

УДК 544.351.3–143

**Т. П. Реброва**

Институт сцинтилляционных материалов,  
Национальная академия наук Украины,  
отдел синтеза сцинтилляционных материалов,  
пр. Ленина, 60, Харьков, 61001, Украина

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ $\text{Be}^{2+}$ И $\text{Mg}^{2+}$ С ОКСИД-ИОНАМИ В РАСПЛАВЕ ЭВТЕКТИКИ $\text{CsCl-KCl-NaCl}$ ПРИ $510^\circ\text{C}$

Потенциометрическим методом с использованием индикаторного электрода  $\text{Pt}(\text{O}_2)|\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  изучены взаимодействия ионов  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  с оксид-ионами в расплаве  $\text{CsCl-KCl-NaCl}$  (0,455:0,245:0,30) при  $510^\circ\text{C}$ . Прибавление ионов  $\text{O}^{2-}$  в расплав, содержащий  $\text{Mg}^{2+}$ , ведет к осаждению  $\text{MgO}$  ( $pK_s=11,89\pm 0,3$  моль $^2\cdot\text{кг}^{-2}$ ). Титрование  $\text{Be}^{2+}$  протекает с последовательным образованием  $\text{Be}_2\text{O}^{2+}$  ( $pK=14,2\pm 1$  моль $^{-2}\cdot\text{кг}^2$ ) и осаждением  $\text{BeO}$  ( $pK_s=9,6\pm 0,8$  моль $^2\cdot\text{кг}^{-2}$ ).

**Ключевые слова:** хлоридные расплавы, потенциометрическое титрование, оксиды, растворимость.

Исследования растворимости оксидов в расплавленных галогенидах щелочных металлов (ГЩМ) представляют значительный интерес для ряда современных высокотехнологичных производств. Это связано с тем, что катион металла, образующего оксид, может быть использован в качестве очищающей добавки, обеспечивающей удаление из расплава кислородсодержащих примесей (КСП). Например, катионы  $\text{Mg}^{2+}$ , образующие в результате реакции с КСП тугоплавкий  $\text{MgO}$  ( $t_{nl}=2800^\circ\text{C}$  [1]), являются одной из лучших очищающих добавок для очистки ростового расплава  $\text{CsI}$  [2]. Ранние исследования показали, что растворимость оксидов снижается с уменьшением радиуса катиона и повышением температуры плавления соответствующего оксида. С этой точки зрения весьма перспективным для очистки расплавов может оказаться катион  $\text{Be}^{2+}$ , с радиусом 0,034 нм (радиус  $\text{Mg}^{2+}$  равен 0,078 нм), и образующий оксид  $\text{BeO}$  с  $t_{nl}\approx 2580^\circ\text{C}$  [1]. Кислотные свойства катиона  $\text{Be}^{2+}$  и растворимость  $\text{BeO}$  в расплавах ГЩМ ранее не изучались.

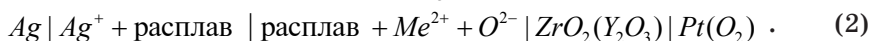
Целью настоящей работы было исследование растворимости оксидов бериллия и магния в расплаве эвтектики  $\text{CsCl-KCl-NaCl}$  (0,455:0,245:0,30) при  $510^\circ\text{C}$ . Выбор расплава-растворителя для эксперимента обусловлен тем, что точки кипения галогенидов бериллия значительно ниже температур плавления индивидуальных ГЩМ, и вследствие этого получить устойчивый раствор достаточно тяжело. Температура плавления эвтектики  $\text{CsCl-KCl-NaCl}$  равна  $480^\circ\text{C}$ , что ниже температуры кипения  $\text{BeCl}_2$  ( $550^\circ\text{C}$ ) [1].

