

Оксокислотность в ионных расплавах

В.Л.Чергинец

*Институт монокристаллов Национальной академии наук Украины
310001 Харьков, просп. Ленина, 60, Украина, факс (057–2)32–0273*

На основе предлагаемой классификации реакций оксокислотности (кисотно-основные взаимодействия по Луксу–Флуду) в ионных расплавах проанализировано современное состояние исследований оксокислотности в расплавах нитратов, сульфатов и галогенидов щелочных металлов. Установлено, что значительная часть литературных данных о гомогенных кислотно-основных равновесиях неверна, поскольку в них не учитывается либо нивелирование кислотных (основных) свойств растворителем, либо ошибки в определении стехиометрии реакций. Предложено объяснение значительного разброса данных по растворимости оксидов в ионных расплавах, что было основным сдерживающим фактором в развитии этого направления. Рассмотрены реакции расплавов с газообразными реагентами кислотного и основного характера.

Библиография — 171 ссылка.

Оглавление

I. Введение	661
II. Гомогенные кислотно-основные равновесия	662
III. Растворимость оксидов в расплавах галогенидов щелочных металлов	667
IV. Реакции расплавов с газообразными реагентами кислотного и основного характера	671
V. Заключение	674

I. Введение

Ионные расплавы широко используются в науке и технике в качестве сред для проведения различных процессов, таких как электролиз, электрохимический синтез, выращивание монокристаллов и т.д. Практически полная диссоциация растворителя на составляющие ионы позволяет создавать высокие плотности тока при электролизе. В отсутствие окислителей, например H^+ , в ионных расплавах можно получать продукты, которые невозможно выделить из водных растворов (щелочные и щелочноземельные металлы, субионы и т.д.). С точки зрения охраны окружающей среды особенно привлекательным выглядит применение расплавленных солей в качестве технологических растворителей, поскольку их использование не приводит к накоплению жидких отходов производства.

На процессы в расплавах-растворителях значительное влияние оказывают примеси, содержащиеся в исходном солевом сырье или образующиеся в процессе плавления растворителя вследствие высокотемпературного гидролиза или взаимодействия расплава с материалом контейнера и агрессивными компонентами атмосферы. К таким примесям относятся катионы металлов-примесей и различные кислородсодержащие анионы (сульфаты, карбонаты, гидроксиды).

Сила воздействия анионов на процессы в ионных расплавах зависит главным образом от степени их диссоциации с образованием в качестве одного из продуктов оксид-иона O^{2-} .

Реакции с переносом оксид-ионов в ионных расплавах чаще всего рассматривают как кислотно-основные взаимодействия (оксокислотность); при этом опираются на представления, предложенные Луксом¹ и развитые в работах Флуда с сотр.:^{2–4}



где A — кислота, B — основание. Количественной мерой основности (кислотности) расплавленных сред служит кислородный показатель pO , аналогичный величине pOH в водных растворах:

$$pO \equiv -\lg a_{O^{2-}} \sim -\lg m_{O^{2-}},$$

где $a_{O^{2-}}$ и $m_{O^{2-}}$ — активность и моляльность оксид-ионов в расплаве соответственно.

Хотя исследования оксокислотности проводятся с 1939 г.¹, до настоящего времени каких-либо попыток обобщить или систематизировать полученные результаты не предпринималось и сведения об оксокислотности в ионных расплавах представляют собой набор разрозненных и часто некорректных данных. Настоящая работа призвана устранить имеющийся пробел. Можно выделить следующие основные направления исследований оксокислотности в ионных расплавах:

- гомогенные (собственно кислотно-основные) реакции;
- растворение и диссоциация оксидов в расплавах;
- взаимодействие расплавов с газообразными реагентами, в том числе высокотемпературный гидролиз расплавов, очистка от кислородсодержащих примесей и диссоциация оснований Лукса–Флуда (CO_3^{2-} , OH^- и т.д.).

В.Л.Чергинец. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела фазовых превращений Института монокристаллов НАН Украины. Телефон (057–2)30–7995, e-mail: cherginets@isc.kharkov.ua
Область научных интересов: физическая химия растворов и расплавленных солей, технология получения пленок и покрытий.

II. Гомогенные кислотно-основные равновесия

1. Специфика ионных расплавов как сред для кислотно-основных взаимодействий

Ионные расплавы как среды, в которых протекают кислотно-основные реакции по Луксу – Флуду можно разделить на два класса в зависимости от наличия в них конституционных (т. е. входящих в состав основных компонентов расплава) ионов кислорода: бескислородные и кислородсодержащие. Рассмотрим особенности кислотно-основных взаимодействий в расплавах указанных типов.⁵

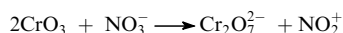
Бескислородные расплавы не содержат конституционного кислорода и поэтому «чистый» расплав не может служить донором O^{2-} . На практике, однако, вследствие неизбежного попадания в расплав кислородсодержащих примесей, таких как SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- , в бескислородных расплавах все же имеется некоторое количество оксид-ионов. Концентрация оксид-ионов в «чистом» расплаве-растворителе не является постоянной величиной, а зависит от содержания примесей и степени их диссоциации с образованием O^{2-} , которая возрастает в ряду $SO_4^{2-} < CO_3^{2-} < OH^-$.

В «чистых» бескислородных расплавах величина pO обычно находится в пределах 3–4.5. Использование даже самых сильных галогенирующих агентов не позволяет существенно снизить концентрацию O^{2-} , и это является «неизбежным злом», приводящим к погрешностям потенциометрических измерений, особенно при малых добавках изучаемых веществ. Однако в ряде случаев pO «чистого» галогенидного расплава используют в качестве «внутреннего стандарта» расплава для построения шкал кислотности.^{6–9}

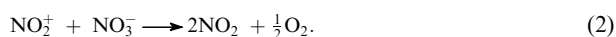
В кислородсодержащих расплавах кислотно-основные превращения протекают более сложно, так как в этом случае имеет место конкурентный равновесный процесс кислотно-основной аутодиссоциации расплава-растворителя. Характерной особенностью кислородсодержащих расплавов является наличие в них не только оснований, но и кислоты-растворителя. Это делает кислородсодержащие расплавы похожими на низкотемпературные растворители с собственным кислотно-основным равновесием.¹⁰

Однако кислородсодержащие расплавы обладают и рядом особенностей, обусловленных относительно высокой температурой жидкого состояния. Очень часто кислота-растворитель является летучей или неустойчивой,^{1,11} она постепенно удаляется из кислородсодержащего расплава вследствие разложения или испарения, и pO такого расплава постепенно приближается к соответствующему значению для нейтрального расплава. Поэтому в кислородсодержащих расплавах очень часто не только нивелируются кислотные свойства, но и устанавливается верхний предел кислотности.

Так, было обнаружено, что высшие оксиды хрома и молибдена разрушают нитратный расплав с выделением NO_2 , причем с повышением температуры ЭДС цепи с кислородным электродом значительно снижается.¹² Было высказано мнение, что в процессе взаимодействия оксидов с расплавом образуются оксид азота(V) и соответствующие анионы. Поскольку указанные кислоты являются очень сильными, можно предположить, что процесс



полностью смещается вправо и сила кислоты определяется кислотными свойствами катиона нитрония NO_2^+ . Стабильность последнего невелика, и по достижении некоторой концентрации становится достаточно интенсивной его реакция с анионами расплава

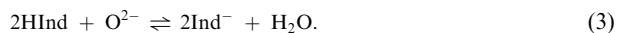


На этой реакции основаны кинетические методы определения кислотности расплава. По мере протекания реакции (2) концентрация катиона нитрония снижается и скорость процесса падает. В конце концов он становится настолько медленным, что в ряде последовательных измерений отмечается постоянство ЭДС. Это и есть верхний предел кислотности в расплаве, который не зависит от вида кислоты. Изложенные выше соображения позволяют легко объяснить температурную зависимость, наблюдавшуюся в работе¹²: повышение температуры приводит не только к снижению стабильности катиона нитрония, но и к возрастанию скорости процесса (2).

Для сульфатных расплавов также характерно наличие верхнего предела кислотности, что, по-видимому, связано с ограниченной растворимостью в них SO_3 . Об этом свидетельствует сползание ЭДС (pO) в расплавах, содержащих кислоту, к нейтральной точке.¹

2. Методы исследования

Для исследования оксокислотности и оценки кислотных свойств расплавов используют самые разнообразные методы. Наиболее простым является индикаторный метод, сущность которого описана в работе¹³. В расплавах $KNO_3 - LiNO_3$ при 210°C и $KSCN$ при 200°C было изучено поведение 11 кислотно-основных индикаторов, применяемых в водных растворах. Рассматривались переходы окраски индикаторов (Ind), связанные с изменением кислотности среды при титровании щелочи или пероксида натрия пиросульфатом калия:



В нитратном расплаве окраску изменял только фенолфталеин (желтая → пурпурная), остальные индикаторы, по-видимому, подвергались окислению. В расплаве $KSCN$, который не обладает окислительными свойствами, наблюдались переходы окраски всех изученных индикаторов (метиловый красный, тимолфталеин и т. д.).

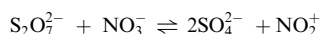
Использование индикаторов для исследования кислотности ограничено прежде всего их термической нестабильностью и легкой окисляемостью при высоких температурах. Поскольку ионные расплавы, как правило, не содержат воды, переход индикатора в протонированную форму (3) вряд ли возможен (в работе¹³ отмечалось пожелтение раствора при обратном переходе фенолфталеина). Поэтому использовать индикаторный метод можно только при изучении относительно низкотемпературных расплавов (< 250°C).

В работах^{14,15} описано применение спектральных методов для исследования основности расплавов. Авторы работы¹⁴ построили шкалу «оптической» основности металлургических шлаков относительно CaO , принятого за стандарт. Оптическую основность определяли, оценивая изменения частот спектральных линий (переход $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$) катионов Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} в основной среде. Исследование методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии расплавов $Na_2O - B_2O_3 - Al_2O_3$, $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$ и $Na_2O - SiO_2 - Al_2O_3$ показало, что относительная кислотность оксидов убывает в ряду $B_2O_3 > SiO_2 > Al_2O_3$.¹⁵ Спектральные методы, как правило, требуют использования охлажденных (закаленных) образцов, что может сказаться на корректности получаемых результатов ввиду несоответствия температуры исследуемого расплава температуре, при которой проводится оценка кислотных (основных) свойств.

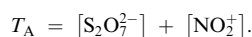
Имеются сведения об исследовании основности расплавов путем измерения растворимости в них газов кислотного характера.^{16,17} В работе¹⁶ гравиметрическим методом определена растворимость оксида серы(VI) в фосфатах натрия и установлена корреляция между основностью расплава и растворимостью в нем кислоты-газа. В работе¹⁷ для определения основности были использованы CO_2 и H_2O . Однако подобные методы применимы только к основным распла-

вам, поскольку кислоты, содержащиеся в стабильных кислых расплавах, вытесняют индикаторную кислоту-газ. Кроме того, продукты взаимодействия кислотного газа с основными расплавами являются устойчивыми, что приводит к необратимому изменению свойств последних.

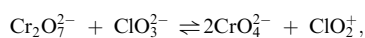
Для оценки кислотности расплавов нитратов щелочных металлов предложен так называемый «кинетический» метод. При взаимодействии нитратных расплавов с пиросульфат-ионами^{18, 19}



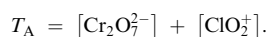
образуется катион нитрония, который далее реагирует с нитрат-ионами по уравнению (2). Последняя реакция является наиболее медленной, и по ее скорости можно судить об общей кислотности среды:



При взаимодействии дихромат-ионов с хлорат-ионами в расплаве $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ протекают две реакции^{20, 21}

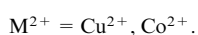
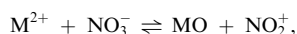


Реакция (4) является лимитирующей. Скорость выделения хлора пропорциональна величине



Изучено взаимодействие бромат-ионов с дихроматом в нитратном расплаве.²² Исследованные катионы по кислотности располагаются в ряд $\text{BrO}_2^+ < \text{ClO}_2^+ < \text{NO}_2^+$. Мы полагаем, что введение авторами работ^{18–24} суммарной величины T_A необоснованно усложняет анализ результатов, поскольку кислотность нитратных расплавов определяется только концентрацией (активностью) ионов NO_2^+ , а скорость лимитирующих реакций (2) и (4) зависит лишь от концентраций катионов NO_2^+ и ClO_2^+ соответственно.

Кинетический метод был использован также для изучения кислотности катионов Cu^{2+} и Co^{2+} в расплаве $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ при температурах 325–375°C.^{23, 24} Кислотность определяли по скорости реакции (2). Катион нитрония образовывался в растворе по реакции



Кислотность катионов этих металлов оказалась близкой к кислотности дихромат-иона и катионов, исследованных в работах^{18–22}. Очевидно, что в работах^{23, 24} допущена определенная ошибка в оценке кислотности катионов, поскольку степень связывания последними оксид-ионов O^{2-} определяется не только их кислотными свойствами, но и образованием новой фазы — соответствующих оксидов, которые практически нерастворимы в исследуемом расплаве.

Недостатки описанных методов препятствуют их широкому использованию для исследования оксокислотности расплавов в широком интервале температур.

Наиболее перспективным является метод ЭДС цепей с переносом, в котором применяют индикаторный кислородный электрод, обратимый по отношению к ионам O^{2-} . Электрохимические цепи в общем виде можно представить следующим образом:

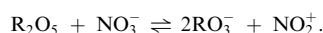


При проведении известных потенциометрических исследований предполагалось, что диффузионный потенциал равен нулю. В качестве электродов сравнения использовали либо металлический электрод (т.е. металл, погруженный в раствор соли соответствующего катиона с определенной концентрацией), либо кислородный электрод, погруженный в раствор с известной или постоянной концентрацией оксид-ионов (концентрационные цепи).

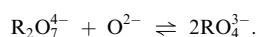
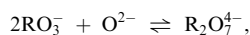
3. Нитратные расплавы

Поскольку исследованиям оксокислотности нитратных расплавов посвящено значительное число публикаций, эти системы традиционно относят к числу наиболее изученных. Относительно низкие температуры плавления как индивидуальных нитратов щелочных металлов, так и их смесей позволяют использовать сравнительно простую экспериментальную аппаратуру. Потенциометрические исследования в нитратных расплавах сводятся главным образом к определению констант кислотно-основных равновесий.

