве этих явлений. Очевидно, в системах, содержащих нормальные ионы металла и субионы, избыточные электроны не локализуются у определенных атомов, а свободно перемещаются от одного иона к другому. Димеризация субионов, углубляя потенциальную яму для электрона, препятствует этому процессу. Тем не менее можно предполагать наличие электронной проводимости в растворах металлов, хотя эта проводимость должна носить не металлический, а полупроводниковый характер. Таким образом, один и тот же раствор при относительно низких температурах, близких к температуре плавления соли, можно рассматривать как систему, содержащую в основном нормальные ионы и субионы, а при высоких температурах — как раствор избыточных электронов, более или менее длительная локализация которых на отдельных ионах металла возможна лишь при димеризации. Такая точка зрения в состоянии объяснить поведение ряда систем (в том числе  $\text{Bi}-\text{BiCl}_3$ ,  $\text{Ca}-\text{CaCl}_2$  и др.), дающих при высоких температурах полную взаимную растворимость.

Разрешение проблемы о природе расплавленных солей, по-видимому, должно идти по пути трактовки их как особых полупроводниковых систем, которые, по Ольшанскому, можно квалифицировать как ионно-электронные жидкости.

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Davy, Phil. Trans., **98**, 336 (1908).
2. H. Davy, там же, **97**, 1 (1907).
3. W. Kreutz, Wied. Akad., **19**, 636 (1895).
4. W. Kreutz, там же, **21**, 54 (1897).
5. H. Rose, Pogg. Ann., **120**, 1 (1863).
6. L. Wöhler, R. Kasarnowsky, Ztschr. anorg. Chem., **47**, 353 (1905).
7. R. W. Bunsen, Kirchhoff, Pogg. Ann., **113**, 345 (1861).
8. C. Setterberg, Pogg. Ann., **211**, 100 (1882).
9. R. Lorenz, Die Elektrochemie geschmolzener Salze, Halle, 1906.
10. Н. А. Белоэзерский, Сб. работ по электрохимии расплавленных солей, ГИИХ, Госхимиздат, Л.—М., 1940, стр. 50.
11. Н. А. Белоэзерский, В. кн. П. Ф. Антипина и др. «Электрохимия расплавленных солей», Госхимиздат, М.—Л., 1937.
12. W. Eitel, E. Lange, Ztschr. anorg. Chem., **171**, 168 (1925).
13. W. Eitel, E. Lange, там же, **178**, 108 (1929).
14. A. Auerbach, там же, **28**, 1 (1901).
15. H. Hettich, там же, **167**, 67 (1927).
16. D. Cubicciotti, J. Metals, **5**, 1106 (1953).
17. D. Cubicciotti, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1198 (1952).
18. A. Guntz, F. Venoit, Bull. Soc. chim., **35**, 709 (1925).
19. Я. И. Ольшанский, ДАН, **61**, 701 (1950).

20. Я. И. Ольшанский, Сб. Экспериментальная техника и методы исследования при высоких температурах. Изд. АН СССР, 1959, стр. 402.
21. Г. Реми. Курс неорганической химии, ОНТИ, Л., стр. 271, 1935.
22. А. Гейдон, Энергия диссоциации и спектры двухатомных молекул, ИЛ, М. 1949.
23. Дж. П. Мак Гир. Усп. химии, **22**, 499 (1953).
24. А. И. Беляев, Л. А. Фирсанова, Одновалентный алюминий в металлургических процессах, Металлургиздат, М., 1959.
25. A. Russel, K. Martin, C. Cochran, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1466 (1951).
26. L. Foster, A. Russel, C. Cochran, там же, **72**, 2580 (1950).
27. С. А. Семенкович, ЖЖХ, **30**, 933 (1957).
28. С. А. Семенкович, ЖЖХ, **33**, 1281 (1960).
29. P. Gross, P. Kent, C. Campbell, D. Levi, Disc. Faraday Soc., **1**, 206 (1948).
30. P. Weiss, Erzmetall., **7**, 190 (1954).
31. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд. АН СССР, М. 1945.
