РАСТВОРЫ. РАСПЛАВЫ том 2

ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

СЕРИЯ

РАСТВОРЫ. РАСПЛАВЫ

Том 2

выпуски и тома серии, опубликованные ранее:

Растворы. Расплавы. Том 1. М., 1975

СЕРИИ «ИТОГОВ НАУКИ И ТЕХНИКИ» ПО ХИМИИ, ВЫХОДЯЩИЕ в 1975 г.:

соединений. Том 6 систем. Том 10 Коррозия и защита от коррозни. Том 4 соединений. Том 7 Коррозия и защита от коррозии. Том 5 Кристаллохимия. Том 11 Органическая химия. Том 1 Процессы и аппараты химической технологии. Том 2 Том 3 Процессы и аппараты химической технологин. Том 3 Строение молекул и химическая связь.

Том 3

Диаграммы состояния неметаллических Химия и технология высокомолекулярных Химия и технология высокомолекулярных Химия и технология высокомолекулярных соединений. Том 8 Химическая термодинамика и равновесия. Электрохимия. Том 10 Электрохимия. Том 11

РАСТВОРЫ. РАСПЛАВЫ

Том 2

Научный редактор академик АН УССР Ю. К. Делимарский

MOCKBA 1975

MOCKBA 1975

УДК 543.253

Ю. К. Делимарский. Полярография ионных расплавов. «Растворы. Расплавы» (Итоги науки и техники), 1975, 2, с. 5—75, библ. 285

Современное состояние полярографиии ионных расплавов и ее применение для решения различных физико-химических задач в области химии ионных расплавов.

УДК 678:51.001.57

О. А. Есин. Полимерная модель расплавленных силикатов. «Растворы. Расплавы» (Итоги науки и техники), 1975, 2, с. 76—107, библ. 38

Рассматриваются современные полимерные модели расплавленных силикатов, дается их критическая оценка и обсуждаются пути дальнейшего развития. Приведены уравнения для распределения анионов и для активности компонентов расплава.

УДК 541.131

А. В. Городыский, Э. В. Панов, В. В. Потоцкая. Фарадеевский импеданс. «Растворы. Расплавы» (Итоги науки и техники), 1975, 2. с. 108-139, библ. 124

Рассмотрены теория электродного импеданса, диффузионный импеданс, методы анализа и измерение электродного импеданса, импеданс электродных реакций в расплавах.

УДК 541.135.6

Е. А. Укше, Н. Г. Букун. Двойной электрический слой и нулевые точки в ионных расплавах. «Растворы. Расплавы» (Итоги науки и техники), 1975. 2. с. 140—171, библ. 190

Рассмотрено состояние проблемы двойного электрического слоя в расплавленных солях. Даны сведения о современном состоянии теории электрокапиллярности, о методике получения электрокапиллярных кривых в расплавах. Приведен обзор данных по электрокапиллярным кривым и потенциалам электрокапиллярного максимума.

УДК 541.1-143:538

М. В. Смирнов, В. В. Кудяков. Магнитная восприимчивость ионных расплавов. «Растворы. Расплавы» (Итоги науки и техники), 1975. 2, с. 172—199, библ. 115

Теоретические вопросы дна- и парамагнетизма в ионных кристаллах и жидкостях. Описываются экспериментальные методы определения магнитной восприимчивости при высоких температурах. Анализируются результаты измерений магнитной восприимчивости при высоких температурах и изменение магнитной восприимчивости при плавлении и комплексообразовании. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавленных галогенидах.

УДК 535.338.41

С. В. Волков. Электронная спектроскопия расплавленных солей. Координационные соединения ионов $d^6 - d^9$ переходных металлов. «Растворы. Расплавы». (Итоги науки и техники), 1975, 2, с. 200—241, библ. 89

Рассмотрены электронные спектры и спектроскопические характеристики координированных ионов $d^6 - d^9$ переходных металлов (3d-, 4d-, 5d-) в расплавленных солях. Охарактеризовано геометрическое и электронное строение образованных координационных соединений на основе современной теории поля лигандов и показаны некоторые специфические особенности химии координационных соединений в нитратных, сульфатных, роданидных, хлоридных и других расплавах при высоких температурах.