Наибольшее число сообщений относится к исследованиям оксокислотности в расплаве KNO_3 при 350°C.^{12, 25–49} В работах^{25–30} приведены результаты определения констант присоединения оксид-иона к высшим оксидам и анионам пятой группы Периодической системы элементов (P, As, V). Все исследованные оксиды реагируют с нитратным расплавом, образуя соли соответствующих метакислот:



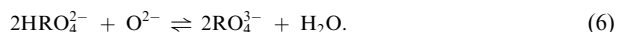
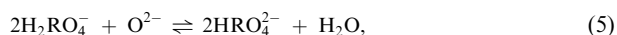
Процесс (2) смещает это равновесие вправо. Выделение оксида азота(IV) происходит до тех пор, пока ЭДС не снизится до ~ 0.5 В, что, судя по данным других работ, соответствует верхнему пределу кислотности в расплаве KNO_3 .^{25–30} Согласно данным^{25–30} кислотно-основное произведение растворителя составляет $\sim 10^{-16}$. По мере добавления титранта Na_2O_2 в расплаве последовательно протекают реакции



$\text{R} = \text{P, As, V}.$

Кислотные свойства оксидов усиливаются в ряду $\text{V}_2\text{O}_5 < \text{P}_2\text{O}_5 < \text{As}_2\text{O}_5$.

Помимо этих реакций исследованы также равновесия, которые, по мнению авторов работ^{25–27}, устанавливаются при титровании ионов HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , HAsO_4^{2-} и H_2AsO_4^- , добавляемых в расплав. Определены константы равновесия реакций



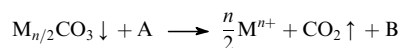
Однако даже чистые соли, в состав которых входят соответствующие анионы, разлагаются при температурах гораздо ниже 350°C, образуя соответствующие мета- и пиросоли.⁵⁰ Поэтому в отсутствие водяного пара равновесия (5) и (6) не могут иметь места.

Изучение кислотных свойств высших оксидов элементов побочной подгруппы VI группы Периодической системы^{12, 31, 32} показало, что оксиды хрома(VI) и молибдена(VI) реагируют с нитратным расплавом, образуя дихромат- и тримolibдат-ионы соответственно. Значение ЭДС после прекращения выделения NO_2 близко к 0.5 В, что согласуется с величинами, полученными для оксидов элементов V группы.^{25–30} Титрование продуктов взаимодействия оксидов хрома и молибдена с расплавом осуществляется в одну стадию, конечными продуктами реакций нейтрализации являются хромат и молибдат соответственно. Оксид вольфрама(VI) является более слабой кислотой и не разрушает чистый расплав, его титрование протекает в одну стадию, а продуктом реакции являются вольфрамат-ионы. Кислотность исследованных оксидов возрастает в ряду $\text{WO}_3 < \text{MoO}_3 < \text{CrO}_3$.

Величины констант равновесия K , приведенные в публикациях^{12, 25–40}, нельзя назвать корректными, поскольку их расчетные значения изменяются по мере титрования в пределах нескольких порядков рК. Это происходит или из-за неправильного выбора участников равновесия (стехиомет-

рия), или вследствие того, что авторы не градуировали используемый кислородный электрод $\text{Pt}(\text{O}_2)$ в «кислой» среде.

Методом титрования соответствующих карбонатов дихромат-³⁴ и метафосфат-ионами³⁵



установлено, что кислотность катионов возрастает в ряду $\text{K}^+, \text{Na}^+ < \text{Li}^+, \text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$. Хотя эта последовательность удовлетворительно согласуется с рядом электроотрицательности металлов, тем не менее данный метод определения кислотности следует признать неудачным, поскольку кислоты, используемые авторами для титрования, не только отнимают у карбонатов оксид-ионы, но и могут образовывать с большей частью катионов нерастворимые хроматы и фосфаты. Доказательством образования комплексов или осадков служит положение в этом ряду бария, кислотность которого сравнима с кислотностью калия и натрия и значительно ниже кислотности лития. Возможно, это повлияло и на положение в рассматриваемом ряду других щелочноземельных металлов.

В работах^{36,37} была изучена относительная сила оснований Лукаса–Флуда в нитратных расплавах. Исследованные основания были разделены на две группы: оксид-ионы (OH^- , O^{2-} , O_2^{2-}) и карбонат-ионы (CO_3^{2-} , HCO_3^- , $(\text{COO})_2^{2-}$, CH_3COO^- , HCOO^-). В первую входят основания, которые, по мнению авторов, полностью диссоциируют в расплаве с образованием оксид-ионов. Вторую группу составляют слабые основания. Поскольку все они при температуре эксперимента (350°C) разлагаются с образованием карбонат-иона, различия между отдельными представителями этой группы сводятся только к их восстановительным свойствам: соли органических кислот, восстанавливая нитрат-ионы, способствуют накоплению в расплаве избыточных количеств оксид- и карбонат-ионов по сравнению с их стехиометрической концентрацией. Поэтому большинство изученных оснований непригодно для количественных исследований.

Имеется мнение,³⁷ что оксид-ионы в нитратных расплавах присутствуют в виде пиронитрат-ионов, которые являются сильными основаниями, сравнимыми по силе с карбонат-ионами. С современной точки зрения существование пиронитрат-иона сомнительно, поскольку координационное число азота по кислороду не может превышать 3, а в гипотетическом пиронитрате оно равно 4. В работе³³ показано, что в основных расплавах образования пиронитрат-иона не происходит. Оксид-ионы в расплаве могут стабилизироваться только благодаря образованию силикат-ионов в реакции с материалом контейнера (пирексом).

В работах^{39,40} содержатся также сведения о поведении кислородных электродов в нитратных расплавах. «Аномальное» поведение платинового кислородного электрода авторы связывают с «пероксидной» функцией газовых кислородных электродов. В то же время для металлоксидных электродов (второго рода) характерна удовлетворительная обратимость.

На основании экспериментального исследования кислотно-основных равновесий с участием фосфатов и молибдатов был сделан вывод об образовании гетерополикислот в нитратных расплавах.^{41,42} Это подтверждается результатами криоскопических исследований.⁴³ В работах^{44,46} описаны некоторые особенности метода потенциометрического титрования в расплавах. Методика автоматического титрования состоит в следующем:⁴⁴ в расплав, содержащий основание, с помощью специального устройства с равномерной скоростью опускают стержень, изготовленный из застывшего раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в исследуемом расплаве, и на самописце фиксируют величины ЭДС. Подобная методика позволяет оценивать только концентрацию кислоты в исследуемом расплаве (по данным авторов, с точностью до 3.5%). Опре-

деление термодинамических характеристик невозможно, поскольку фиксируемая ЭДС не является равновесной.

С возрастанием кислотности оксида температура разложения нитратного расплава снижается.⁴⁶ Это объясняют снижением энергии активации реакции разложения в результате связывания образующихся оксид-ионов кислотами. Однако наблюдаемое явление можно объяснить, и не прибегая к кинетическим представлениям, смещением равновесия разложения в сторону образования оксид-ионов и оксидов азота по правилу Ле-Шателье. Кислотность оксидов убывает в ряду $\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO}$.

Исследование возможности применения для потенциометрических исследований ряда металлоксидных кислородных электродов ($\text{Nb}|\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Ta}|\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{Zr}|\text{ZrO}_2$),^{47–49} позволило построить следующий ряд кислотности в расплаве нитрата калия при 350°C : $\text{NH}_4\text{VO}_3 > \text{NaPO}_3 > \text{NaH}_2\text{PO}_4 > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 > \text{K}_2\text{HPO}_4 > \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 > \text{NaH}_2\text{AsO}_4 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{O}_2$.

Наличие в этом ряду некоторых кислот, существование которых сомнительно, показывает, что авторы не всегда учитывали реальные процессы, протекающие в расплаве. Так, совершенно ясно, что метаванадат аммония должен разлагаться до оксида V_2O_5 , который частично восстанавливается аммиаком, а кислые соли разлагаются до соответствующих пиро- и метасолей. Поэтому приведенный ряд кислотности нельзя считать бесспорным.

4. Расплавы сульфатов

В сульфатных расплавах устанавливается собственное равновесие кислотно-основной диссоциации:



Такие системы исследованы гораздо меньше, чем расплавы нитратов, что можно объяснить относительно высокими температурами плавления как индивидуальных сульфатов, так и их эвтектических смесей. Другой возможной причиной является очень низкая устойчивость кислых растворов в подобных расплавах. Действительно, реакция (7) должна приводить к образованию в расплаве SO_3 , который при температурах плавления известных эвтектических смесей сульфатов щелочных металлов является газом. Сульфатный расплав может удерживать SO_3 благодаря образованию полисульфатов (например, пиросульфата $\text{SO}_3 \cdot \text{SO}_4^{2-}$). Согласно справочным данным,^{50,51} температура разложения чистых пиросульфатов не превышает 460°C , а в растворах она должна быть еще ниже. В условиях непрерывного обновления атмосферы над расплавом, т.е. в токе аргона или азота, процесс испарения кислоты SO_3 из сульфатного расплава



по правилу Ле-Шателье должен смещаться полностью вправо и равновесие в кислых растворах не может быть достигнуто. Наиболее перспективной с точки зрения исследования оксокислотности может стать эвтектическая смесь сульфатов калия, лития и натрия ($0.135:0.78:0.085$) с температурой плавления 512°C .⁵² В этом случае исследования можно проводить при более низких температурах, чем в классической работе¹, и, следовательно, кислые и основные растворы будут устойчивее.

В работе¹ была осуществлена градуировка кислородного электрода $\text{Pt}(\text{O}_2)$ и построена шкала кислотности в расплаве $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ при 800°C . Изучение термической устойчивости пиросульфатов показало, что усиление кислотности катионов расплава приводит к снижению температуры его разложения.³

В результате измерения кислотности сантимолярных растворов пиросульфата и пероксида натрия было найдено, что протяженность шкалы кислотности в расплаве $\text{K}_2\text{SO}_4 -$

$\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ при 550°C составляет 10 единиц pO .^{53, 54} Отсюда можно легко определить кислотно-основное произведение растворителя: оно равно 10^{-14} . Интервал устойчивости иона VO^{2+} лежит в пределах $\text{pO} = 8.5 \div 10.6$.

Завершая тему оксокислотности в сульфатных расплавах, следует упомянуть работу⁵⁵, в которой осуществлено потенциометрическое титрование MoO_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ и V_2O_5 карбонатом натрия в расплаве $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ при 625°C . Скачок ЭДС наблюдался при молярном соотношении кислоты и карбоната, равном 1 : 1. В случае оксида ванадия это соотношение равнялось 1 : 3. Сведений о константах равновесия нет.

5. Силикатные расплавы

Исследования расплавов силикатов имеют, как правило, прикладное значение, поскольку эти системы широко используются в промышленности (шлаки, стекла и т. д.)

Работы^{56–58} посвящены изучению зависимости кислотности силикатных расплавов от их состава. В системе $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ ($N_{\text{SiO}_2} = 0 \div 0.6$) при $1100 - 1200^\circ\text{C}$ наряду с SiO_4^{4-} существуют полианионы $(\text{SiO}_3)_3^{6-}$ и $(\text{SiO}_2)_5^{6-}$ (см.⁵⁶). Уменьшение соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ в расплавленных стеклах приводит к уменьшению основности, тогда как оксид магния практически не влияет на основность расплава.⁵⁷ Исследование проводилось с использованием кислородного электрода $\text{Ag}(\text{O}_2)$ в концентрационных цепях.

Платиновый кислородный электрод удовлетворительно обратим в силикатных расплавах $\text{PbO} - \text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ и $\text{MO} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$, где М — катион щелочноземельного металла.⁵⁹

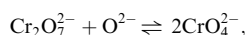
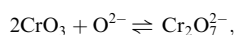
Применение мембранного кислородного электрода для контроля кислотности расплавленных силикатов в процессе варки стекла описано в работе⁶⁰. Изучение основности силикатных расплавов $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ методом ЭДС показало, что Al_2O_3 проявляет более слабые кислотные свойства, чем SiO_2 .⁶¹

В условиях коррозии стекол состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ ($x = 0 \div 0.4$) в расплавах нитратов щелочноземельных металлов степень взаимодействия расплава с силикатом возрастает по мере уменьшения радиуса щелочноземельного катиона, т. е. с усилением его кислотности.⁶²

Потенциометрическим методом было изучено влияние заряда и радиуса катиона в оксидах Ti_2O , PbO , CdO , ZnO , Bi_2O_3 на основность расплава метасиликата свинца при 800, 850 и 900°C .⁶³

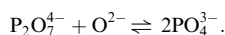
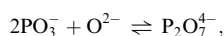
6. Эквимольная смесь $\text{KCl} - \text{NaCl}$

В работах^{64–69} исследована обратимость газового кислородного электрода $\text{Pt}(\text{O}_2)$ в хлоридных расплавах и определены константы кислотно-основных равновесий с участием оксидов и анионов хрома(VI), молибдена(VI) и вольфрама(VI) при 700°C . Найдены константы присоединения оксид-иона к оксиду хрома и метафосфату натрия.^{64–66} Установлено, что титрование CrO_3 протекает по схеме



причем константа равновесия первой стадии равна $2.88 \cdot 10^3$, а второй — $1.4 \cdot 10^{-1}$.

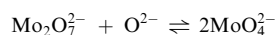
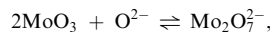
Метафосфат-ионы также титруются в две стадии:



Константы равновесия первой и второй стадий составляют $(2.88 \pm 1.2) \cdot 10^3$ и $(2.5 \pm 1.4) \cdot 10$ соответственно.

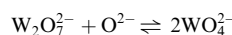
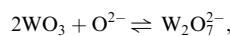
Избыток титранта (O^{2-}) приводит к образованию основных фосфатов, которым авторы приписывают состав $\text{PO}_3^- \cdot 2\text{O}^{2-}$. При использовании в качестве титранта карбоната натрия основные продукты не образуются. Катионы Ba^{2+} и Li^+ проявляют заметные кислотные свойства в хлоридном расплаве; константы равновесия присоединения оксид-иона равны $8.1 \cdot 10^3$ и $3.53 \cdot 10^2$ соответственно.