Расплав  $\text{CsCl-KCl-NaCl}$  (0,455:0,245:0,30) готовили из хлоридов цезия и натрия «хч» и хлорида калия «осч(м) 23–3». Смесь солей плавил и для удаления КСП обрабатывали продуктами пиролиза  $\text{CCl}_4$  «ч» в токе аргона высокой чистоты. Для исследования процессов взаимодействия катионных

кислот с оксид-ионами в расплав добавляли навеску  $MgCl_2$  или  $BeF_2$  «чда», примерно соответствующую начальной моляльности  $0,05$  моль·кг<sup>-1</sup> расплава ( $m_{Mg^{2+}}^0$  и  $m_{Be^{2+}}^0$ , соответственно). После этого производили потенциометрическое титрование соответствующего катиона с помощью навесок донора оксид-ионов (KOH, «хч»), который в галогенидных расплавах при высоких температурах полностью диссоциирует по уравнению:



Титрование заканчивали по достижении начальной моляльности титранта ( $m_{O^{2-}}^0$ ) в расчете на  $O^{2-}$  около  $0,12$  моль·кг<sup>-1</sup>. После каждой добавки определяли значение равновесной ЭДС цепи с индикаторным мембранным кислородным электродом  $Pt(O_2)|ZrO_2(Y_2O_3)$ :



Предварительно цепь (2) была отградуирована по известным добавкам KOH, что позволило для каждой точки титрования рассчитать равновесную моляльность  $O^{2-}$  ( $m_{O^{2-}}$ ). Градуировочная зависимость  $E - pO$  ( $pO = -\lg m_{O^{2-}}$ ) для мембранного кислородного электрода состоит из двух линейных участков которые аппроксимируются следующими уравнениями (здесь и далее доверительные интервалы приведены при  $P=0,95$ ):

$$E = -221(\pm 20) + 84(\pm 10) \cdot pO, \text{ мВ}, (E > 62 \text{ мВ}, pO > 3,5), \quad (3)$$

$$E = -449(\pm 15) + 146(\pm 8) \cdot pO, \text{ мВ}, (E > 62 \text{ мВ}, pO < 3,5). \quad (4)$$

Кривые потенциометрического титрования  $Mg^{2+}$  и  $Be^{2+}$  в расплаве CsCl-KCl-NaCl приведены на рис. 1, а результаты обработки одной из кривых титрования  $Be^{2+}$  добавками KOH сведены в табл. 1.

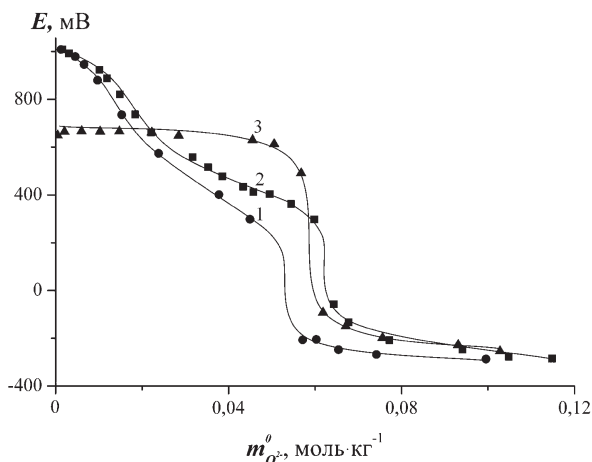
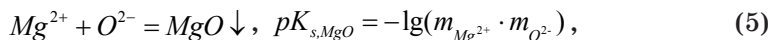


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования  $Be^{2+}$  (1 —  $m_{Be^{2+}}^0 = 0,052$  моль·кг<sup>-1</sup>, 2 —  $m_{Be^{2+}}^0 = 0,062$  моль·кг<sup>-1</sup>) и  $Mg^{2+}$  (3 —  $m_{Mg^{2+}}^0 = 0,059$  моль·кг<sup>-1</sup>) добавками KOH ( $\equiv \frac{1}{2}O^{2-}$ ) в расплаве эвтектики CsCl-KCl-NaCl при  $510$  °C

Кривая потенциометрического титрования  $Mg^{2+}$  является обычной для подобного рода исследований, она содержит скачок  $pO$  в точке эквивалентности, отвечающий соотношению реагирующих веществ  $m_{Mg^{2+}}^0 : m_{O^{2-}}^0 = 1$ , что соответствует реакции:



значение  $pK_{s,MgO}$  равно  $11,89 \pm 0,3$  моль<sup>2</sup>·кг<sup>-2</sup>.