УДК 541.124/.128

А. Г. Морачевский, А. И. Демидов. Взаимодействие металлов с расплавленными солями. «Растворы. Расплавы» (Итоги науки и техники), 1975, 2, с. 242—270, библ. 140

Обобщены сведения о термодинамических характеристиках и равновесиях между металлами и солевыми фазами

Зак. 4914

СЕРИЯ

РАСТВОРЫ. РАСПЛАВЫ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР канд. хим. наук В. В. Бондарь ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА канд. хим. наук А. Б. Нейдинг ученый секретарь редакционной коллегии канд. хим. наук М. Б. Ибрагимова члены редакционной коллегии: докт. биол. наук Л. М. Броуде, докт. хим. наук М. Е. Вольпин, канд. техн. наук Г. П. Головинский, канд. хим. наук Э. А. Гилинская, академик М. И. Кабачник, докт. хим. наук Б. К. Кармин, чл.-корр. АН СССР В. В. Кафаров, академик Я. М. Колотыркин, чл.-корр. АН СССР В. Л. Кретович, чл.-корр. АН СССР Д. Н. Курсанов, канд. биол. наук Н. С. Казанская, канд. хим. наук Н. С. Левкина, канд. техн. наук М. М. Мельникова, канд. техн. наук А. Л. Прогорович, чл.-корр. АН СССР И. В. Торгов, докт. хим. наук Н. А. Фукс, Г. П. Харлампиди,

канд. хим. наук В. В. Шпанов

В том 2 включены 7 статей.

Первая статья посвящена полярографии в ионных расплавах.

Во второй статье рассматривается полимерная модель расплавленных силикатов.

В третьей статье обсуждаются вопросы фарадеевского импеданса.

В четвертой статье рассматривается двойной электрический слой и нулевые точки в ионных расплавах.

Пятая статья посвящена магнитной восприимчивости ионных расплавов. В шестой статье рассматриваются вопросы электронной спектроскопии расплавленных солей.

В седьмой статье обсуждаются вопросы взаимодействия металлов с расплавленными солями.

Авторы: Ю. К. Делимарский, О. А. Есин, А. В. Городыский, Э. В. Панов, В. В. Потоцкая, Е. А. Укше, Н. Г. Букун, М. В. Смирнов, В. Я. Кудяков, С. В. Волков, А. Г. Морачевский, А. И. Демидов

Научный редактор Ю. К. Делимарский

© ВИНИТИ, 1975

полярография ионных расплавов

Ю.К.Делимарский

1. ОСОБЕННОСТИ ПОЛЯРОГРАФИИ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ

В период своего возникновения полярография в значительной мере являлась эмпирическим методом. Позже она развилась в самостоятельную науку. Классическая полярография, созданная Гейровским [1, 2], в течение долгого времени охватывала только водные растворы. Позже в круг полярографических исследований стали вовлекаться неводные растворы и, наконец, расплавленные соли. Несмотря на то, что предельные токи для расплавленных солей впервые наблюдались еще в 1899 г. [3], первые работы в области полярографии ионных расплавов появились только в 1948 г. [4—6]. После этого полярография ионных расплавов начинает привлекать все возрастающее внимание исследователей. Сейчас по этому вопросу опубликовано около 300 работ. Полярография ионных расплавов характеризуется рядом особенностей, к числу которых можно отнести следующие.

1. Ионные расплавы, как правило, не содержат заметных количеств растворенного кислорода, наличие которого вызывает затруднения при снятии полярограмм в водных растворах.

2. Ионные расплавы обладают высокой электропроводностью, поэтому при интерпретации результатов можно пренебречь сопротивлением электролита.

3. Благодаря высокой электропроводности ионных расплавов отпадает необходимость в добавлении специального фона, обычно применяемого при полярографических исследованиях водных растворов для элиминирования миграционных токов.

4. Высокая температура способствует увеличению токов обмена, ускорению электродных процессов и их обратимости.

5. При повышении температуры увеличиваются предельные диффузионные токи.

Свойства солевых расплавов потребовали решения ряда вопросов, связанных с выполнением полярографических экспериментов. К числу таких вопросов относятся следующие.

1. Индикаторный электрод (материал и техника деполяризации).

2. Электрод сравнения.

3. Техника снятия полярограмм.

В связи с тем, что в полярографии ионных расплавов весьма удобными оказались неподвижные твердые электроды, возникла проблема решения задачи нестационарной диффузии к таким электродам.

В настоящее время полярография ионных расплавов настолько развилась, что можно говорить о возможности применения следующих полярографических методов в этой области.

1. Полярография на капельном жидком электроде.

2. Обычная полярография на неподвижном твердом электроде.

3. Производная полярография.

4. Анодная полярография.

5. Конвективная полярография.

6. Низкочастотная полярография.

7. Осциллографическая полярография.

8. Переменнотоковая полярография.

Развитие полярографии расплавленных электролитов отчасти объясняется тем, что она позволяет решать ряд важных задач в области физической химии ионных расплавов. К числу таких вопросов можно отнести следующие.

1. Прямые химико-аналитические определения концентрации различных веществ в ионных расплавах.

2. Определение коэффициентов диффузии.

3. Определение энергий активации диффузионного перемещения ионов.

4. Кинетика и механизм электродных реакций.

5. Контроль за протеканием химических реакций в ионных расплавах.

6. Контроль за коррозионными процессами.

7. Исследование комплексообразования в ионных расплавах.

Все эти вопросы в значительной мере исследованы и составляют основное содержание полярографии ионных расплавов.