Исследование кислотных свойств MoO_3 и соответствующих анионов показало, что константы равновесия присоединения оксид-иона

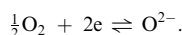


равны $5 \cdot 10^4$ и 880 ± 880 соответственно.⁶⁷

Работы^{68, 69} посвящены определению констант кислотно-основных равновесий с участием оксосоединений вольфрама(VI). Титрование оксида вольфрама в расплавах также представляет собой двухступенчатый процесс

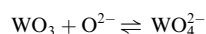


с константами равновесия 1460 ± 390 и 880 ± 880 соответственно. Платиновый кислородный электрод проявляет удовлетворительную обратимость по отношению к оксид-ионам в хлоридном расплаве.⁶⁹ Тангенс угла наклона зависимости $E - \text{pO}$ близок к $2.3RT/2F$ (F — число Фарадея), что соответствует электродному процессу



Приведенные выше результаты легли в основу дальнейших электрохимических исследований процессов электровосстановления оксосоединений металлов VI группы.^{70–72} Были разработаны теоретические основы и принципы управления электрохимическими процессами выделения металлов и их соединений с неметаллами (карбидов, боридов, силицидов) из ионных расплавов.⁷³

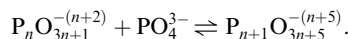
При изучении кислотно-основных равновесий в растворах CaWO_4 была найдена растворимость CaO в расплаве $\text{KCl} - \text{NaCl}$ при 1000 К, составившая ~ 0.084 мол.%.⁷⁴ Растворимость шеелита в хлоридном расплаве при 1000 К равна $10^{-3.5}$ моль $\cdot \text{кг}^{-1}$. Константа равновесия превращения



составляет ~ 10 .

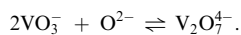
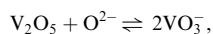
При обратном титровании, по мнению авторов,⁷⁴ происходит образование полианиона $\text{W}_3\text{O}_{10}^{2-}$ ($\text{pK} = 12.7$). Таким образом, кривая титрования не является обратимой. Полученные результаты можно объяснить удалением WO_3 из кислых хлоридных расплавов в виде оксохлорида. При этом в условиях обратного титрования происходит неконтролируемая потеря вещества, используемого в качестве титранта. Эти соображения относятся и к другим работам, в которых для исследования кислотных свойств оксосоединений элементов VI группы прибегали к титрованию, заключающемуся в переходе от основания к кислоте.

С использованием мембранного кислородного электрода $\text{Pt}(\text{O}_2)|\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ были изучены кислотно-основные равновесия в растворах оксосоединений фосфора(V) при 700°C .⁷⁵ В расплаве при соотношении $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1.67 \div 3$ образуются полифосфат-ионы:



Определены константы соответствующих равновесий. Крискоскопическим методом найдены величины растворимости образующихся полифосфатов.

Титрование V_2O_5 проходит в два этапа:⁷⁶



Величины pK для первого и второго этапов составляют -9.3 ± 0.3 и -8.3 ± 0.3 соответственно.

Кислотно-основные свойства некоторых высших оксидов и оксо-анионов в хлоридных расплавах при 700°C были исследованы в серии работ^{77–81}. Результаты, представленные в табл. 1, удовлетворительно согласуются с аналогичными данными, полученными с использованием мембранного кислородного электрода $Pt(O_2)|ZrO_2$. Применение платинового кислородного электрода приводит к величинам pK , которые ниже примерно на 3–4 порядка. В хлоридных расплавах ион $Cr_2O_7^{2-}$ неустойчив и распадается с образованием эквимольных количеств CrO_3 и CrO_4^{2-} .⁷⁹

Таблица 1. Константы некоторых кислотно-основных равновесий в расплавах $KCl-NaCl$ и NaI .^{77–81}

Равновесие	$-pK$		
	m^a	N^b	мол. %
<i>Расплав $KCl-NaCl$, 700°C</i>			
$2PO_3^- + O^{2-} \rightleftharpoons P_2O_7^{4-}$	8.01 ± 0.1	10.67	6.67
$PO_3^- + O^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-}$	5.93 ± 0.1	7.26	5.26
$PO_3^- + 2O^{2-} \rightleftharpoons PO_5^{5-}$	7.24 ± 0.1		
$CrO_3 + 2O^{2-} \rightleftharpoons CrO_5^{4-}$	8.41 ± 0.1	9.77	7.77
$Cr_2O_7^{2-} + O^{2-} \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-}$	7.18 ± 0.1	7.18	7.18
$2CrO_4^{2-} + O^{2-} \rightleftharpoons Cr_2O_9^{6-}$	1.60 ± 0.2	4.26	0.26
$MoO_3 + O^{2-} \rightleftharpoons MoO_4^{2-}$	8.32 ± 0.2	9.65	7.65
$MoO_3 + 2O^{2-} \rightleftharpoons MoO_5^{4-}$	9.71 ± 0.3	11.37	7.37
$WO_3 + O^{2-} \rightleftharpoons WO_4^{2-}$	9.31 ± 0.2	10.64	8.64
$WO_3 + 2O^{2-} \rightleftharpoons WO_5^{4-}$	10.67 ± 0.5	13.33	9.33
$B_4O_7^{2-} + O^{2-} \rightleftharpoons 4BO_2^-$	4.82 ± 0.1	2.16	4.16
$BO_2^- + O^{2-} \rightleftharpoons BO_3^{3-}$	2.37 ± 0.2	3.17	1.70
$V_2O_5 + O^{2-} \rightleftharpoons 2VO_3^-$	6.95 ± 0.2	6.95	6.95
$V_2O_5 + 2O^{2-} \rightleftharpoons V_2O_7^{4-}$	12.23 ± 0.1	14.89	10.96
$V_2O_5 + 3O^{2-} \rightleftharpoons 2VO_4^{3-}$	12.30 ± 0.1	14.96	10.96
$V_2O_5 + 5O^{2-} \rightleftharpoons 2VO_5^{5-}$	13.88 ± 0.5	19.20	11.20
$2GeO_2 + O^{2-} \rightleftharpoons Ge_2O_5^{2-}$	4.18 ± 0.4	6.84	2.84
<i>Расплав NaI, 700°C</i>			
$2VO_3^- + O^{2-} \rightleftharpoons V_2O_7^{4-}$	5.40 ± 0.3	7.10	4.10
$V_2O_7^{4-} + O^{2-} \rightleftharpoons 2VO_4^{3-}$	1.68 ± 0.3	1.68	1.68
$B_4O_7^{2-} + O^{2-} \rightleftharpoons 4BO_2^-$	5.02 ± 0.8	3.37	5.37

^a В единицах моляльности, ^b в единицах нормальности.

7. Другие расплавы галогенидов щелочных металлов

В работах^{6,7} приведены эмпирические ряды кислотности в расплавах KCl и CsI при 700°C . Практическая ценность указанных работ заключается в том, что предложенные авторами буферные растворы $SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$, $WO_4^{2-}/W_2O_7^{2-}$, $PO_4^{3-}/P_2O_7^{4-}$, обладающие хорошо воспроизводимыми значениями pO , могут быть использованы в качестве стандартных растворов для градуировки кислородных электродов в расплавах галогенидов щелочных металлов.

Ряды кислотности в расплаве иодида натрия при 700°C построены в работе.⁸ Заключение авторов о том, что карбонат-ион и гидроксид-ион являются основаниями равной силы, нельзя признать правильным, поскольку для построения шкалы кислотности были использованы растворы, в которых содержание исследуемых реагентов было одинаковым (~ 0.01 моль $\cdot$ кг $^{-1}$), тогда как из уравнений



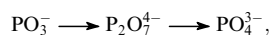
следует, что гидроксида должно быть в 2 раза больше. Из 1 моля CO_3^{2-} может образоваться 1 моль O^{2-} , а из 1 моля OH^- всего 0.5 моля O^{2-} . Действительно, в другой работе этих же авторов показано, что гидроксид-ион является значительно более сильным основанием, чем карбонат.⁸²

Некоторые результаты исследования кислотных свойств оксосоединений бора(III) и ванадия(V) в расплаве NaI при 700°C , выполненного в работе⁸¹, приведены в табл. 1.

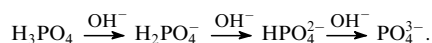
Сравнительная сила оснований Лукса–Флуда (OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) в расплаве NaI при 700°C установлена методом титрования пирофосфатом натрия.^{82,83} Первое из этих оснований реагирует с кислотой в соотношении 2:1, остальные нейтрализуются при соотношении 1:1. В зависимости от величины скачка ЭДС в точке эквивалентности по убыванию основности изученные основания располагаются в ряд $OH^- > CO_3^{2-} > SO_4^{2-}$. Значения констант равновесий не приводятся.

В ряде случаев вводимые в расплав вещества реально существуют в нем в другом виде. Например, нитрат и нитрит калия разлагаются до оксидов при температуре эксперимента.^{6,7}

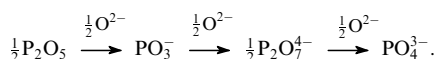
То же относится к пиро- и персульфатам,^{6,7} а также к кислым фосфатам.⁸ Кислотность пирофосфата в иодидном расплаве, согласно данным⁸, значительно выше кислотности метафосфат-иона. Однако титрование оксосоединений фосфора идет по схеме



и, следовательно, кислотность пирофосфата должна быть ниже, поскольку в сопряженной паре «метафосфат–пирофосфат» последний является основанием. Часто отмечаемое отсутствие корреляции между pH водных растворов солей и pO аналогичных растворов в расплавах (обычно это относится к оксосоединениям фосфора) обусловлено различием протекающих при нейтрализации процессов. Нейтрализация фосфорной кислоты в водных растворах протекает поэтапно по схеме



Аналогичная последовательность в расплавах имеет вид:

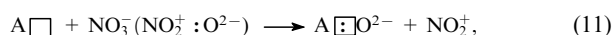


Поэтому корреляцию следует искать между кислотностями водного раствора аниона и раствора соответствующей ангидрокислоты в расплаве. Соли $NaPO_3$ и $Na_4P_2O_7$ можно легко получить пиролизом соответствующих кислых солей, но обратные процессы в водных растворах практически не протекают и указанные вещества существуют как соли самостоятельных кислот HPO_3 и $H_4P_2O_7$. В случае же более склонных к гидролизу мета- и пироарсенатов корреляция между pH водных растворов этих ангидроксосоединений и pO растворов в расплавах должна наблюдаться. Таким образом, нарушение корреляции в случае оксосоединений фосфора кажущееся, поскольку оно вызвано только кинетическими ограничениями.

Анализ литературных данных позволяет выявить и принципиальную неточность, допускаемую при исследовании оксокислотности в нитратных расплавах, в частности, в KNO_3 . Ион NO_3^- как составная часть этого расплава способен к диссоциации с образованием O^{2-} по уравнению



которое, таким образом, является уравнением собственной кислотно-основной диссоциации растворителя.⁸⁴ В расплаве нитрата калия возможно нивелирование как кислотных⁸⁴

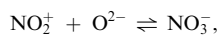


так и основных (подобно тому, как это наблюдалось в работе⁸⁵)



свойств. Это означает невозможность существования кислот, более сильных, чем NO_2^+ , и оснований, более сильных, чем K_2O . В соответствии с уравнением (11), кривые кислотно-основного титрования растворов сильных кислот одинаковой концентрации должны совпадать. Это позволяет по-новому взглянуть на результаты, полученные в работах^{39–42}.

Рассмотрим данные потенциометрического титрования растворов оксокислот (рис. 1). Приведенные кривые практически совпадают (даже несмотря на некоторое различие начальных концентраций кислот). Значит, во всех случаях протекал процесс



тогда как авторы работ^{39–42} проводили расчеты исходя из уравнений реакций с иными стехиометрическими коэффициентами, что и вызвало значительный дрейф расчетных величин констант равновесий.

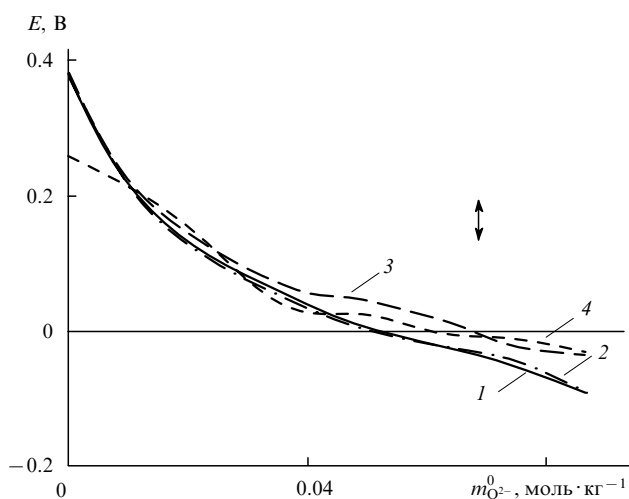


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования растворов оксокислот CrO_3 (1), MoO_3 (2), WO_3 (3) и PO_3 (4) с концентрациями ~ 0.1 моль $\cdot$ кг $^{-1}$ в расплаве KNO_3 при $350^\circ C$ (по данным работ^{39–42}). Стрелкой указана погрешность измерения ЭДС.

Нивелирование силы кислот в кислородсодержащих расплавах делает последние неподходящей средой для определения констант равновесия процессов с участием сильных кислот. Для этой цели более пригодны расплавы галогенидов щелочных металлов, в которых это явление не наблюдается. Поскольку физико-химические свойства ионных расплавов (плотность, заряды и радиусы ионов)[†] обычно близки, то применение шкалы кислотности, полученной в одном расплаве, для характеристики другого расплава более оправдано, чем, например, использование разных низкотемпературных молекулярных растворителей, физико-химические свойства которых (диэлектрическая проницаемость, донорно-акцепторные свойства) различаются весьма существенно.