32. W. Beetz, Pogg. Ann., **127**, 45, (1866).
33. F. Wöhler, H. Buff, Ann. Chem. Pharm., **103**, 218 (1860).
34. G. Baborovsky, Ztschr. Elektrochem., **11**, 465 (1905).
35. E. Rajiola, H. Davidson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 556 (1956).
36. D. Roger, J. Kleinberg, A. Davidson, J. Inorg. Nucl. Chem., **4**, 115 (1957).
37. R. Petty, A. Davidson, G. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc., **76**, 363 (1954).
38. P. Brouillet, I. Epeboin, M. Froment, С. г., **239**, 1795 (1954).
39. I. Epeboin, Ztschr. Elektrochem., **59**, 689 (1955).
40. S. Bodfross, Ztschr. Phys. Chem., **153**, 83 (1931).
41. S. Bodfross, там же, **171**, 190 (1934).
42. R. Faivre, Q. Michel, С. г. **208**, 1008 (1939).
43. С. Вроучеге, J. Inst. Metals, **71**, 131 (1943).
44. Д. В. Кокоулина, В. Б. Кабанов, ДАН, **112**, 692 (1957).
45. Б. Н. Кабанов, Д. В. Кокоулина, ДАН, **120**, 558 (1958).
46. G. Hoepp, M. Cohen, J. Electrochem. Soc., **105**, 245 (1958).
47. G. Hoepp, M. Cohen, там же, **106**, 776 (1959).
48. I. Greenblatt, там же, **103**, 539 (1956).
49. M. E. McEwen, J. Kleinberg, D. L. Burdick, W. D. Hoffman, I. Y. Yang, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4587 (1956).
50. F. Runge, Organomagnesiumverbindungen. Stuttgart, Wiss. Verl., 1932.
51. H. G. Grimm, K. Herzfeld, Ztschr. Physik, **16**, 177 (1923).
52. F. Igmann, Helv. chim. Acta, **33**, 1449 (1950).
53. К. Б. Яцмировский, Термохимия комплексных соединений. Изд. АН СССР, М., 1952.
54. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Госхимиздат Л., 1957.
55. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, М., 1954.
56. W. Borchers, Elektrometallurgie, 1903.
57. F. Fray, H. Bergman, Chem. Metallurg. Eng., **13**, 324 (1915).
58. F. Ravier, Chim. et Ind., **26**, 1216 (1931).
59. J. D. Corbett, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4757 (1958).
60. A. Guntz, С. г., **117**, 732 (1893).
61. L. Wöhler, G. Rodewald, Ztschr. anorg. Chem., **47**, 354 (1905).
62. А. Ф. Иоффе, Физика полупроводников, Изд. АН СССР, М.-Л. 1957, стр. 470.
63. W. C. Roentgen, A. F. Ioffe, Ann. Phys., **69**, 1 (1921).
64. П. С. Тартаковский, Внутренний фотоэффект в диэлектриках, Гостехиздат, М.-Л., 1940.
65. К. Мотт, Р. Герни. Электронные процессы в мощных кристаллах, ИЛ, М., 1950.
66. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, М.-Л., 1951.
67. R. W. Pohl, Koll. Ztschr., **71**, 257 (1935).
68. A. Smakula, Phys. Rev., **77**, 408 (1950).
69. S. Barile, J. Chem. phys., **20**, 297 (1952).
70. J. H. Schulman, R. Ginter, R. Kirt, там же, **20**, 1966 (1952).
71. E. Mollwo, Göttingen Nachricht., **1**, 203 (1935).
72. M. Rubenstein, E. Banks, J. Electrochem. Soc., **106**, 404 (1959).
73. F. F. Seitz, Rev. Modern Phys., **18**, 284 (1946).
74. F. Seitz, там же, **26**, 7 (1954).
75. R. W. Pohl, Phys. Ztschr., **39**, 36 (1938).
76. D. Saint-James, J. phys. rad., **18**, 260, 1957; сб. «Центры окраски» ИЛ, М. 1959.
77. W. Buckel, R. Hirsch, Ztschr. Physik, **131**, 420 (1950).
78. R. Lorenz, R. Winzer, Ztschr. anorg. Chem., **183**, 121 (1929).
79. M. Bredig, J. Johnson, W. Smith, J. Am. Chem. Soc., **77**, 307 (1959).
80. M. Bredig, J. Johnson, W. Smith, там же, **77**, 1454 (1955).
81. J. Johnson, M. Bredig, J. phys. Chem., **62**, 604 (1958).

82. M. Bredig, H. Bronstein, там же, **64**, 64 (1960).
83. А. И. Журина, Металлургия, **1935**, № 1, 89.