2. КАПЕЛЬНЫЙ РТУТНЫЙ ЭЛЕКТРОД В ПОЛЯРОГРАФИИ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ

В связи с тем, что теория капельного ртутного электрода хорошо разработана, вполне естественны были попытки применения такого электрода и в отношении ионных расплавов. Первое исследование в этом направлении было выполнено Нахтрибом и Стейнбергом [6]. Эти авторы в качестве фона использовали расплав, состоящий из смеси солей эвтектического состава (NH₄NO₃ — 66,65%, LiNO₃ — 25,76%, NH₄Cl — 7,59 мол.%) с температурой плавления 86,2° С. В качестве индикаторного применялся ртутный капельный электрод, анодом служила неподвижная ртуть, которая одновременно являлась электродом сравнения. На этом фоне были изучены ионы: Ni²⁺, Cu⁺ и Bi³⁺. Результаты этого исследования позволили авторам [6] подтвердить справедливость уравнения Ильковича, которое в данном случае имело вид:

$$i_d = 614n \ D^{1/2} cm^{2/3} t^{1/6}_{\text{Make}}.$$

....

7

Для коэффициента диффузии ионов никеля была найдена величина: $D_N^1 = 9.2 \cdot 10^{-7}$ см/сек. Позже эти же авторы [7], применяя аналогичную методику, выполнили полярографическое исследование на фоне расплавленного электролита, имеющего состав: LiNO₃ — 30%, NaNO₃ — 17%, KNO₃ — 53 мол.% и температуру плавления 145° С. В тех случаях, когда в этом расплаве приходилось растворять хлориды тяжелых металлов, к нему добавляли 0,5% KCl. Опыты проводились при температуре 160°С. Каломельный электрод на этом же фоне служил электродом сравнения. В исследуемом фоне аторы растворяли также соли $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, K_2 - TiF_{6} , $GaCl_{3}$, $Th(NO_{3})_{4}$, $In_{2}(SO_{4})_{3}$, $Ba(NO_{3})_{2}$, $Pr(NO_{3})_{3}$, $MnCl_{2}$. ·4H₂O, UO₂(NO₃)₂·6H₂O, KBrO₃. Ни в одном случае не было получено полярографических волн. При растворении в данном фоне CuCl, TlNO₃, CoCl₂, Pb (NO₃)₂, Ni (NO₃)₂, Cd (NO₃)₂, Zn-(NO₃)₂ и K₂CrO₄ получены полярограммы с четко выраженными волнами. Для K2CrO4 наблюдено четырехступенчатое раскисление. Это исследование полностью подтвердило справедливость уравнения Ильковича, а также уравнения Гейровского-Ильковича:

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i}.$$
 (2)

При применении капельных амальгам получены анодные полярограммы, подтвердившие хорошую обратимость исследованных электродных процессов.

Колихман [8], используя ртутный капельный электрод, исследовал на фоне расплавленного формиата аммония полярографическое поведение ионов таких металлов: Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, Zn, Zr, Ce, Gd, La, Nd, Pr, Sm, Yb. Для всех подчеркнутых металлов получены полярографические волны. Для многих случаев было установлено, что графики в координатах φ —lg $\frac{i}{i_d-i}$ не являются прямыми, а их наклоны значительно отличаются от тех, которые должны соответствовать обратимым электродным процессам. Для соединений урана установлено ступенчатое восстановление. Потенциал разложения фона составлял 0,9 в. Поэтому расплавленный формиат аммония может быть использован для восстановления растворенных в нем веществ в пределах от 0,1 до 0,9 *в* по отношению к ртутному дну (при температуре 125° C).

Векши и Дзулиани [9] исследовали ионы NH₄+, Cu²⁺, Cd^{2±}, Hg²⁺, Ni²⁺ на фоне расплавленной мочевины при температуре 135° С. Потенциал разложения фона 1,2 в. Растворенный кислород мешает полярографическим определениям и его необходимо предварительно удалять путем продувания расплава азотом.

Кристи и Остерянг [10], применяя ртутный капельный электрод, исследовали комплексные хлориды кадмия, свинца и никеля на фоне расплавленной смеси LiNO₃—KNO₃ при 180° С.

Таблица 1

Величины потенциалов полуволны, в, при 200°С

Ион	На фоне LiNO ₃ —NaNO ₈ —KNO ₃	На фоне LiCI—KCI—AlCI _s
Zn ²⁺	-0,875	-0,62
Cd ²⁺	-0,554	-0,37
Pb ²⁺	-0,474	-0,35