[†] Радиусы ионов NO_3^- и Cl^- составляют 0.165 и 0.167 нм соответственно.¹⁰

III. Растворимость оксидов в расплавах галогенидов щелочных металлов

Растворение оксидов в расплавах галогенидов щелочных металлов сопровождается взаимодействием ионов оксида с ионами расплава (сольватация). Эти взаимодействия накладываются на процесс диссоциации оксида и приводят к образованию галогенокомплексов и оксидов щелочных металлов. Кроме того, в раствор переходит и часть молекулярного оксида. Таким образом, в насыщенном растворе оксида устанавливаются следующие равновесия:



где Kt^+ — катион расплава (Cs^+ , K^+ , Na^+).

Поскольку образование комплексов между анионами расплава и различными катионами протекает примерно одинаково, то можно предположить, что зависимость растворимости оксида от природы входящего в его состав металла определяется главным образом степенью взаимодействия катиона этого металла и оксид-ионов в расплаве, которое является кислотно-основным по определению Льюиса — Флуда.

Количественной мерой кислотности химического соединения или иона по Льюису — Флуду может служить константа равновесия реакции (1). Если все участники этой реакции находятся в растворенном состоянии, то равновесие, устанавливающееся в гомогенной системе, можно считать кислотно-основным. Однако большинство оксидов обладает ограниченной растворимостью в расплавах (избыточное количество оксида выпадает в осадок). Таким образом, оксид-ионы удаляются из расплава не только в результате реакции с катионами-кислотами, но и по причине образования другой фазы (т.е. осадка оксида). Поэтому при исследовании растворимости оксидов в расплавах методом потенциометрического титрования следует принимать во внимание равновесие (13). Из уравнений (13)–(16) следует, что связывание оксид-ионов катионами металлов является в общем случае гетерогенным процессом, в результате которого образуется новая фаза (оксид металла). В таком случае кислотность катиона M^{2+} нельзя однозначно связывать с полнотой протекания взаимодействия $M^{2+} + O^{2-}$ в расплавах. Растворимость оксида (Σs_{MO}) в расплаве с учетом его неполной диссоциации можно представить в виде суммы активностей (концентраций) катионов металла и недиссоциированного оксида:

$$\Sigma s_{MO} = a_{M^{2+}} + a_{MO}, \quad (17)$$

где $a_{M^{2+}}$ и a_{MO} — соответственно активности катиона металла и недиссоциированного оксида в насыщенном растворе.

Поскольку концентрацию недиссоциированного оксида в насыщенном растворе определить, как правило, чрезвычайно сложно, на практике для характеристики растворимости оксида пользуются произведением растворимости P_{MO} :

$$P_{MO} = a_{M^{2+}} a_{O^{2-}}. \quad (18)$$

В области насыщения раствора, согласно закону действующих масс, константу диссоциации оксида можно представить в виде

$$K_{MO} = \frac{a_{M^{2+}} a_{O^{2-}}}{a_{MO}}. \quad (19)$$

Сопоставляя уравнения (18) и (19), приходим к выражению

$$K_{\text{МО}} = \frac{P_{\text{МО}}}{a_{\text{МО}}} \quad (20)$$

Полный набор констант, характеризующих равновесия в насыщенном растворе оксида, можно получить, если найдены хотя бы два параметра уравнения (20) из трех. Из-за отсутствия хорошо разработанных и общепринятых методов определения коэффициентов активности и их зависимости от концентрации соответствующих частиц в расплавленных солях, на практике обычно прибегают к расчету концентрационных параметров.

1. Методы исследования растворимости оксидов в расплавах

При исследовании растворимости оксидов в кислородсодержащих и галогенидных расплавах чаще всего используют различные варианты метода изотермического насыщения и потенциометрического титрования.

Метод изотермического насыщения заключается в последовательном введении добавок исследуемого оксида в расплав-растворитель до образования насыщенного раствора. Момент насыщения устанавливается как с помощью потенциометрических измерений,^{85,86} так и титриметрическим способом (путем определения концентрации металла, образующего оксид, в пробе расплава).⁸⁷ Конечным результатом является определение «полной» растворимости в соответствии с уравнением (17), которое, с учетом уравнений (18) и (20), можно представить в виде

$$\Sigma s_{\text{МО}} = P_{\text{МО}}^{1/2} + \frac{P_{\text{МО}}}{K_{\text{МО}}} \quad (21)$$

Разумеется, если для контроля насыщения применяют потенциометрический метод с использованием предварительно отградуированной электродной системы, то, зная количество добавленного оксида и равновесную моляльность оксид-иона в расплаве, параметры его диссоциации можно определить раздельно. Однако такой случай является, скорее, исключением. Кроме того, для получения представительной выборки необходимо провести большой ряд экспериментов, что потребует много времени и значительного расхода реагентов.

Метод анализа проб расплава⁸⁷ используется довольно широко, однако он может приводить к искажению результатов вследствие попадания в пробу суспендированных частиц оксида. Поэтому необходимо принимать меры для предотвращения образования суспензий в расплаве, что значительно усложняет технику измерения.

Метод изотермического насыщения очень удобен при проведении полтермических исследований, однако его вряд ли можно использовать для определения растворимости оксидов типа MgO , NiO , Al_2O_3 и т.д., которые чрезвычайно плохо растворяются в нитратных и галогенидных расплавах. Как правило, полученные в таких исследованиях данные не позволяют одновременно оценить произведение растворимости оксида и константу его диссоциации, за исключением предельных случаев, когда оксид или полностью диссоциирован, или, наоборот, практически не диссоциирован. Поскольку сам «чистый» расплав содержит оксид-ионы, при определении растворимости могут возникать ошибки, которые становятся особенно значительными, если растворимость сравнима с концентрацией оксид-иона в «чистом» расплаве-растворителе.

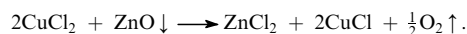
Метод потенциометрического титрования имеет гораздо более широкий диапазон применения. Он позволяет определять произведения растворимости, а в ряде случаев (при наличии на кривой титрования области ненасыщенного раствора) и рассчитывать константы диссоциации оксидов в

расплавах. Потенциометрические исследования, как правило, проводятся в цепях с переносом, однако это не приводит к существенным ошибкам эксперимента, поскольку потенциалы жидкостных соединений в расплавах незначительны.⁸⁸

2. Расплав $\text{KCl} - \text{LiCl}$ (0.405 : 0.595)

Растворимость оксидов Fe(II, III) в расплаве $\text{KCl} - \text{LiCl}$ (0.405 : 0.595) изучена в работах^{89,90}. Потенциометрические и дифрактометрические исследования показали, что при осаждении донором оксид-ионов (CO_3^{2-}) образуется чистый FeO , в то время как трехвалентное железо осаждается в виде твердого раствора $\text{LiFeO}_2 - \text{Li}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$. Произведения растворимости оксидов железа FeO , Fe_3O_4 и Fe_2O_3 выражаются величинами $10^{-5.4}$, $10^{-36.3}$ и $10^{-29.16}$ соответственно. Катионы Fe^{3+} окисляют хлоридный расплав с выделением хлора. Очевидным недостатком этих работ является использование в качестве основания заведомо неполностью диссоциирующего карбоната натрия, что, несомненно, повлияло на расчетные величины произведений растворимости. Кроме того, непонятно, как удалось получить Fe_2O_3 осаждением, если соответствующий катион в хлоридном расплаве неустойчив.

В основу качественного изучения растворимости оксидов в расплаве $\text{KCl} - \text{LiCl}$ при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$ был положен визуальный контроль растворимости.^{91,92} К раствору хлорида исследуемого металла в расплаве добавляли KOH . Если при этом не происходило выпадения осадка оксида, то его считали растворимым (CdO , PbO , BaO , CaO , Ag_2O), в противном случае оксид рассматривали как малорастворимый (CoO , NiO , ZnO) или нерастворимый (MgO , BeO , Al_2O_3). Оксид меди(II) оказался неустойчивым в хлоридных расплавах, его растворение сопровождалось восстановлением ионов Cu^{2+} до Cu^+ . Подобным образом ведут себя и хлориды некоторых других металлов в высших степенях окисления, например TlCl_3 , FeCl_3 , AuCl_3 . Добавление соответствующих хлоридов металлов к расплаву, содержащему другие оксиды, приводило к растворению последних в результате протекания реакций типа



Отмечено существенное различие в растворимости оксида «в порошке» или же приготовленного *in situ*, т.е. путем прибавления KOH к раствору соответствующего хлорида. Растворимость CaO и CdO , полученных последним способом, намного выше.

В работах^{93,94} насыщенные растворы различных оксидов были исследованы полярографическим методом. О степени взаимодействия оксида с расплавом судили по потенциалу, смещению полярограммы и изменению ее формы по сравнению с теоретически рассчитанными величинами. Установлено, что при электровосстановлении катиона стадия кислотно-основной диссоциации соответствующего оксида является лимитирующей. Константы устойчивости оксидов составили (в мол. %): $\text{CoO} - (9.9 \pm 1.9) \cdot 10^3$, $\text{NiO} - (6.8 \pm 0.8) \cdot 10^3$, $\text{PbO} - (3.4 \pm 1.3) \cdot 10^3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 - (8.7 \pm 3.5) \cdot 10^3$. Константа равновесия реакции образования плюмбат-иона из PbO равна $(2.0 \pm 1.6) \cdot 10^2$. Оксиды кадмия, меди и серебра полностью диссоциировали в условиях эксперимента, что согласуется с данными^{91,92}.

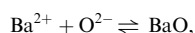
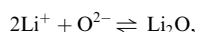
Оценка растворимости ряда оксидов была предпринята с целью выяснения возможности использования соответствующих металлоксидных электродов (второго рода) в качестве индикаторных кислородных электродов.⁹⁵ Растворимость оксидов при 500°C составила (в моль $\cdot \text{кг}^{-1}$): $\text{NiO} - 3.3 \cdot 10^{-4}$, $\text{BiOCl} - 6.8 \cdot 10^{-4}$, $\text{PdO} - 9.4 \cdot 10^{-3}$, $\text{PtO} - 3.32 \cdot 10^{-2}$, $\text{Cu}_2\text{O} - 3.8 \cdot 10^{-2}$.

3. Расплав KCl–NaCl (0.50 : 0.50)

Политермическое исследование растворимости CaO, SrO и BaO в интервале температур от $T_{пл}$ до 900°C было выполнено изотопным методом.⁹⁶ Наряду с расплавом KCl – NaCl в качестве растворителей применяли и чистые индивидуальные хлориды калия и натрия. Растворимость оксидов возрастала в ряду CaO < SrO < BaO. Произведения растворимости оксидов в расплавах KCl и KCl – NaCl оказались близкими и несколько меньшими, чем в расплаве NaCl. Сравнение экспериментальных данных с результатами термодинамических расчетов показало, что в растворе одновременно присутствуют как молекулярный оксид MO, так и ионы M^{2+} и O^{2-} , образующиеся при его диссоциации.

В аналогичном исследовании⁸⁷ растворимость оксидов в интервале температур 700–810°C определяли путем измерения концентрации катионов металла в затвердевшем образце расплава методом комплексонометрического титрования. Сравнение найденных произведений растворимости с теоретическими оценками позволило рассчитать коэффициенты активности оксид-ионов в исследуемых насыщенных растворах. Полученные величины вряд ли можно считать корректными, поскольку на них существенно влияют неполная диссоциация оксида в расплаве и отклонения от идеальности раствора, вызванные наличием двухзарядных катионов щелочноземельных металлов и O^{2-} . Вклад каждой из этих составляющих отдельно не оценивался.

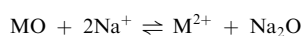
В работе⁹⁷ были исследованы кислотные свойства катионов Ca^{2+} , Li^{+} и Ba^{2+} при температуре 700°C и найдены константы кислотно-основных равновесий



составившие 353 и 81 мол. % соответственно. Из этих данных следует, что все изученные катионы обладают значительной кислотностью.

Кислотность катионов элементов основных подгрупп ослабевает с возрастанием порядкового номера элемента, тогда как в побочных подгруппах и переходных рядах такой закономерности не наблюдается.⁹ Внимательный анализ данных работы⁹ показывает, однако, что ослабление кислотных свойств происходит и в диаде Zn – Cd. Хотя проведенное исследование и можно отнести к разряду систематических, из него трудно извлечь какие-либо количественные данные для оценки растворимости оксидов, так как на главное кислотно-основное равновесие (14) в расплаве KCl – NaCl накладывается дополнительное равновесие (7), ибо все исследованные катионы добавляли в расплав в виде сульфатов, а количественную оценку влияния этого равновесия не проводили. Использование сульфатов, очевидно, должно приводить к образованию осадка и выделению SO_3 из растворов, содержащих наиболее кислотные катионы.

Кроме того, результаты работы⁹ прямо противоречат описанному в предыдущей главе явлению нивелирования основных свойств. Согласно потенциометрическим данным, содержание O^{2-} при равновесии в растворе $BaSO_4$ в 10 раз выше, чем в растворах K_2SO_4 и Na_2SO_4 той же концентрации. Несколько меньшие превышения наблюдаются в растворах, содержащих Cs^{+} (в 3.2 раза), Si^{2+} (в 2 раза) и Rb^{+} (в 1.2 раза). Из уравнения

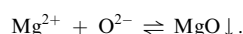


следует, что если катион металла в расплаве на основе солей натрия является более слабой кислотой, чем Na^{+} , равновесие должно смещаться вправо и основность O^{2-} будет ограничиваться основностью Na_2O в соответствующем расплаве. Поэтому небольшая добавка в расплав соединения с менее кислотными, чем Na^{+} , катионами, должна вызывать такой же эффект, как эквивалентная добавка соответствующей соли

натрия (ввиду того, что авторы исследовали растворы с концентрацией 0.01 моль·кг⁻¹, отношение $M^{n+}/Na^{+} = 0.0026/n$). Однако полученные в работе⁹ результаты противоречат этому выводу.

Растворимость ZnO, MgO, NiO и SrO исследовали методом потенциометрического титрования, переходя сначала от кислоты к основанию, а затем от основания к кислоте.⁹⁸ Из экспериментальных данных были рассчитаны характеристики, соответствующие произведению растворимости и константе диссоциации. К сожалению, в работе⁹⁸ не приведены средние значения рассчитанных параметров равновесий (усреднение было выполнено авторами⁹⁹). Оказалось, что расчетные значения K_{MO} и P_{MO} при прямом и обратном титровании существенно различаются. Это является лишним доводом в пользу необходимости применения единой техники исследований для поиска корреляций. В ряду MgO < NiO < ZnO < SrO растворимость увеличивается. В более поздней работе⁹ был найден несколько иной ряд катионов. Очевидно, следует отдать предпочтение результатам, полученным методом потенциометрического титрования.