В отношении стехиометрии взаимодействия  $Mg^{2+} + O^{2-}$  следует сказать, что авторы работы [3] наблюдали 2 ступени на кривой титрования  $Mg^{2+}$  в расплаве эвтектики KCl-NaCl при 1000 К (на 70 К выше температуры плавления расплава KCl-NaCl), первая из которых соответствовала образованию иона  $Mg_2O^{2+}$ , а вторая — осаждению MgO. Подобный эксперимент проводился также в работах [4,5], однако образования  $Mg_2O^{2+}$  авторы этих работ не наблюдали.

Форма кривой 3 на рис. 1 позволяет утверждать, что в расплаве эвтектики CsCl-KCl-NaCl вблизи температуры плавления ион  $Mg_2O^{2+}$  также не образуется.

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные данные, полученные при титровании раствора

$Be^{2+}$  ( $m_{Be^{2+}}^0 = 0,062$  моль·кг<sup>-1</sup>) в эвтектике CsCl-KCl-NaCl при 510 °С.

1-я ступень титрования $2Be^{2+} + O^{2-} = Be_2O^{2+}, pK_{s,Be_2O^{2+}}$				2-я ступень титрования $Be_2O^{2+} + O^{2-} = 2BeO \downarrow, pK_{s,BeO}$			
$m_{O^{2-}}^0$	$E$ , мВ	$pO$	$pK_{s,BeO}$	$m_{O^{2-}}^0$	$E$ , мВ	$pO$	$pK_{s,BeO}$
0,0016	1009	14,64	14,34	0,0386	478	8,32	9,99
0,0031	992	14,44	14,47	0,0434	434	7,80	9,58
0,0101	923	13,62	14,42	0,0457	412	7,54	9,38
0,0119	888	13,20	14,16	0,0495	403	7,43	9,41
0,0149	832	12,39	13,61	0,0545	362	6,94	9,20
0,0184	737	11,40		0,0598	297	6,17	9,86

Стехиометрия взаимодействия оксид-ионов с ионами  $Be^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  различна. Об этом свидетельствует наличие двух скачков на кривых титрования (рис. 1, кривые 1 и 2). Первый скачок соответствует образованию  $Be_2O^{2+}$ , а второй — осаждению BeO из насыщенного раствора.

Расчетные данные по первой ступени титрования (табл.1) показывают, что ион  $Be^{2+}$  обладает чрезвычайно сильными кислотными свойствами в хлоридном расплаве, среднее значение  $pK_{s,Be_2O^{2+}}$  равно  $14,2 \pm 1$ . На второй ступени в результате взаимодействия катионов  $Be_2O^{2+}$  с оксид-ионами образуется нерастворимый BeO ( $pK_{s,BeO} = 9,6 \pm 0,8$ ).

Из полученных результатов следует, что при избытке катиона  $Be^{2+}$  в галогенидном расплаве не происходит осаждения оксида, и он остается в

расплаве в форме  $Be_2O^{2+}$ . При еквівалентній же добавці утворюється  $BeO$ , який має розчинність, практично на порядок перевищуючу такову для  $MgO$  (т.к. значення  $pK_s$  для  $BeO$  і  $MgO$  різняться на 2,3). Тому, незважаючи на малий радіус  $Be^{2+}$  і достатньо високу температуру плавлення  $BeO$ , катіон берилію як добавка для очищення расплавів от КСП значно поступає катіону  $Mg^{2+}$ . В той же час, його можна використовувати для регулювання кислотності в расплавах при проведенні електрохімічних процесів, перебіг яких значно уповільнюється в присутності КСП.