Такое различие следует приписать свойствам AlCl₃ образовывать в ионных расплавах прочные комплексы. Подобное, однако более полное исследование в аналогичном фоне (NaCl-KCl—AlCl₃) при 140° С выполнено в работе [12]. Объектами исследования были катионы Cu⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Hg²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺. В этой работе установлено, что максимальной температурой, при которой еще возможно вести измерения, является 220° С. Если в качестве индикаторного применять капельный ртутный электрод, а в качестве электрода сравнения — алюминиевый, то измерения возможно вести в пределах от +0,07 до +0,9 в. Неискаженные полярографические волны фиксируются лишь при малых концентрациях деполяризатора. При повышении концентрации на полярограммах появляются максимумы. На полярограммах Fe³⁺ и Cu²⁺ отмечено по две волны. Во многих случаях по появлению «водородной» волны отмечено наличие в расплавах воды. В тех случаях, когда образуются амальгамы, справедливо уравнение Ильковича—Гейровского (уравнение (2)). Тогда величины $\varphi_{1/2}$ почти совпадают с величинами нормальных потенциалов φ_0 , найденными в работе [13, 14]. В тех случаях, когда выделяющиеся металлы в ртути не растворяются, полярографическая волна описывается уравнением Кольтгофа— Лингейна

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln (i_d - i). \tag{3}$$

Наконец, при выделении никеля оказалось справедливым уравнение

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_d - i}.$$
 (4)

При этом найдено, что $\alpha = 0,88$. Для железа и кобальта получены нечеткие волны. Бронстейн и сотр. [15, 16], применяя ртутный капельный электрод, исследовали комплексообразование в расплавленных кристаллогидратах [NH₄NO₃·2H₂O, Ca-(NO₃)₂·4H₂O], служивших полярографическими фонами. Этими работами было установлено образование комплексов типа MX⁺ (М — ион двухвалентного металла, Х — галоген), а также определены константы их стойкости. Подобное исследование выполнено также в работе [17]. В работах [18, 19] осциллополярографическим методом исследовано электрохимическое поведение ионов некоторых редкоземельных элементов на фоне LiNO₃—NaNO₃—KNO₃, а также окисление галогенид-ионов.

Инман и сотр. [20] исследовали галогенидные комплексы кадмия, свинца, кобальта и никеля на фоне LiNO₃-NaNO₃-КNO₃ при 180° С. Капельный ртутный электрод применялся также в ряде химико-аналитических полярографических исследований, в которых в качестве фонов применялись расплавленные тиоцианаты, ацетаты, формиаты и другие легкоплавкие электролиты (нитраты, хлоралюминаты и др.) [21-28]. Главное преимущество применения ртутного капельного электрода заключается в том, что все закономерности и уравнения, выведенные для поведения такого электрода в водных растворах, полностью могут быть использованы при замене водных растворов на ионные расплавы. Однако, как показали многочисленные исследования, максимальная температура, при которой еще возможно применение ртутного капельного электрода, не превышает 220° С. Поэтому, в высокотемпературной полярографии пришлось отказаться от ртутного капельного электрода.

3. НЕРТУТНЫЕ КАПЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Необходимость отказаться от ртутного капельного электрода в высокотемпературной полярографии ионных расплавов привела к мысли об использовании для этих целей других жидких металлов, обладающих высокими температурами кипения.

Первые попытки в этом направлении, предпринятые в работе [7], были неудачны. Однако позже, впервые такой электрод удалось сконструировать Хьюсу и Игэну [29]. Эти авторы предложили для полярографии расплавленных солей висмутовый капельный электрод. Последний представлял собой трубку из стекла «викор», заканчивающуюся капилляром и заполненную расплавленным висмутом. Кончик капилляра погружался в исследуемый ионный расплав. Вторым электродом являлся расплавленный висмут, находящийся на дне электролитической ячейки («висмутовое дно»). Электродом сравнения служил полуэлемент Ag/AgCl-LiCl-KCl. Опыты проводились в атмосфере гелия. Йспользуя эту ячейку, Хьюз и сотр. получили полярографические волны для ионов Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ на фоне LiCl-KCl при 450°С. В работе [29] показано, что все закономерности, установленные для ртутного капельного электрода, справедливы и для висмутового капельного электрода. Нарышкин и сотр. [30-32] развили эти исследования, в которых кроме висмутового, применялся также свинцовый капельный электрод. Эти авторы, пользуясь изготовленной ими ячейкой, исследовали полярографическое поведение Be²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Al³⁺, Pb²⁺, Mn²⁺ на фоне LiCl--KCl при 450° С. Висмутовый капельный электрод применялся также в работе [33]. Возможности капельного висмутового электрода проанализированы в работе [34], в которой исследовано поведение этого электрода в температурном интервале 700-800° С. В работе [34] показано, что уравнение Ильковича (1) в данном случае соблюдается плохо. Причинами этого являются: а) невозможность добиться получения капель одинаковой величины; б) наличие максимумов, вызванных нестационарностью диффузии. Такие максимумы наблюдались также в работах Хьюза и Нарышкина [29-32]. Отрицательной чертой капельных металлических электродов является возможность обратимых реакций типа (5)