Растворимость ряда оксидов в расплаве KCl – NaCl при 1000 K была изучена также в работах^{85, 99–101}. На кривой титрования Mg^{2+} наблюдались две ступени: первая соответствовала образованию Mg_2O^{2+} , вторая — MgO .⁹⁹ Хотя потенциометрические исследования растворимости MgO в этом и аналогичных хлоридных расплавах проводились неоднократно, подобного явления никто больше не отмечал. Обычно имеется только один скачок ЭДС, соответствующий реакции



Нельзя признать корректным и использование BaO для титрования катионов щелочноземельных металлов, поскольку в этом случае могут осаждаться не индивидуальные оксиды, а их твердые растворы с BaO, растворимость которых отличается от растворимости чистого оксида. Основным результатом цитированных работ является вывод о возрастании растворимости оксидов в ряду щелочноземельных металлов MgO < CaO < BaO (растворимость MgO измерена потенциометрическим методом, остальных двух оксидов — методом изотермического насыщения). Зависимость растворимости оксида циркония(IV) в расплаве KCl – NaCl от температуры имеет вид¹⁰²

$$N_{ZrO_2} = (-5.7 \pm 3.1) \cdot 10^{-6} + (7 \pm 3) \cdot 10^{-9} T.$$

Растворимость ZrO_2 при 700°C незначительна даже в кислой среде, поэтому использование мембранных электродов на основе стабилизированного ZrO_2 не должно приводить к значительному загрязнению исследуемого расплава соединениями циркония(IV).

В работах^{103, 104} была изучена растворимость 11 оксидов s- и 3d-металлов при 700°C (табл. 2). Установлено наличие корреляции между растворимостью оксидов и кристаллохимическим радиусом катионов r :

$$pP_{MO} = pP_{r \rightarrow \infty} + \frac{k}{r^2}. \quad (22)$$

В ряде случаев результаты, полученные разными авторами,^{98–101, 103, 104} хорошо согласуются между собой, что можно объяснить практически одинаковыми условиями эксперимента (метод определения растворимости, титрант, молярность катиона и т.д.). Однако обычно расхождения довольно значительны. Такой разброс данных до настоящего времени не находил объяснения и, естественно, невозможность систематизации полученных результатов не способствовала развитию исследований растворимости оксидов в расплавах галогенидов щелочных металлов.

Данные о растворимости можно разделить на две группы в зависимости от метода ее определения (рис. 2); внутри каждой группы величины растворимости одного оксида

Таблица 2. Величины pP_{MO} и pK_{MO} некоторых оксидов в расплавах галогенидов щелочных металлов (по шкале молярных долей).^{103, 104}

Оксид	KCl–NaCl (700°C)		CsCl–KCl–NaCl (600°C)		CsCl–KCl–NaCl (700°C)		CsBr–KBr (700°C)		CsI (700°C)
	pP	pK	pP	pK	pP	pK	pP	pK	pP
BaO	4.66		4.75		~ 4.5		5.16		4.98
SrO	5.44	2.30	5.81	2.71	5.54	2.14	6.82	2.45	6.28
CaO	6.72		7.73	3.71	6.86	2.99	9.93	3.76	7.50
MgO	11.62		12.68		11.68		12.76		
MnO	9.13		9.73		9.49		10.70		
CoO	10.24		10.92		10.50		11.33		
NiO	11.38		12.60		11.42		12.71		
Cu ₂ O	6.53		6.95	3.29	6.35	2.59			
ZnO	9.28		8.80		8.15		11.03		
CdO	7.35		7.54		7.09		9.35		8.00
PbO	7.47	4.47	8.21	5.08	7.04	4.03	8.52	5.81	7.80

имеют близкие значения. Довольно неожиданным результатом сопоставления имеющихся литературных данных является вывод о том, что растворимость оксидов, найденная методом изотермического насыщения, как правило, на несколько порядков ниже величин, рассчитанных на основании потенциометрических данных, хотя в первом случае определяется Σs_{MO} , а во втором — только $s_{M^{2+}}$.

Более высокая растворимость в расплавах оксидов, приготовленных *in situ*, впервые была отмечена в работах^{91, 92}, хотя какого-либо объяснения полученным результатам не было дано.

Растворимость любого вещества зависит от размеров его кристаллов, соприкасающихся с раствором. Для веществ, переходящих в раствор в виде молекул, зависимость выражается формулой Оствальда – Фрейндлиха:¹⁰⁵

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{S_1}{S_2} = \frac{2\sigma}{d} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right),$$

где S_1 и S_2 — растворимость кристаллов с радиусами r_1 и r_2 соответственно, M — молекулярная масса, d — плотность, σ — поверхностная энергия.

Для диссоциирующих веществ аналогичное уравнение имеет вид

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{2\sigma}{d} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right),$$

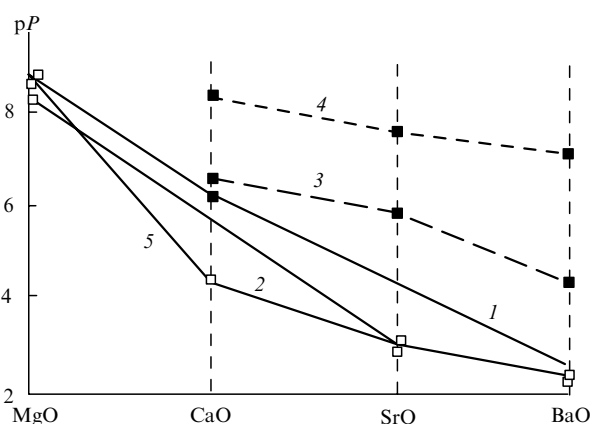


Рис. 2. Растворимость оксидов щелочноземельных металлов в расплаве KCl–NaCl, измеренная методами изотермического насыщения (светлые квадраты) и потенциометрического титрования (темные квадраты): 1 — по данным работ^{85, 99–101}, 2 — по данным работы⁹⁸, 3 — по данным работы⁹⁷, 4 — по данным работы⁸⁷, 5 — по данным работ^{104, 110} (при 700°C).

где P_1 и P_2 — соответствующие произведения растворимости.

Из приведенных уравнений, в частности, следует, что увеличение размеров кристаллов приводит к уменьшению растворимости. Поэтому из концентрированных растворов должны осаждаться частицы большего размера, чем из разбавленных растворов. Увеличение размера кристаллов в концентрированном растворе катиона можно объяснить старением оксида — рекристаллизацией, которая протекает быстрее при повышении концентрации реагентов.

В условиях осадительного титрования образуется мелко-дисперсный оксид металла, который начинает «стареть» вследствие протекающей рекристаллизации, т. е. укрупнения кристаллов и уменьшения поверхностной энергии σS , что приводит к уменьшению растворимости (произведения растворимости). Рекристаллизации способствует длительная выдержка при высокой температуре и высокая концентрация соответствующих ионов в растворе. Первый случай реализуется, в частности, при проведении исследований методом изотермического насыщения, когда оксид предварительно прокалывают или спекают, а полученные таблетки выдерживают в расплаве в течение нескольких часов. Во втором случае, очевидно, ускоряется перенос вещества от мелких кристаллов к более крупным.

Отметим, что величины растворимости оксидов, приведенные в работе⁹⁸, несколько выше полученных нами. По-видимому, это объясняется тем, что исследование⁹⁸ проводили в более разбавленных растворах (0.01 моль · кг^{−1}), где старение происходит несколько медленнее. Существенным недостатком разбавленных растворов является очень сильное изменение концентрации катиона в процессе исследования и, следовательно, худшая воспроизводимость данных. Примером может служить измерение растворимости NiO в расплаве KCl – NaCl. Титрование раствора с концентрацией 0.01 моль · кг^{−1} дает величину $pP_{NiO} = 7.95 \pm 0.20$ (в работе⁹⁸ получено значение 8.32), тогда как при концентрации 0.05 моль · кг^{−1} $pP_{NiO} = 9.03 \pm 0.06$. Однако и в этом случае величины pP различаются на порядок. Результаты, приводимые в работах^{98, 101, 103, 104} для оксидов магния и бария, были получены титрованием растворов с концентрацией 0.05 моль · кг^{−1}, и они очень хорошо согласуются с нашими данными. Вблизи точки эквивалентности величины pP_{MO} часто испытывают небольшое изменение в сторону уменьшения. Это, по-видимому, также обусловлено различием размеров осаждаемых из расплава кристаллов.

4. Растворимость оксидов в других расплавах галогенидов щелочных металлов

В работах^{106–111} изучена растворимость оксидов s^2 - и $3d$ -металлов в расплаве CsCl – KCl – NaCl (0.455 : 0.245 : 0.30, эвтектика) при 600 и 700°C (см. табл. 2). Предложен и обо-

снован метод разграничения областей существования ненасыщенного и насыщенного растворов оксидов, обеспечивающий корректность рассчитанных констант диссоциации и произведений растворимости оксидов соответственно. Растворимость оксидов в безлитиевых хлоридных расплавах при одной и той же температуре одинакова (в мольных долях), ее изменение с температурой находится в согласии с уравнением Шредера.

Растворимость оксидов в расплаве $2\text{CsBr} \cdot \text{KBr}$ при 700°C ниже, чем в аналогичной системе с ионами Cl^- (см. ^{112–114}). Так, умеренно растворимый в хлоридных расплавах SrO в бромидном расплаве становится малорастворимым, а малорастворимые оксиды кальция и кадмия делаются практически нерастворимыми. Круг оксидов, растворимость которых может быть исследована в расплаве CsI ,¹¹⁵ еще уже, чем при использовании систем с другими галогенид-ионами (см. табл. 2). Результаты проведенных исследований показывают, что иодидный расплав по растворимости в нем оксидов занимает промежуточное положение между хлоридными и бромидными расплавами.

Линейная зависимость pP от r^{-2} выполняется для всех исследованных расплавов галогенидов щелочных металлов.^{106–115} Это позволяет использовать указанные зависимости (табл. 3) для оценки произведений растворимости оксидов по радиусу катиона. Кроме того, на основании результатов, приведенных в работах ^{110,111}, можно рассчитать растворимость оксидов и при других температурах по уравнению Шредера. При замене одного галогенид-аниона расплава на другой изменяется степень ассоциации ионов расплава, что оказывает определяющее влияние на растворимость оксидов.

Изучение растворимости ZrO_2 в расплаве метафосфата калия и в смесях $\text{KCl} - \text{KPO}_3$ при 800°C показало, что растворимость оксида циркония в чистом KPO_3 достигает 1.34 мас.%, а в эквимольной смеси $\text{KCl} - \text{KPO}_3$ — 3.25 мас.%.¹¹⁶ Причиной увеличения растворимости ZrO_2 при снижении концентрации KPO_3 является, по мнению авторов, деполимеризация последнего и усиление кислотных свойств расплава. При концентрации KCl выше 60 мол.% растворимость ZrO_2 резко падает, по-видимому, из-за снижения кислотности расплава, поскольку усиление диссоциации метафосфата в этих условиях уже не компенсирует уменьшения концентрации кислоты.

Растворимость оксидов никеля и тория(IV) в расплаве $\text{KF} - \text{LiF}$ при 550°C исследовали потенциометрическим методом с использованием мембранного кислородного электрода.^{117,118} Произведение растворимости NiO равно $1.3 \cdot 10^{-6}$, что значительно выше, чем в хлоридных расплавах. По-видимому, растворимость NiO увеличивается в результате образования прочных фторидных комплексов Ni^{2+} .

Произведения растворимости (в мольных долях) Co_3O_4 , NiO и Y_2O_3 при 1100 K в расплаве NaCl равны $(0.99 \div 3.3) \cdot 10^{-11}$, $(1.9 \div 4.9) \cdot 10^{-12}$ и $(1.4 \div 2.2) \cdot 10^{-36}$, а в расплаве Na_2SO_4 — $(0.8 \div 2.2) \cdot 10^{-10}$, $(1.6 \div 8) \cdot 10^{-11}$ и $(4.5 \div 6.4) \cdot 10^{-31}$ соответственно.^{119,120} Избыток титранта приводит к образованию в расплаве анионных оксокомплексов NiO_2^- , CoO_2^- , YO_2^- .

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (22) для расплавов галогенидов щелочных металлов (доверительная вероятность — 95%).

Расплав	$T, ^\circ\text{C}$	$pP_{r \rightarrow \infty}$	k
$\text{KCl} - \text{NaCl}$	700	1.8 ± 0.9	0.053 ± 0.01
$\text{CsCl} - \text{KCl} - \text{NaCl}$	600	1.7 ± 2.0	0.057 ± 0.01
$\text{CsCl} - \text{KCl} - \text{NaCl}$	700	1.7 ± 0.3	0.054 ± 0.02
$\text{CsBr} - \text{KBr}$	700	3.2 ± 1.8	0.053 ± 0.01
CsI	700	2.65 ± 0.58	0.052 ± 0.01

Произведения растворимости оксида цинка и K_2ZnO_2 в расплаве хлорида калия при 800°C составляют $2.3 \cdot 10^{-8}$ и $3.2 \cdot 10^{-12}$ соответственно.¹²¹

Ряд работ посвящен исследованиям оксокислотности в расплавах хлоридов щелочных металлов с добавкой катионов, обладающих высокой кислотностью: $\text{MgO} - \text{BaCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$,¹²² $\text{CaO} - \text{CaCl}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl}$,¹²³ $\text{CeCl}_3 - \text{KCl} - \text{NaCl}$,¹²⁴ $\text{ZnO} - \text{NaCl} - \text{ZnCl}_2$.^{125,126} Катионы-кислоты существенно влияют на кислотно-основные процессы в ионных расплавах благодаря связыванию оксид-ионов. Это приводит к повышению растворимости оксидов в таких расплавах (см., например, ^{122,123}).