84. А. И. Журина, там же, **1935**, № 4, 87.
85. Н. Г. Букун, Е. А. Укше, ДАН, **128**, 1217 (1959).
86. D. Cubicciotti, G. Cleary, J. Am. Chem. Soc., **74**, 557 (1952).
87. D. Cubicciotti, C. Thirumond, там же, **71**, 2149 (1949).
88. H. Schäfer, A. Niklas, Angew. Chem., **64**, 611 (1952).
89. K. Reinders, Ztschr. anorg. Chem., **93**, 213 (1915).
90. Г. Г. Уразов, А. С. Карапауров, ДАН, **95**, 535 (1954).
91. R. Lorenz, R. Wolf, Ztschr. anorg. Chem., **174**, 161 (1928).
92. G. von Hevesy, E. Löwenstein, там же, **187**, 266 (1930).
93. A. H. W. Aten, Ztschr. phys. Chem., **73**, 578 (1910).
94. J. Corbett, S. von Winbush, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3964 (1955).
95. J. Corbett, S. von Winbush, F. Albers, там же, **79**, 3020 (1957).
96. R. E. Hedger, H. Terrey, Trans. Faraday Soc., **32**, 1614 (1936).
97. G. B. Eggink, Ztschr. phys. Chem., **64**, 449 (1908).
98. М. А. Соколова, Изв. Сект. Физ. Хим. анализа, **21**, 159 (1952).
99. Г. Г. Уразов, М. А. Соколова, там же, **25**, 117 (1954).
100. М. А. Соколова, Г. Г. Уразов, там же, **24**, 152 (1954).
101. D. Cubicciotti, J. Am. Chem. Soc., **71**, 4119 (1949).
102. E. D. Eastman, D. Cubicciotti, C. Thirumond, Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials. Edd. by L. Quill. N. Y., 1950.
103. G. B. Mellors, S. Senderoff, J. phys. Chem., **63**, 1110 (1959).
104. S. Yosim, A. Darnell, W. Gehman, S. Mayeg, там же, **63**, 230 (1959).
105. E. Neumann, R. Martin, M. Mulcahy, там же, **47**, 473 (1943).
106. С. Карапаев, А. Стромберг, Е. Иордан, ЖФХ, **18**, 43 (1949).
107. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд. АН СССР, М., 1959.
108. I. W. Johnson, D. Cubicciotti, C. Kelley, J. phys. Chem., **62**, 1107 (1958).
109. D. Cubicciotti, J. Johnson, Chem. Eng. News, **36**, 34 (1958).
110. J. Corbett, R. McMullan, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4217 (1955).
111. R. McMullan, J. Corbett, там же, **80**, 4761 (1958).
112. J. Corbett, R. McMullan, там же, **78**, 2906 (1956).
113. J. Corbett, A. H. Erschaf, там же, **80**, 1530 (1958).
114. R. Clark, E. Griswold, J. Kleinberg, там же, **80**, 4764 (1958).
115. L. Druring, J. Corbett, там же, **81**, 5512 (1959).
116. В. А. Кожеворов, Термодинамическая теория металлургических шлаков, Свердловск, Металлургиздат, 1955.
117. E. Neumann, Ztschr. anorg. Chem., **175**, 241 (1928).
118. E. Neumann, R. Friedländer, Ztschr. phys. Chem., **148**, 177 (1930).
119. A. Magnus, E. Neumann, Naturwiss., **17**, 931 (1929).
120. A. S. Dworkin, M. A. Bredig, J. phys. Chem., **64**, 269 (1960).
121. K. Grjotheim, F. Grönvold, J. Krogsgaard, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5824 (1955).
122. M. A. Bredig, J. Phys. Chem., **63**, 978 (1959).
123. S. W. Mayer, S. Y. Yosim, L. Topor, там же, **64**, 238 (1960).
124. D. Cubicciotti, F. Keneshea, C. Kelley, там же, **62**, 463 (1958).
125. J. D. Corbett, там же, **62**, 1149 (1958).
126. D. Cubicciotti, F. Keneshea, там же, **62**, 843 (1958).
127. D. Cubicciotti, F. Keneshea, там же, **63**, 295 (1959).
128. F. Y. Keneshea, D. Cubicciotti, там же, **63**, 1112 (1959).
129. F. Y. Keneshea, D. Cubicciotti, там же, **63**, 1472 (1959).
130. M. Bredig, H. Levy, F. Keneshea, D. Cubicciotti, **64**, там же, **64**, 191 (1960).
131. С. В. Карапаев, А. Г. Стромберг, ЖФХ, **13**, 397 (1939).