 $2Bi+3PbCl_2 \neq 2BiCl_3+3Pb.$

Кроме того, многие металлы хорошо растворяются в ионных расплавах. Поэтому, предложения использовать капельные галлиевые [35] или натриевые [36] электроды едва ли можно рассматривать как перспективные. В ионных расплавах галлий и натрий весьма электроотрицательны. В какой-то мере этого недостатка не лишен и серебряный капельный электрод (при температуре 1000° С), предложенный Гоффом [37]. В работе [37] предлагается уравнение Ильковича записывать в следующем виде

$$i_d = 0.94 \ nFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c\left(1 + \frac{3.95 D^{1/2}t^{1/6}}{m^{1/3}}\right). \tag{6}$$

Большие экспериментальные трудности создания капельных нертутных индикаторных электродов, плохая воспроизводимость

экспериментальных данных, большие отклонения от уравнения Ильковича, а также возможность возникновения побочных реакций между металлом и ионным расплавом были главными причинами того, что такие электроды не получили широкого распространения.

4. ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

В связи с тем, что нертутные жидкие металлические электроды для работы с ионными расплавами оказались не особенно удобными, подавляющее большинство исследований в области полярографии солевых расплавов выполнено с помощью твердых электродов. Этому вопросу посвящены отдельные разделы монографий [38—40], а также ряд обзорных статей [41—45]. Что касается электродных материалов, то в этом отношении индикаторные твердые электроды, применяемые в полярографии ионных расплавов, могут быть разделены на две группы:

1) твердые диффузионные электроды,

2) инертные электроды.

К первой группе относятся электроды из таких металлов, которые образуют сплавы (включая интерметаллиды) с металлами, выделяющимися на электродах. Примером таких электродов являются платиновые. Ко второй группе относятся электроды, изготовленные из инертных материалов, которые совершенно не взаимодействуют с деполяризаторами. К числу таких электродов относятся: вольфрамовые, молибденовые, графитовые, бор-карбидные. Во многих случаях платиновые электроды также могут вести себя как инертные.

В зависимости от условий диффузии и конвекции деполяризаторов к твердым электродам, последние могут быть нескольких видов. В настоящее время известно четыре вида твердых электродов, применяемых в полярографии расплавленных солей: 1) стационарные; 2) макающиеся; 3) вибрирующие; 4) вращающиеся.

Стационарные (неподвижные) электроды применяются либо в виде пластинок, либо в виде жести. Площадь индикаторного электрода должна быть по крайней мере в 50 раз меньше, чем площадь второго рабочего (вспомогательного) электрода. Поэтому такие индикаторные электроды обычно называются микроэлектродами. Для получения воспроизводимых полярограмм необходимо позаботиться об обновлении как поверхности электрода, так и приэлектродного слоя. Обновление поверхности электрода, так и приэлектродов достигается тем, что после каждой полярографической съемки. они замыкаются накоротко. Лучшие результаты дает принудительная гальваническая деполяризация электродов, которую удобно производить при помощи коммутатора с регулируемым соотношением времени деполяризации и поляризации. Неудобство применения неподвижных

индикаторных электродов заключается в том, что с такими электродами трудно достичь стационарности диффузионного потока. В связи с этим Ляликовым [5, 46] предложен макающийся электрод. Позже такой электрод был использован и другими авторами [47, 48], работавшими в области полярографии расплавленных солей. В этом случае приэлектродный слой обновляется периодическим отжиманием солевого расплава от электрода при помощи газового пузырька. Для того, чтобы электродная функция не изменялась, омывание (барботаж) должно производиться при помощи инертного газа. При медленном барботаже осцилляции тока бывают столь велики, что определение высоты волны становится затруднительным. Высота волны зависит как от глубины погружения электрода, так и от скорости барботажа газа. Эта зависимость выражается уравнением

$$i_d = i_d [1 - 2,5(\sqrt{t} - 1)],$$
 (7)

 i_d' — предельный ток при наличии барботажа газом, i_d — то же без барботажа, t — время образования одного пузырька. При этом будет справедливо соотношение

$$i'_{d} \sqrt{t} = \text{const.}$$
 (8)

Из-за сложности гидродинамических условий работы макающегося электрода пока нет количественной характеристики кинетики электродных процессов, протекающих на нем. Поэтому макающиеся электроды очень редко применяются в полярографии расплавленных солей и при том только для аналитических целей.

Одним из способов обновления приэлектродного слоя является применение вибрирующих электродов. Такие электроды использованы в ряде работ [49—51]. Вибрирующий электрод, применяемый в ионных расплавах, представляет собой платиновую проволоку, которая запаяна в стеклянную трубку с выступающим кончиком, погруженным в расплавленный электролит. Верхняя часть электрода соединена с вертикальным вибратором Дитриха с частотой 50 *гц* и амплитудой 0,2 *мм*. Поскольку теория вибрирующего электрода мало разработана, он применялся лишь в небольшом числе исследований.