IV. Реакции расплавов с газообразными реагентами кислотного и основного характера

Газы, присутствующие в атмосфере над расплавом, могут вступать в реакцию как с его основными компонентами, так и с примесями. В реакциях первого типа, к которым, в частности, относится гидролиз, газ (H_2O) выступает в роли основания Лукаса — Флуда, поставляя в расплав ионы O^{2-} . В реакциях второго типа (очистка расплавов галогенирующими агентами, диссоциация оснований) газообразный реагент является кислотой.

1. Высокотемпературный гидролиз расплавов

Реакции этого типа исследованы в основном на примере индивидуальных галогенидов щелочных металлов и их смесей. Гидролиз твердого и расплавленного хлорида натрия в интервале температур $600 - 950^\circ\text{C}$ был изучен «динамическим методом»,¹²⁷ который состоит в пропускании азота, содержащего водяной пар, через слой твердого или расплавленного хлорида натрия:



Выделяющийся HCl определяли титриметрическим методом.

Скорость выделения HCl можно описать следующим уравнением

$$\frac{dn}{d\tau} = \frac{v p_{\text{HCl}}}{p}, \quad (24)$$

где p — общее давление, p_{HCl} — «равновесное» парциальное давление HCl , v — скорость подачи влажного газа.

Константа равновесия реакции (23) равна

$$K = \frac{\gamma n p_{\text{HCl}}}{N p_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (25)$$

где γ — коэффициент активности NaOH в NaCl . Интегрирование уравнения (24) с учетом (25) приводит к выражению

$$n = \left[\frac{2v N p_{\text{H}_2\text{O}} K}{p \gamma} \right]^{1/2} \tau^{1/2},$$

которое является линейным в координатах $n - \tau^{1/2}$. Очевидно, что такая зависимость должна проходить через начало координат ($\tau = 0, n = 0$). Однако оказалось, что взаимодействие (23) осложнено диффузией NaOH в NaCl , поэтому авторы работы ¹²⁷ усовершенствовали модель, введя в нее поправку λ , которая, по существу, является временем, необходимым для сведения к минимуму диффузионных ограничений:

$$n = \left[\frac{2v N p_{\text{H}_2\text{O}} K}{p \gamma} \right]^{1/2} \left\{ \tau + \lambda \left[\exp\left(-\frac{\tau}{\lambda}\right) - 1 \right] \right\}^{1/2}.$$

Гидролиз хлорида натрия протекал в незначительной степени, хотя из-за растворения NaOH в NaCl скорость выделения HCl в результате гидролиза превышала ожидаемую величину.

Очевидным недостатком данного метода является использование в нем предположения о равенстве парциального давления HCl в газовой смеси равновесному. Судя по методике эксперимента, на самом деле оно должно быть значительно меньше, поскольку протекает гидролиз NaCl, хотя и с небольшой скоростью.

Такая же методика была использована для исследования процессов высокотемпературного гидролиза и окисления иодида натрия.^{128, 129} Согласно сделанной оценке тепловые эффекты реакций



составляют 32.8 ± 2 и 13.9 ± 1 для твердого и 30.6 ± 2 и 9.3 ± 2 кДж·моль⁻¹ для расплавленного иодида натрия соответственно. Отсюда следует, что последний более склонен к окислению, чем к гидролизу. Пероксид натрия, в отличие от NaOH, в кристаллическом иодиде натрия практически нерастворим. Сделанные выводы нельзя принять безоговорочно, поскольку они основаны на значениях ΔH , а не ΔG для указанных выше реакций.

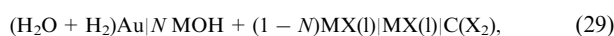
Простая, но не вызывающая сомнений методика была использована для исследования высокотемпературного гидролиза в расплаве KCl – LiCl.¹⁰¹ В расплав подавали смесь HCl и H₂O, которую получали пропусканием инертного газа через водные растворы HCl определенной концентрации. Измерения равновесной концентрации O²⁻, проведенные потенциометрическим методом, позволили рассчитать константы равновесия процесса



($pK = 55.3 \cdot 10^3 T^{-1} - 40.2$). При 1000 К $pK \approx 15.1$ и, следовательно, равновесие (28) смещено влево.

Аналогичную методику применяли при исследовании гидролиза расплава KCl – LiCl при 500°C ($pK = 9.77 \pm 0.4$).¹³⁰ Гидролиз хлоридного расплава термодинамически невыгоден и полностью подавляется в присутствии оснований (при концентрации $\sim 10^{-3}$ моль·кг⁻¹).

Для изучения гидролиза расплавов индивидуальных галогенидов щелочных металлов (за исключением солей лития) использовали цепи



где символами М и Х обозначены щелочной металл и галоген соответственно.¹³¹

Электродвижущая сила цепи (29) связана с концентрациями реагирующих веществ соотношением

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{X}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} a_{\text{MOH}},$$

где P_{H_2} и P_{X_2} — парциальные давления над расплавом водорода и галогена соответственно.

Логарифмы констант равновесия

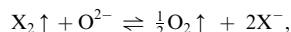
$$\ln K = \frac{F}{RT} E - \frac{\Delta G_{\text{HX}}^0}{RT} + \ln \frac{P_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{X}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} a_{\text{MOH}}$$

имеют отрицательные значения, что свидетельствует о термодинамической невыгодности гидролиза расплавов галогенидов щелочных металлов. Склонность к гидролизу расплавов индивидуальных галогенидов щелочных металлов уменьшается с увеличением радиусов как катиона, так и аниона. По данным¹³¹ растворы гидроксидов щелочных

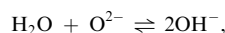
металлов в соответствующих индивидуальных хлоридах близки к идеальным.

2. Очистка галогенидов щелочных металлов от кислородсодержащих примесей

Исследования процессов очистки расплавов от кислородсодержащих примесей, как правило, носят прикладной характер и проводятся в расплавах, имеющих промышленное применение. Для удаления примесей используют различные галогенирующие агенты, чаще всего галогеноводороды или собственно галогены:^{132–138}



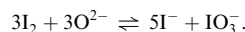
где Х — галоген. Однако образующаяся в реакции (30) вода проявляет свойства кислоты Льюиса – Флуда,



и это замедляет процесс очистки. Прекращение действия HX может привести к частичному гидролизу, поскольку реакции типа (30), как видно из предыдущего раздела, обратимы. Смещению процесса (30) влево способствует также и термическая нестабильность HBr и HI.

Эффективность очистки галогеноводородами расплавов на основе солей лития значительно ниже. Вода растворяется в расплаве KCl – LiCl в заметных количествах и прочно удерживается при температурах до 400°C.¹³⁹ При пропускании сухого HCl в течение 1 ч полного удаления H₂O не происходит.

Эффективность очистки галогенами зависит от их окислительно-восстановительных потенциалов и убывает в направлении от хлора к йоду, который к тому же может диспропорционировать:



Образующиеся иодат-ионы устойчивы в расплавах и, таким образом, удаления кислородсодержащих примесей из иодидного расплава фактически не происходит.

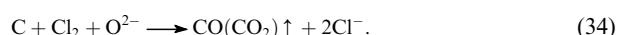
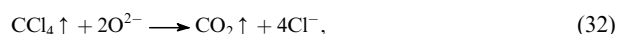
Действие галогенидов аммония NH₄X связано с образованием соответствующего галогеноводорода в результате термической диссоциации:^{140–142}



Однако добавки NH₄X рекомендуется использовать только для сушки и прокаливании исходных компонентов, применение его для промышленной очистки расплавленных солей нецелесообразно, поскольку намного легче обеспечить непрерывную подачу в очищаемый расплав соответствующего галогеноводорода. Галогениды аммония являются очень удобным средством для удаления кислородсодержащих примесей из расплавов перед проведением исследований: добавление этих кристаллических солей снижает равновесную концентрацию оксид-ионов до 10^{-5} – 10^{-6} моль·кг⁻¹ (см.¹⁰⁹).

Считается, что наиболее удобным способом очистки расплавов галогенидов щелочных металлов от кислородсодержащих примесей является карбогалогенирование.^{143–150}

Эффективность действия CCl₄, COCl₂, Cl₂ и смеси C + Cl₂ (С — ацетиленовая сажа) объясняется протеканием реакций¹⁴³



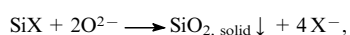
Термодинамический анализ процессов (32)–(34) показал, что эффективность очистки во всех случаях примерно одинакова,¹⁴⁴ однако реакция (32) имеет то преимущество, что в

ней не используются такие высокотоксичные реагенты как хлор и фосген. Поэтому практически во всех последующих работах, связанных с карбохлорированием расплавов, применяли CCl_4 .^{145–149}

Для очистки бромидных и иодидных расплавов от кислородсодержащих примесей предложено использовать CHBr_3 , CBr_4 ,¹⁵⁰ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и CH_3I .¹⁴² Существенным преимуществом карбогалогенирования является то обстоятельство, что этот процесс приводит к значительному уменьшению концентрации катионов переходных металлов в очищаемых расплавах. Однако при очистке расплавов галогензамещенными соединениями с низким содержанием галогена в расплаве накапливается углерод (сажа), который при выращивании монокристаллов вытесняется фронтом кристаллизации.¹⁴³ Наличие взвеси углерода в расплавах галогенидов щелочных металлов не всегда желательно, поэтому данный метод не может быть признан универсальным.

Карбогалогенирование расплава приводит к образованию CO_2 , который, вступая в реакцию с оксид-ионами, снижает равновесную концентрацию O^{2-} и вызывает накопление достаточно устойчивых карбонат-ионов CO_3^{2-} . Последние являются основной формой существования кислородсодержащих примесей в расплавах, очищенных таким способом.

Использование галогенпроизводных кремния для очистки иодидных расплавов¹⁵¹ основано на реакции



продуктом которой является диоксид кремния, отделяющийся от расплава вследствие различий в плотности. Термодинамический анализ показал,¹⁵² что эффективность очистки иодидных расплавов убывает в ряду $\text{SiI}_4 > \text{HI} > \text{I}_2$.

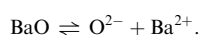
Использование галогенидов кремния для очистки расплавов, применяемых при выращивании монокристаллов, не приводит к появлению дополнительных примесей, поскольку эти процессы проводят в кварцевых (т. е. уже содержащих кремний) контейнерах.

Хотя описанные методы очистки в большинстве случаев достаточно эффективны, однако в расплавах всегда остаются какие-то характерные для каждого метода кислородсодержащие и катионные примеси. Поэтому способ очистки следует выбирать, исходя из целей последующего применения расплава.

3. Диссоциация оснований Лукса – Флуда

Проблемы диссоциации доноров оксид-ионов (оснований Лукса – Флуда) в ионных расплавах имеют важное значение как для экспериментальных исследований оксокислотности, так и для технологических целей.

Особое внимание исследователи уделяли сильным основаниям: гидроксид-, карбонат-, пероксид-ионам и оксиду бария. Диссоциация двух последних оснований происходит в соответствии с уравнениями



Диссоциация оксида бария (см. гл. III) приводит к накоплению в расплаве «чужеродных ионов» Ba^{2+} . К тому же BaO обладает ограниченной растворимостью в ионных расплавах. Это накладывает ряд ограничений на практическое использование данного основания. Его не следует применять

– для исследования растворимости оксидов щелочноземельных металлов, с которыми BaO образует твердые растворы;

– для исследования кислотно-основных равновесий в растворах анионов, с которыми Ba^{2+} образует нерастворимые соединения ($\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaCrO_4 и т. д.);

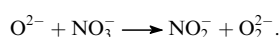
– для исследования бромидных и иодидных расплавов, в которых происходит неполная диссоциация.

Что касается остальных трех упомянутых выше оснований, то их поведение в ионных расплавах требует отдельного рассмотрения.

Дело в том, что гидроксиды щелочных металлов перегоняются без разложения при температурах выше 1300°C , а карбонаты натрия и калия плавятся без разложения при 854 и 890°C соответственно, причем давление CO_2 над их расплавами невелико даже при 1000°C . Термическая диссоциация пероксида натрия начинается при 460°C , а K_2O_2 плавится без разложения при 490°C .⁵¹ Таким образом, эти основания должны быть достаточно устойчивыми в условиях большинства исследований ($200 - 800^\circ\text{C}$).

В то же время их растворение в расплавах при отсутствии сопряженных кислот-газов (H_2O , CO_2 , O_2) в инертной атмосфере по правилу Ле-Шателье должно приводить к полной диссоциации с образованием O^{2-} , который связывается катионами расплава. Степень разложения оснований определяется концентрацией и кислотностью катионов, ассоциацией ионов расплава, температурой, растворимостью в расплаве сопряженной кислоты-газа и ее содержанием в виде примесей в инертной атмосфере. Из-за многообразия и сложности этих факторов оценка силы оснований по результатам термодинамических расчетов часто бывает неверна. Поэтому вклад экспериментальных исследований в решение данной проблемы трудно переоценить.

Потенциометрические исследования диссоциации O_2^{2-} в нитратных расплавах показали,^{153–156} что при температурах $200 - 350^\circ\text{C}$ главной формой существования кислородных ионов в основных средах является O_2^{2-} , поскольку оксид-ионы окисляются в соответствии с реакцией



Разумеется, использование в потенциометрических исследованиях газового кислородного электрода приводит к появлению в атмосфере над расплавом газообразного кислорода, который также окисляет ионы O^{2-} . Уменьшение основности расплавов как за счет усиления кислотных свойств катионов, составляющих расплав,¹⁵⁶ так и за счет снижения концентрации кислородных ионов,^{157, 158} понижает стабильность O_2^{2-} . В этих условиях основной формой кислородных анионов в расплаве становится O^{2-} .

Исследования стабильности ионов O_2^{2-} в более высокотемпературных хлоридных и сульфатных расплавах^{69, 117, 118, 159} показывают, что пероксид-ионы могут образовываться в заметных количествах только в присутствии газообразного кислорода, а в инертной атмосфере они полностью разлагаются до O^{2-} . Константы равновесия (35) при 1100 K в расплавах NaCl и Na_2SO_4 равны $0.05 \div 0.07$ и $0.03 \div 0.05$ соответственно.