## Література

1. Свойства неорганических соединений. Справочник / Ефимов А. И. и др. — Л.: Химия, 1983. — 392 с.
2. Влияние катионных кислот на процессы удаления кислородных примесей из расплава и сцинтилляционные свойства монокристаллов CsI / В. Л. Чергинец, Ю. Н. Дацько, Т. П. Реброва, В. Ф. Гончаренко, В. Ю. Педаш // Вісник ХНУ. Сер.Хім. — 2010. — Вип. 18(41). — С. 203–208.
3. Dissociation and solubility variation vs.  $pO^2$  of some alkaline earth oxides in molten NaCl-KCl (at 1000 K) / R. Combes, F. De Andrade, A. De Barros, H. Ferreira // Electrochim. Acta. — 1980. — Vol. 25, № 4. — P. 371–374.
4. Делимарский Ю. К., Шаповал В. И., Овсянникова Н. Н. Потенциметрическое изучение реакций образования некоторых окислов в расплавах // Укр. хим. журн. — 1977. — Т. 43, № 2. — С. 115–119.
5. Чергинец В. Л., Баник В. В. Кислотные свойства катионов и растворимость оксидов в расплаве эвтектики KCl-NaCl при 973 К // Расплавы. — 1991. — № 1. — С. 66–69.

## Т. П. Реброва

Інститут сцинтиляційних матеріалів, Національна академія наук України, відділ синтезу сцинтиляційних матеріалів, пр. Леніна, 60, Харків, 61001, Україна

## ВЗАЄМОДІЯ КАТІОНІВ $Be^{2+}$ ТА $Mg^{2+}$ З ОКСИД-ІОНАМИ У РОЗПЛАВІ ЕВТЕКТИКИ CsCl-KCl-NaCl ПРИ 510 °C

### Резюме

Потенціометричним методом з використанням індикаторного електроду  $Pt(O_2)|ZrO_2(Y_2O_3)$  вивчено взаємодію  $Be^{2+}$  та  $Mg^{2+}$  з оксид-іонами у расплаві CsCl-KCl-NaCl (0,455:0,245:0,30) при 510 °C. Додавання іонів  $O^{2-}$  до расплаву, що містить  $Mg^{2+}$ , веде до осадження  $MgO$  ( $pK_s=11,89\pm 0,3$  моль<sup>2</sup>·кг<sup>-2</sup>). Титрування  $Be^{2+}$  супроводжується послідовним утворенням  $Be_2O^{2+}$  ( $pK=14,2\pm 1$  моль<sup>-2</sup>·кг<sup>2</sup>) і осадженням  $BeO$  ( $pK_s=9,6\pm 0,8$  моль<sup>-2</sup>·кг<sup>-2</sup>).

**Ключові слова:** хлоридні расплави, потенціометричне титрування, оксиди, розчинність.

**T. P. Rebrova**

Institute for Scintillation Materials, National Academy of Sciences of Ukraine,  
Department of Synthesis of Scintillation Materials,  
Lenin avenue, 60, Kharkov, 61001, Ukraine

### **INTERACTIONS OF Be<sup>2+</sup> AND Mg<sup>2+</sup> CATIONS WITH OXIDE IONS IN MOLTEN EUTECTIC CsCl-KCl-NaCl AT 510 °C**

#### **Summary**

Reactions of Be<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> with O<sup>2-</sup> in molten eutectic mixture CsCl-KCl-NaCl (0.455:0.245:0.30) at 510 °C were studied by a potentiometric method using Pt(O<sub>2</sub>)/ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) indicator electrode. Addition of O<sup>2-</sup> ions to the melt containing Mg<sup>2+</sup> results in precipitation of MgO ( $pK_s=11.89\pm 0.3 \text{ mol}^2\cdot\text{kg}^{-2}$ ) whereas interaction of Be<sup>2+</sup> with O<sup>2-</sup> is accompanied with sequential formation of Be<sub>2</sub>O<sup>2+</sup> ( $pK=14.2\pm 1 \text{ mol}^2\cdot\text{kg}^{-2}$ ) and precipitation of BeO ( $pK_s=9.6\pm 0.8 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-2}$ ).

**Key words:** chloride melts, potentiometric titration, oxides, solubility.