Приэлектродный слой лучше всего обновляется при использовании вращающихся электродов. В полярографии солевых расплавов вращающиеся проволочные электроды применялись в работе [52]. Для таких электродов зависимость предельного тока от скорости вращения выражается эмпирическим уравнением:

 $i_d = a \omega^{1/3},$

(9)

где ω — угловая скорость вращения проволочного электрода. В связи с тем, что теория диффузионных токов к цилиндрическому вращающемуся электроду пока отсутствует, этот электрод не нашел применения в полярографии ионных расплавов. Такая теория разработана только для вращающегося дискового электрода. Вопрос о применении вращающегося дискового электрода в полярографии ионных расплавов будет рассмотрен ниже в разделе 8 «Конвективная полярография».

В полярографии ионных расплавов, основанной на применении твердых электродов, кроме проблемы индикаторного электрода, важное значение имеет вопрос о втором рабочем электроде и об электроде сравнения. Удобнее всего в качестве второго рабочего электрода применять пластинку или спираль из того же материала, из которого изготовлен индикаторный электрод. Как было показано в работе [53], такой электрод можно считать почти неполяризующимся, если его поверхность по крайней мере в 50 раз превышает поверхность индикаторного электрода. В тех случаях, когда поляризацией второго рабочего электрода пренебречь нельзя, ее можно определить и учесть.

Что касается электрода сравнения, то в большинстве полярографических работ потенциал индикаторного электрода измерялся по отношению ко второму почти неполяризующемуся второму рабочему электроду [42]. Иногда в качестве электрода сравнения удобно применять ненагруженный током электрод из того же материала, что и индикаторный электрод. В ряде полярографических работ в качестве электродов сравнения применялись полуэлементы Ag/Ag⁺, Pb/Pb²⁺ и им подобные. Использование таких электродов сравнения связано с необходимостью применения диафрагм, что может вызывать дополнительные трудности (возникновение неопределенного межфазового потенциала, дополнительное сопротивление и т. д.).

5. ОБЫЧНАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ

Большинство полярографических исследований ионных расплавов выполнено на основе применения обычной полярографии, которую также можно назвать вольтаметрией. Идея этого приема заключается в том, что вольтамперная кривая записывается, как правило, автоматически, при контролируемом потенциале. Чаще всего напряжение накладывается таким образом, чтобы оно было' линейной функцией времени. При исследовании ионных расплавов удобнее всего снимать полярограммы при помощи автоматических полярографов, обычно применяемых при исследовании водных растворов. Для использования такого полярографа в работе с ионными расплавами необходимо дополнительное шунтирование, так как ионные расплавы обладают значительно более высокой электропроводностью, чем водные растворы. Величина добавочного шунта может быть рассчитана [54]. Шунтирование осуществляется таким образом, что гальванометр постоянно замкнут на сопротивление R_k , а отношение тока *i*, проходящего через гальванометр, к общему току *I* выражается соотношением

$$\frac{i}{I} = \frac{r}{R_k + R_g},\tag{10}$$

где r — сопротивление электролита, R_k — внешнее сопротивление, R_g — внутреннее сопротивление гальванометра. Для сохранения первоначальной шкалы шунта полярографа, изменив его в n раз, следует рассчитать сопротивление R_1 , исходя из уравнения

$$n = \frac{r}{R_k + R_g} : \frac{rR_1}{(R_k + R_g)(R_1 + R_k)}.$$
(11)

Диффузия к неподвижному электроду имеет нестационарный характер. Для описания этого процесса необходимо решить уравнение Фика

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2 c}{dx^2} \tag{12}$$

при следующих граничных условиях

$$c(x, 0) = c_0, \tag{13}$$

$$c(0, t) = 0,$$
 (14)

$$c(\delta, t) = c_0, \tag{15}$$

где c_0 — первоначальная концентрация деполяризатора, x — расстояние от электрода, t — время, δ — толщина диффузионного слоя. Если диффузия рассматривается к плоскому электроду, т. е. протекает линейно, то решение уравнения (12) с помощью интеграла Лапласа и с учетом условий (13), (14) и (15) может быть записано в виде:

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = \frac{c_0}{\delta} \left[1 + 2\sum_{k=1}^{\infty} \exp\left(-\pi^2 K^2 \frac{Dt}{\delta^2}\right) \right].$$
 (16)

При t_∞ имеем

$$i_{\infty} = nFD \frac{c_0}{\delta}.$$
 (17)

Пренебрегая в выражении (16) всеми членами суммы, кроме первого, получаем

$$t = \operatorname{const} - \frac{\delta^2}{\pi^2 \omega} \ln (i - i_{\infty}). \tag{18}$$

Экспериментальная проверка подтвердила справедливость уравнения (18) для ионных расплавов [38, 55].