Поведение карбонат-ионов в нитратных расплавах было изучено в работах^{160, 161}. Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что диссоциация CO_3^{2-} в этих расплавах протекает полностью, а образующиеся оксид-ионы стабилизируются благодаря образованию пиронитрата. Напротив, в работе¹⁶² на основании потенциометрических исследований было показано, что карбонат-ионы в расплавленных нитратах диссоциируют не полностью. Для установления истины был проведен титриметрический анализ охлажденных образцов растворов карбоната в нитратных расплавах¹⁶³ с использованием стандартных методик.¹⁶⁴ Оказалось, что расход кислоты на каждой из двух ступеней титрования одинаков и, следовательно, карбонат-ионы полностью стабильны в нитратных расплавах.

Температурная зависимость константы диссоциации карбонат-иона в расплаве $\text{KCl} - \text{NaCl}$ выражается следующим уравнением:¹⁶⁵

$$pK_{\text{CO}_3^{2-}} = 1.32 \cdot 10^4 T^{-1} - 8.4.$$

При 1000 К $pK = 4.8$. По мнению авторов работы¹⁶⁵, карбонат-ион может быть использован в качестве эталонного основания при температурах выше 1000 К, поскольку он должен полностью диссоциировать при низких парциальных давлениях CO_2 .

Описано использование карбоната натрия в качестве сильного основания для определения произведения растворимости CaO и MgO в расплаве эвтектической смеси $\text{BaCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ при 600°C.¹²² Исследование проводилось в предположении о полной диссоциации используемого основания без экспериментальной проверки этого допущения. Поэтому корректность полученных результатов сомнительна.

Потенциометрическое исследование диссоциации карбонат-иона в расплаве $\text{KCl} - \text{NaCl}$ при 700°C показало,⁶⁶ что карбонат диссоциирует не полностью даже при отсутствии CO_2 в атмосфере над расплавом. «Формальная» константа устойчивости CO_3^{2-} , под которой понимали отношение $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{O}^{2-}]$, была равна 2.5 ± 0.5 (концентрации выражены в мол. %). Предполагалось, что парциальное давление CO_2 над расплавом остается постоянным. Было найдено, что даже при концентрациях порядка 10^{-3} моль $\cdot$ кг⁻¹ степень диссоциации CO_3^{2-} в расплавах $\text{KCl} - \text{LiCl}$ при 500°C и $\text{KCl} - \text{NaCl}$ при 700°C не превышает 70%.¹³⁰ Таким образом, сделанное в работе¹⁶⁵ предположение о полной диссоциации карбонат-иона при температурах ~ 1000 К не подтверждается.

Работ по количественному исследованию диссоциации OH^- в расплавах известно немного. Потенциометрическим методом установлено,^{166,167} что константа равновесия (9) в расплаве $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ при 500 К составляет 10^{-18} . Это свидетельствует о стабильности ионов OH^- . Данных об устойчивости гидроксида в сухой атмосфере в цитированных работах нет.

В расплаве $\text{KCl} - \text{LiCl}$ при 400°C гидроксид-ионы полностью не разлагаются.¹⁶⁸ Возможно, это связано с тем, что указанный расплав довольно прочно удерживает воду.¹³⁹ Повышение температуры до 500°C согласно полярографическим^{91,92} и потенциометрическим¹³⁰ данным приводит к полному разложению гидроксида.

Для исследования равновесия (9) в расплавы $\text{KCl} - \text{NaCl}$ вводили добавку донора O^{2-} , после чего измеряли равновесные значения ЭДС при давлениях водяного пара от 1 до 8 мм рт.ст.^{101,169} Расчет константы равновесия (9), проведенный на основе полученных величин ЭДС, показал, что в интервале 737–817°C зависимость pK от температуры выражается уравнением

$$pK = 8.15 \cdot 10^3 T^{-1} - 6.75.$$

В работах^{130,170} показано, что в расплавах галогенидов щелочных металлов процесс диссоциации гидроксид-ионов не соответствует уравнению (9) и разложение OH^- протекает по схеме



Величины pK для реакции (36) в расплавах $\text{KCl} - \text{LiCl}$ при 500°C и $\text{KCl} - \text{NaCl}$ при 700°C равны 2.76 ± 0.15 и 2.22 ± 0.06 соответственно. При отсутствии водяного пара в атмосфере над расплавом равновесие (36) в обеих системах полностью сдвигается вправо. Основной формой существования гидроксид-ионов в расплавах являются димеры, а ионы OH^- могут присутствовать лишь в следовых количествах и заметного влияния на исследуемые равновесия не оказывают. Возможной причиной формирования димеров $(\text{OH})_2^{2-}$ в расплавах является образование водородной связи. На существование таких связей в расплаве NaCl , содержащем OH^- , указывают авторы работ^{102,171}.

Таким образом, из рассмотренных оснований только Na_2O_2 и NaOH подвергаются полной диссоциации при температурах выше 500°C и могут быть рекомендованы для

исследований. Применение BaO и CO_3^{2-} менее целесообразно, поскольку они обладают ограниченной растворимостью и не полностью диссоциируют даже в высокотемпературных расплавах.

V. Заключение

Проведенный анализ литературных данных позволил выявить ряд причин, которые препятствуют развитию исследований оксокислотности в ионных расплавах. Очевидно, что бытующее мнение о принципиальном различии свойств ионных и молекулярных жидкостей препятствует применению подходов и правил, разработанных для молекулярных растворителей, к исследованию и обработке данных по оксокислотности в ионных расплавах. Такое положение дел привело к обособлению исследований оксокислотности в расплавах от изучения кислотно-основных равновесий в других средах. Результатом этого стал не только невысокий научный уровень проводимых работ (например, в нитратных расплавах), но и отсутствие какого-либо качественного развития рассматриваемого направления. В итоге практически полностью прекратились исследования гомогенных равновесий и резко снизилась интенсивность накопления данных о растворимости оксидов.

Результаты изучения кислотно-основных реакций в нитратных расплавах требуют существенной ревизии. Необходимо изменить сам подход к дальнейшим исследованиям оксокислотности: кислотно-основные произведения растворимости следует определять в кислородсодержащих расплавах, а константы кислотно-основных равновесий — в бескислородных расплавах, предварительно убедившись, что предполагаемая схема кислотно-основного процесса соответствует реальности.

Отсутствие объяснения разброса данных по растворимости оксидов до настоящего времени оставалось основной причиной, сдерживающей развитие этого направления. Теперь такое объяснение дано на основании уравнения Оствальда–Фрейндлиха. Для установления общих закономерностей растворимости оксидов в ионных расплавах предлагается использовать единую технику измерений (одни и те же электроды, одинаковые начальные концентрации реагирующих веществ). Однако к получаемым величинам растворимости все же следует относиться с определенной осторожностью, поскольку довольно значительное влияние на них может оказывать способ получения исходного оксида (см. рис. 2). Начали развиваться исследования взаимодействия расплавов с газообразными реагентами, что можно объяснить большим прикладным значением получаемых результатов.

В целом изучение кислотно-основных взаимодействий в расплавах далеко от завершения. После наблюдавшегося в 60–70-х годах бума в развитии этого направления, который не принес однако существенных результатов, наступил момент перехода к серьезным систематическим исследованиям.

Литература

1. H.Lux. *Z. Elektrochem.*, **45**, 303 (1939)
2. H.Flood, T.Förlund. *Acta Chem. Scand.*, **1**, 592 (1947)
3. H.Flood, T.Förlund, *Acta Chem. Scand.*, 781 (1947)
4. H.Flood, T.Förlund, B.Roald. *Acta Chem. Scand.*, 790 (1947)
5. В.Л.Чергинцев. *Препринт ВНИИ монокристаллов*. (Харьков), (6), (1989)
6. Ю.Ф.Рыбкин, А.С.Середенко. *Укр. хим. журн.*, **36**, 133 (1970)
7. Ю.Ф.Рыбкин, А.С.Середенко. *Укр. хим. журн.*, **40**, 137 (1974)
8. Ю.Ф.Рыбкин, В.В.Банник. В кн. *Монокристаллы и техника. Вып. 2(9)*. ВНИИ монокристаллов, Харьков, 1973. С.153
9. Н.Н.Овсянникова, Ф.Ф.Рыбкин. *Укр. хим. журн.*, **42**, 151 (1976)

10. Дж.Хьюи. *Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность*. Химия, Москва, 1987
11. M.Dratovsky, D.Havlichek. *Electrochim. Acta*, **28**, 1761 (1983)
12. A.M.Shams El Din, A.A.El Hosary. *J. Electroanal. Chem.*, **9**, 349 (1965)
13. B.J.Brough, D.H.Kerridge, M.Mosley. *J. Chem. Soc. (A)*, 1556 (1966)
14. J.A.Duffy, M.D.Ingram, I.D.Sommerville. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **74**, 1410 (1978)
15. T.Maekawa, T.Yokokawa. *Nippon Kagaku*, (6), 900 (1982)
16. A.Kato, R.Nishibashi, M.Nagano, I.Mochida. *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 183 (1972)
17. N.Iwamoto. *Youen*, **21** (3), 287 (1978)
18. F.R.Duke, S.Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5061 (1958)
19. F.R.Duke, S.Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6378 (1959)
20. J.M.Shlegel. *J. Phys. Chem.*, **69**, 3638 (1965)
21. J.M.Shlegel. *J. Phys. Chem.*, **71**, 1520 (1967)
22. F.R.Duke, J.M.Shlegel. *J. Phys. Chem.*, **67**, 2487 (1963)
23. I.Slama. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **28**, 985 (1963)
24. I.Slama. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **28**, 1069 (1963)
25. A.M.Shams El Din, A.A.El Hosary. *J. Electroanal. Chem.*, **8**, 312 (1964)
26. A.M.Shams El Din, A.A.A.Gerges. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1537 (1963)
27. A.M.Shams El Din, A.A.A.Gerges. *Electrochim. Acta*, **9**, 123 (1964)
28. A.M.Shams El Din, A.A.El Hosary. *J. Electroanal. Chem.*, **7**, 464 (1964)
29. A.M.Shams El Din, A.A.El Hosary. *J. Electroanal. Chem.*, **17**, 238 (1968)
30. A.M.Shams El Din, A.A.El Hosary, A.A.A.Gerges. *J. Electroanal. Chem.*, **6**, 131 (1963)
31. A.M.Shams El Din. *Electrochim. Acta*, **7**, 285 (1962)
32. A.M.Shams El Din, A.A.A.Gerges. *J. Electroanal. Chem.*, **4**, 309 (1962)
33. A.M.Shams El Din, A.A.El Hosary. *J. Electroanal. Chem.*, **16**, 551 (1968)
34. A.M.Shams El Din, A.A.El Hosary, H.D.Taki El Din. *Electrochim. Acta*, **13**, 407 (1968)
35. A.A.El Hosary, M.E.Ibrahim, A.M.Shams El Din. *Electrochim. Acta*, **24**, 645 (1979)
36. A.M.Shams El Din, A.A.El Hosary. *Electrochim. Acta*, **13**, 135 (1968)
37. A.M.Shams El Din, A.A.El Hosary. *Electrochim. Acta*, **12**, 1665 (1967)
38. J.D.Burke, D.H.Kerridge. *Electrochim. Acta*, **19**, 251 (1974)
39. A.M.Shams El Din, A.A.A.Gerges. In *Proceedings of the 1st Australian Conference on Electrochemistry*. Pergamon Press, Oxford, 1964. P.562
40. A.M.Shams El Din, A.A.A.Gerges. *Electrochim. Acta*, **9**, 613 (1964)
41. N.Coumert, M.Porthault, J.-C.Merlin. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **33**, 910 (1965)
42. N.Coumert, M.Porthault, J.-C.Merlin. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **35**, 332 (1967)
43. M.Hassanein, N.S.Youssef. *Indian J. Chem. A, Inorg. Phys. Theor. Anal.*, **21**, 72 (1982)
44. C.Liteanu, E.Cordos, L.Margineanu. *Rev. Roum. Chim.*, **15**, 583 (1970)
45. J.M.Schlegel. *J. Chem. Educ.*, **43**, 362 (1966)
46. Y.Hoshino, T.Utsunomiya, O.Abe. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 135 (1981)
47. A.Baraka, A.Abdel-Razik, A.J.Abdel-Rohman. *Surf. Technol.*, **25**, 31 (1985)
48. A.Baraka, A.J.Abdel-Rohman, E.A.El-Taher. *Mater. Chem. Phys.*, **9**, 447 (1983)
49. A.Baraka, A.J.Abdel-Rohman, E.A.El-Taher. *Mater. Chem. Phys.*, **9**, 583 (1983)
50. *Свойства неорганических соединений. Справочник*. (Под ред. А.И.Ефимова и др.). Химия, Ленинград, 1983
51. И.Т.Гороновский, Ю.П.Назаренко, Е.Ф.Некряч. *Краткий справочник по химии*, Наукова думка, Киев, 1987
52. G.J.Janz. *Molten Salts Handbook*. Academic Press, New York, 1967
53. Y.Kaneko, H.Kojima. In *Proceedings of the first International Symposium on Molten Salts Chemical Technology*. 1983. P.441
54. Y.Kaneko, H.Kojima. *Youen*, **28**, 109 (1985)
55. A.Rahmel. *J. Electroanal. Chem.*, **61**, 333 (1975)
56. H.Flood, W.Knapp. *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 61 (1963)
57. T.Förland, M.Tashiro. *Glass Ind.*, **37**, 381 (1956)
58. T.Förland. *Glastekn. Tidskr.*, **17**, 35 (1962)
59. В.И.Миненко, С.М.Петров, Н.С.Иванова. *Изв. вузов. Чер. металлургия*, (7), 10 (1960)
60. Пат. 4313799 США; *Chem. Abstr.*, **96**, 115179g (1982)
61. H.Itoh, T.Yokokawa. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **25**, 879 (1984)
62. Т.Т.Боброва, В.В.Моисеев, Т.В.Пермякова, Г.Е.Шешукова. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **9**, 1416 (1973)
63. R.Didtschenko, E.G.Rochow. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3291 (1954)
64. В.И.Шаповал, О.Г.Циклаури. В кн. *Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и твердых электролитов*. Т.2. Свердловск, 1973. С.32
65. В.И.Шаповал, А.Ш.Авалиани, О.Г.Циклаури. *Сообщ. АН ГССР*, **72**, 585 (1973)
66. Ю.К.Делимарский, В.И.Шаповал, О.Г.Циклаури, В.А.Василенко. *Укр. хим. журн.*, **40**, 8 (1974)
67. В.И.Шаповал, А.Ш.Авалиани, Н.А.Гасвиани. *Сообщ. АН ГССР*, **72**, 105 (1973)
68. В.И.Шаповал, В.Ф.Грищенко, Л.И.Зарубицкая. *Укр. хим. журн.*, **39**, 867 (1973)
69. В.И.Шаповал, В.Ф.Грищенко, Л.И.Зарубицкая. *Укр. хим. журн.*, **38**, 1088 (1972)
70. В.И.Шаповал, Ю.К.Делимарский, В.Ф.Грищенко. В кн. *Ионные расплавы. Вып. 1*. Наукова думка, Киев, 1974. С.222
71. О.Г.Циклаури, Н.А.Гасвиани. В кн. *Материалы конф. молодых научных сотрудников*. Ин-т химии и электрохимии АН ГССР, Тбилиси, 1976. С.63
72. В.И.Шаповал, О.Г.Циклаури, Н.А.Гасвиани. *Сообщ. АН ГССР*, **88**, 609 (1977)
73. Х.Б.Кушхов, В.И.Шаповал. В кн. *X Всесоюз. конф. по физхимии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов*. Т.2. Екатеринбург, 1992. С.3
74. R.Combes, B.Tremillon. *J. Electroanal. Chem.*, **83**, 297 (1977)
75. M.Tazika, S.Mizoe, M.Nagano, A.Kato. *Denki Kagaku*, **46**, 37 (1978)
76. R.Combes, F.De Andrade, L.Carvalho. *C. R. Hebd. Sciences Acad. Sci., Ser. C*, **285**, 137 (1977)
77. В.Л.Чергинец, В.В.Банник. *Расплавы*, (6), 92 (1990)
78. В.Л.Чергинец, В.В.Банник. *Расплавы*, (2), 118 (1991)
79. Т.П.Боярчук, Е.Г.Хайлова, В.Л.Чергинец. *Укр. хим. журн.*, **58**, 758 (1992)
80. В.Л.Чергинец, В.В.Банник. *Журн. физ. химии*, **68**, 145 (1994)
81. В.Л.Чергинец. *Потенциометрическое исследование кислотных свойств оксидов ниобия (V) и германия (IV) в хлоридном расплаве*. Харьков, 1991; деп. в ОНИИТЭХИМ, Черкассы, 1991, №241-хп91
82. Ю.Ф.Рыбкин, В.В.Банник. В кн. *Методы получения и исследования монокристаллов и сцинтилляторов*. ВНИИ монокристаллов, Харьков, 1980. С.121
83. Ю.Ф.Рыбкин, В.В.Банник. В кн. *Монокристаллы и техника*. ВНИИ монокристаллов, Харьков, 1974. С.111
84. V.L.Cherginets. *Funct. Mater.*, **3**, 233 (1996)
85. F.De Andrade, R.Combes, B.Tremillon. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **280**, 945 (1975)
86. Ю.К.Делимарский, В.Н.Андреева. *Журн. неорг. химии*, **5**, 1123 (1960)
87. А.В.Волкович. *Расплавы*, (4), 24 (1991)
88. М.В.Смирнов. *Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах*. Наука, Москва, 1973
89. J.Picard, F.Seon, B.Tremillon. *Electrochim. Acta*, **22**, 1291 (1978)
90. F.Seon, J.Picard, B.Tremillon. *J. Electroanal. Chem.*, **138**, 315 (1982)
91. G.Delarue. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1654 (1960)
92. G.Delarue. *J. Electroanal. Chem.*, **1**, 13 (1959)
93. В.И.Шаповал, В.Ф.Макогон. *Укр. хим. журн.*, **45**, 201 (1979)
94. В.И.Шаповал, О.Ф.Перчик. *Электрохимия*, **10**, 1241 (1974)
95. H.A.Laitinen, B.B.Bhatia. *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 705 (1960)
96. D.Naumann, G.Reinhardt. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **343**, 165 (1966)
97. В.И.Шаповал, О.Г.Циклаури. *Сообщ. АН ГССР*, **89**, 101 (1978)
98. Ю.К.Делимарский, В.И.Шаповал, Н.Н.Овсянникова. *Укр. хим. журн.*, **43**, 115 (1977)
99. R.Combes, F.De Andrade, A.De Barros, H.Ferreira. *Electrochim. Acta*, **25**, 371 (1980)