132. S. Senderoff, G. Mellors, J. Electrochem. Soc., **105**, 224 (1958).
133. М. В. Смирнов, Н. Я. Чукреев, ДАН, **127**, 1066 (1959).
134. М. В. Смирнов, Н. Я. Чукреев, Ж. Неорг. Хим., **4**, 2536 (1959).
135. A. H. W. Aten, Ztschr. phys. Chem., **66**, 641 (1909).
136. A. H. W. Aten, Ztschr. phys. Chem., **73**, 625 (1910).
137. H. R. Bronstein, M. A. Bredig, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2077 (1958).
138. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М.—Л., 1947.
139. P. Erlich, L. Gentsch, Naturwiss., **40**, 460 (1953).
140. P. Erlich, L. Gentsch, там же, **41**, 211 (1954).
141. J. Farquharson, E. Neumann, Trans. Faraday Soc., **31**, 1004 (1935).
142. А. Н. Теренин, Усп. физ. наук, **17**, 1 (1937).
143. L. A. Woodward, G. Garton, H. Roberts, J. Chem. Soc., **1956**, 3723.
144. W. Klemm, A. Tilk, Ztschr. anorg. Chem., **207**, 175 (1932).
145. G. Garton, H. Powell, J. Inorg. Nucl. Chem., **4**, 84, (1957).
146. L. A. Woodward, Phil. Mag., **18**, 823 (1934).
147. П. П. Федотьев, Электролиз в металлургии, Вып. 2, ГОНТИ, 1934.
148. R. Helfenstein, Ztschr. anorg. Chem., **23**, 256 (1900).

149. Г. А. Абрамов, П. М. Перлов, Труды Ленингр. полит. ин-та, **4**, 13 (1940).  
 150. Г. Г. Абрамов, Л. Н. Ложкин, там же, **4**, 36 (1940).  
 151. Г. А. Абрамов, А. А. Костюков, ЖФХ, **22**, 578 (1949).  
 152. А. Ф. Алабышев, ЖФХ, **20**, 558 (1947).  
 153. Р. Drossbach, Ztschr. Elektrochem., **40**, 180, 370 (1934).  
 154. С. В. Карпачев, О. Польторацкая, ЖФХ, **6**, 966 (1935).  
 155. А. И. Бухбиндер, Труды Ленингр. полит. ин-та, № 188, 115 (1957).  
 156. Т. Yanagase, G. Derge, J. Electrochem. Soc., **103**, 303 (1956).  
 157. J. F. Duncan, Nature, **179**, 187 (1957).  
 158. Л. Н. Антипин, ЖФХ, **29**, 1668 (1955).  
 159. Л. Н. Антипин, И. Нидеркорн, ЖФХ, **28**, 577 (1956).  
 160. Л. Н. Антипин, Труды IV Совещ. по электрохим., Изд. АН СССР, стр. 345.  
 161. Л. Н. Антипин, Ю. Б. Холманских, ЖФХ, **31**, 456 (1957).  
 162. L. Sucki, Bull Acad. polon. Sci. Cl., **3**, 5, 743 (1957).  
 163. Л. Суский, ЖФХ, **32**, 1785 (1958).  
 164. Л. Суский. ЖФХ, **32**, 1393 (1958).  
 165. М. В. Смирнов, Н. Я. Чукреев, ЖФХ, **32**, 2165 (1958).  
 166. К. П. Баташов, М. М. Ветюков, Труды Ленингр. полит. ин-та, **2**, 62 (1951).  
 167. А. И. Беляев, Рефераты докладов VIII Менделеевского съезда, 1959, № 13, стр. 121.

Березниковский филиал  
Всесоюзного алюминиево-  
магниевого ин-та