В отличие от водных растворов, ионные расплавы находятся при высоких температурах. Поэтому у них тепловые потоки вызывают конвективную диффузию. Вопрос о конвективной диффузии к неподвижному электроду в ионных расплавах рассмотрен в работе [56]. Основная предпосылка для решения этой задачи заключается в следующем. Предполагается, что внутри диффузионного слоя δ перенос вещества осуществляется преимущественно благодаря диффузии. В остальной массе ионного расплава вне этого слоя перенос происходит за счет тепловой конвекции. Тогда будут справедливы уравнения:

$$c(0,t) = c_0 - g\delta + \frac{8g\delta}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\exp\left[-\pi^2 (2K+1)^2 \frac{Dt}{4\delta^2}\right]}{(2K+1)^2},$$
 (19)

$$\frac{dc\left(0,t\right)}{dx} = \frac{c_{0}-c_{1}}{\delta} \left[1+2\sum_{k=0}^{\infty} \exp\left(-\pi^{2}K^{2}\frac{Dt}{\delta^{2}}\right)\right], \quad (20)$$

где

$$=\frac{i}{nFD},$$
 (21)

 c_1 и c_0 — концентрация деполяризатора на поверхности электрода и в объеме электролита соответственно. Вместо граничного условия (15) для уравнения (20) вводится условие

g

$$c(0, t) = c_1.$$
 (22)

Для уравнения (19) вводится дополнительное следующее граничное условие:

$$\frac{dc\left(0,\,t\right)}{dx} = g. \tag{23}$$

Высота и форма полярографической волны, полученной в ионных расплавах с помощью твердых стационарных электродов, зависит от многих факторов. Зависимость от концентрации деполяризатора определяется уравнением

$$i_d = \frac{nFSD}{\delta} N, \qquad (24)$$

S — поверхность электрода, δ — толщина диффузионного слоя, N — мольная доля деполяризатора. Деполяризатором в полярографии называется вещество, восстанавливающееся или окисляющееся на электроде. Предельный ток зависит от площади индикаторного электрода или от глубины его погружения

$$d = kl, \tag{25}$$

где *l* — глубина погружения.

15

Применение диафрагмы несколько увеличивает высоту волны, однако делает ее менее четкой.

Ны, однако деласт се менее тегнен. На форму полярографической волны существенное влияние оказывает скорость наложения напряжения. Эта зависимость хорошо иллюстрируется поляризационными кривыми, привехорошо иллюстрируется поляризационными во вис 1. Такая за-



Рис. 1. Зависимость формы полярограммы от скорости наложения напряжения: 1-малая скорость, 2-средняя, 3-боль шая (выше 400 мв/сек)

денными на рис. 1. Такая зависимость была наблюдена в ряде работ [57]. Как видно из рис. 1, при достаточно быстрой съемке на поляризационной кривой появляется максимум. Здесь сказывается нестационарность диффузии к неподвижному твердому электроду. Такой максимум является результатом перехода к установившемуся току. При медленной съемке стационарность достигается за счет тепловой естественной конвекции. При очень быстрой съемке естественная конвекция уже не может обеспечить стационарность диффузионного слоя.

С учетом всех возможных случаев электродной поляризации в работе [58] было выведено наиболее общее уравнение полярографической волны для ионных расплавов, имеющее следующий вид:

$$i = \frac{\frac{i_d}{\varkappa'} - \frac{k''}{k'} \left(a''_m - \frac{i''_m - i}{\varkappa''} \right) \exp\left(\frac{\alpha \varphi nF}{RT}\right)}{\frac{1}{k'} \exp\left(\frac{\alpha \eta nF}{RT}\right) + \frac{1}{\varkappa'}},$$
(26)

где \varkappa' — константа скорости диффузии, \varkappa'' — константа скорости деполяризации, k' и k''—константы скорости разряда и ионизации, i_m'' —максимальная скорость деполяризации, α —кинетический коэффициент переноса. Уравнение (26) учитывает различные виды электродной поляризации: электрохимическую, концентрационную первого рода, концентрационную второго рода. В отдельных случаях одним или двумя из этих процессов можно пренебречь. Тогда уравнение (26) превращается в одно из более простых уравнений.

Если скорость разряда большая, величина i_d не превышает i_m'' , т. е.

$$\frac{1}{k'} \ll \frac{1}{\varkappa'}; \ i_d \ll i_m', \tag{27}$$

тогда первым членом знаменателя в уравнении (26) можно пренебречь

$$i = \frac{\frac{i_d}{\kappa'} - \frac{k''}{k'} \frac{i}{\kappa''} \exp\left(\frac{\varphi nF}{RT}\right)}{\frac{1}{\kappa'}},$$
 (28)

откуда

$$\varphi = \operatorname{const} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i}.$$
 (29)

Уравнение (29), идентичное уравнению, выведенному для ртутного капельного электрода, известно под названием уравнения Гейровского-Ильковича. Если скорость разряда очень большая, то при максимальной скорости транспорта частиц деполяризатора имеем

$$\frac{1}{k'} \ll \frac{1}{\kappa'},\tag{30}$$

$$i = \frac{\frac{i_d}{\varkappa_1} - \frac{k''}{k'} a_m'' \exp\left(\frac{\varphi nF}{RT}\right)}{\frac{1}{\varkappa'}},$$
(31)

откуд**а**

$$\varphi = \operatorname{const} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{i_d - i}.$$
 (32)

Это уравнение выведено впервые Кольтгофом и Лингейном для случая выделения металлов на индифферентном электроде.