100. R.Combes, J.Vedel, B.Tremillon. *Anal. Lett.*, **3**, 523 (1970)
101. R.Combes, J.Vedel, B.Tremillon. *Electrochim. Acta*, **20**, 191 (1975)
102. В.Е.Комаров, В.Е.Кротов. В кн. *Тр. ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. Вып. 27*. Ин-т электрохимии, Свердловск, 1978. С.61
103. В.Л.Чергинец, Е.Г.Хайлова. *Журн. неорг. химии*, **35**, 1277 (1991)
104. В.Л.Чергинец, В.В.Банник. *Расплавы*, (1), 69 (1991)
105. Г.А.Лайтинен, У.Е.Харрис. *Химический анализ*. Химия, Москва, 1966.
106. В.Л.Чергинец, Е.Г.Хайлова. *Журн. неорг. химии*, **35**, 3205 (1991)
107. В.Л.Чергинец, Е.Г.Хайлова. *Журн. физ. химии*, **66**, 1654 (1992)
108. Т.А.Лысенко, В.Л.Чергинец, Е.Г.Хайлова. *Журн. неорг. химии*, **38**, 175 (1993)
109. Т.Р.Boyarchuk, E.G.Khailova, V.L.Cherginets. *Electrochim. Acta*, **39**, 1481 (1993)
110. В.Л.Чергинец, Е.Г.Хайлова. *Журн. неорг. химии*, **38**, 1281 (1993)
111. V.L.Cherginets, E.G.Khailova. *Electrochim. Acta*, **39**, 823 (1994)
112. О.В.Демирская, Е.Г.Хайлова, В.Л.Чергинец. *Журн. физ. химии*, **69**, 1658 (1995)
113. V.L.Cherginets, E.G.Khailova, O.V.Demirskaya. *Electrochim. Acta*, **41**, 463 (1996)
114. В.Л.Чергинец, Е.Г.Хайлова. *Укр. хим. журн.*, **62**, 90 (1996)
115. В.Л.Чергинец, Е.Г.Хайлова, О.В.Демирская. *Журн. физ. химии*, **71**, 371 (1997)
116. Ф.Ф.Григоренко, В.Молодкіна, В.М.Соломаха, М.С.Слободяник. *Вісник Київського ун-ту. Сер. хім.*, (14), 38 (1973)
117. Y.Ito, N.Nayashi, Y.Itoh, S.Yoshizawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 3172 (1985)
118. Y.Ito. *Proc. Electrochem. Soc.*, **86**, 445 (1986)
119. M.L.Deanhardt, K.H.Stern. *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2577, (1981)
120. M.L.Deanhardt, K.H.Stern. *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2228, (1982)
121. R.F.Watson and G.S.Perry. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 2955 (1991)
122. P.Bocage, D.Ferry, J.Picard. *Electrochim. Acta*, **36**, 155 (1991)
123. Г.Т.Коснырев, В.Н.Десятник, Н.А.Керн, Е.Н.Носонова. *Расплавы*, (2), 121 (1990)
124. R.Combes, M.N.Levelut, B.Tremillon. *Electrochim. Acta*, **23**, 1291 (1978)
125. D.Ferry, Y.Castrillejo and G.Picard. *Electrochim. Acta*, **34**, 313 (1989)
126. G.N.Kucera, M.-L.Saboungi. *Metall. Trans. B, Process Metall*, **7**, 213 (1976)
127. N.W.Hanf, M.J.Sole. *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 3065 (1970)
128. Ю.Ф.Рыбкин, Ю.А.Нестеренко. В кн. *Ионные расплавы. Вып. 2*. Наукова думка, Киев, 1974. С.184
129. Ю.Ф.Рыбкин, Ю.А.Нестеренко. *Журн. физ. химии*, **50**, 781 (1976)
130. В.Л.Чергинец, В.В.Банник. *Расплавы*, (4), 98 (1991)
131. M.V.Smirnov, I.V.Korzun, V.A.Oleynikova. *Electrochim. Acta*, **33**, 781 (1988)
132. C.Butler, J.R.Russel, R.B.Quincy. *J. Chem. Phys.*, **45**, 968 (1966)
133. F.Rosenberger. *Mater. Res. Bull.*, **1**, 123 (1966)
134. D.Ecklin. *Helv. Chim. Acta*, **50**, 1107 (1967)
135. J.M.Peech, D.A.Bower, R.O.Rohl. *J. Appl. Phys.*, **38**, 2166 (1967)
136. U.Gross. *Mater. Res. Bull.*, **5**, 117 (1970)
137. Л.А.Плоом. В кн. *Тр. ин-та физики и астрономии АН ЭССР. Т. 43*. ИФА АН ЭССР, Тарту, 1975. С.81
138. В.В.Банник, О.В.Демирская, Л.Н.Червонная. В кн. *Монокристаллические материалы. Вып. 11*. ВНИИ монокристаллов, Харьков, 1983. С.90
139. W.J.Burkhardt, J.D.Corbett. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6361 (1957)
140. R.Taylor. *Chem. Rev.*, **62**, 503 (1962)
141. Л.А.Плоом, Р.И.Гиндина, Н.А.Янсон. В кн. *Тр. Ин-та физики и астрономии АН ЭССР. Т. 37*. ИФА АН ЭССР, Тарту, 1969. С.38
142. В.В.Банник, Н.И.Давиденко, Ю.А.Нестеренко. В кн. *Физика и химия твердого тела. Вып.10*. ВНИИ монокристаллов, Харьков, 1983. С.139
143. M.Lebli, J.Trnka. *Z. Phys.*, **186**, 128 (1965)
144. О.В.Демирская, Ю.А.Нестеренко. В кн. *Физика и химия кристаллов*. ВНИИ монокристаллов, Харьков, 1977. С.155
145. Ю.Ф.Рыбкин, О.В.Демирская. В кн. *Монокристаллы и техника. Вып.1 (10)*. ВНИИ монокристаллов, Харьков, 1974. С.115
146. R.C.Pastor, A.C.Pastor. *Mater. Res. Bull.*, **10**, 117 (1975)
147. R.C.Pastor, A.C.Pastor. *Mater. Res. Bull.*, **11**, 1043 (1976)
148. А.И.Агулянский, П.Т.Стангрит. *Журн. прикл. химии*, **10**, 1201 (1977)
149. В.В.Банник, В.Л.Чергинец. В кн. *VII Всесоюз. конф. по химии и технологии редких щелочных элементов. (Тез. докл.)*. Апатиты, 1988. С.116
150. Пат. 3969491 США; РЖХим., 7Л56П (1977)
151. J.Eckstein, U.Gross, G.Rubinova. *Krist. Tech.*, **3**, 583 (1968)
152. Н.Н.Смирнов, В.Р.Любинский. В кн. *Монокристаллы и техника. Вып. 5*. ВНИИ монокристаллов, Харьков, 1971. С.95
153. J.Jordan, P.G.Zambonin. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2225 (1969)
154. P.G.Zambonin. *J. Electroanal. Chem.*, **24**, 365 (1970)
155. Д.А.Ткаленко, С.А.Кудря. *Электрохимия*, **14**, 1579 (1978)
156. Д.А.Ткаленко, С.А.Кудря. В кн. *Физико-химические свойства расплавленных и твердых электролитов*. Наукова думка, Киев, 1979. С.96
157. J.D.Burke, D.H.Kerridge. *Electrochim. Acta*, **19**, 251 (1974)
158. J.M.Schlegel, D.Uhr. *Inorg. Chem.*, **12**, 595 (1973)
159. N.S.Wrench, D.Inman. *J. Electroanal. Chem.*, **17**, 319 (1968)
160. R.N.Kust. *J. Phys. Chem.*, **69**, 3662 (1965)
161. M.Frederics, R.B.Temple, G.W.Trickett. *J. Electroanal. Chem.*, **38**, App. 5-8 (1972)
162. E.Desimoni, L.Sabbatini, P.G.Zambonin. *J. Electroanal. Chem.*, **71**, 73 (1976)
163. P.G.Zambonin. *Anal. Chem.*, **44**, 763 (1972)
164. А.П.Крешков. *Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. Т. 2*. Химия, Москва, 1976. С.185
165. R.Combes, R.Feys, B.Tremillon. *J. Electroanal. Chem.*, **83**, 383 (1977)
166. P.G.Zambonin. *J. Electroanal. Chem.*, **32**, App. 1 (1971)
167. P.G.Zambonin, G.Signorile. *J. Electroanal. Chem.*, **35**, 251 (1972)
168. N.S.Wrench. PhD Thesis. University of London, London, 1967
169. R.Combes, J.Vedel, B.Tremillon. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **273**, 1740 (1971)
170. В.Л.Чергинец, Е.Г.Хайлова. *Журн. неорг. химии*, **41**, 734 (1996)
171. А.И.Новожилов, Э.И.Пчелина. *Журн. неорг. химии*, **22**, 2057 (1977)

OXOACIDITY STUDIES IN IONIC MELTS

V.L.Cherginets

*Institute for Single Crystals of National Academy of Sciences of Ukraine
60, Prosp. Lenina, 310001 Kharkov, Ukraine, Fax +38(057-2)32-0273*

The current state of studies on the oxoacidity in alkali metal nitrates, sulfates and halides is analysed in terms of the classification proposed for oxoacidity reactions (Lux – Flood acid – base interactions). It is shown that the greater part of the published data dealing with the homogeneous acid – base equilibria is faulty, since they do not take into account either levelling of the acid (base) properties by the solvent or errors in determination of the stoichiometry of reactions. An explanation for the substantial scatter of the data on the solubility of oxides in ionic melts, which largely holds up the research along this line, is proposed. Reactions of melts with acidic and basic gaseous reagents are considered.

Bibliography — 171 references.

Received 8th October 1996