Если скорость разряда является замедленной, тогда скоростью процесса, определяемого константой k'', можно пренебречь, особенно при высоких потенциалах, т. е.

$$k'' \ll k'; \quad \varphi \gg \varphi_{\rm p}, \tag{33}$$

где φ_p — равновесный потенциал электрода. Тогда уравнение (26) принимает вид:

$$i = \frac{\frac{l_d}{\varkappa'}}{\frac{1}{k'} \exp\left(\frac{\alpha \varphi nF}{RT}\right) + \frac{1}{\varkappa'}},$$
(34)

откуда

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_d - i}.$$
 (35)

Это уравнение впервые было выведено Фрумкиным и Багоцким для случая замедленного разряда [59].

Экспериментальные данные показывают, что при полярографическом исследовании ионных расплавов возможны все три случая, т. е. в зависимости от обстоятельств могут оказаться справедливыми уравнения (29), (32) и (35).

6. АНАЛИЗ ПОЛЯРОГРАММ

При полярографических исследованиях ионных расплавов с применением твердых электродов получаемые полярограммы нередко искажены максимумами (рис. 1). Такие максимумы могут быть обусловлены различными причинами. В связи с этим полярографические максимумы могут быть подразделены на 4 вида.

Максимум первого рода обусловлен неравномерной поляризацией электродов с жидкой поверхностью. В ионных расплавах такой случай возможен, если на твердом электроде выделяется жидкий металл (амальгамы, олово, свинец и им подобные) [40].

Максимум второго рода обусловлен механическим размешиванием жидкой капли. На твердых электродах пока не наблюден.

Максимум третьего рода обусловлен быстрой поляризацией твердого неподвижного электрода. Этот случай рассмотрен выше (рис. 1). Скорость электрохимической реакции восстановления деполяризатора, как известно, определяется формулой:

$$i = Kc \exp\left(-\frac{\alpha \varphi nF}{RT}\right). \tag{36}$$

При линейном возрастании во времени отрицательного потенциала электрода множитель $\left(-\frac{\alpha \varphi n F}{RT}\right)$ увеличивается и сила тока возрастает. Однако концентрация деполяризатора у поверхности электрода падает. По этой причине сила тока должна падать. Обеднение приэлектродного слоя приводит к тому, что концентрация деполяризатора на поверхности электрода становится равной нулю. Тогда сила тока будет определяться скоростью подачи деполяризатора из глубины раствора к поверхности электрода. После этого скорость процесса будет определяться ределяться выражением

$$i_d = nFD \frac{c_0}{\delta}.$$
 (37)

Величина δ (толщина диффузионного слоя) растет во времени, поэтому сила тока падает до тех пор, пока не будет достигнута такая граница диффузионного слоя, где конвекция подавляет диффузию. После этого сила тока временно достигает постоянного значения. В результате всех этих процессов на поляризационной кривой появляется максимум.

Максимум четвертого рода появляется в тех случаях, когда деполяризатор, реагируя на электроде, образует нерастворимые или поверхностноактивные соединения. Сперва при изменении потенциала сила тока увеличивается в соответствии с уравнением (36). Затем прореагировавший деполяризатор оседает или адсорбируется на поверхности электрода, что препятствует прохождению тока. Поэтому сила тока падает. Между активными и неактивными участками электродной поверхности устанавливается равновесие и сила тока стабилизируется. При дальнейшем увеличении потенциала это равновесие нарушается и сила тока опять возрастает. Максимумы четвертого рода неоднократно наблюдались при полярографических исследованиях ионных расплавов [60, 61].

Для получения хорошо воспроизводимых полярограмм большое значение имеет возможно более полное обновление поверхности электродов перед началом новой съемки. Как указано было выше, для деполяризации электродов применяют их короткое замыкание. В работе [62] было показано, что более эффективным приемом является применение периодической гальванической деполяризации электродов. При достаточно быстрых переключениях может возникать зарядный ток, средняя величина которого выражается уравнением

$$i = \frac{\varphi_i C}{\tau_2} \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_1}{rC}\right) \right], \tag{38}$$

где C — емкость полярографической ячейки, τ_1 — период поляризации, τ_2 — период деполяризации, φ_1 — приложенное напряжение, r — сопротивление ячейки. Возникновение зарядного тока может искажать полярограммы. Для устранения этого недостатка в работе [63] предложен прием, позволяющий регулировать период поляризации и деполяризации при помощи специального коммутатора.





Рис. 2. Полярограммы, полученные на твердых электродах:

-к атодная полярограмма CdCl₂ (N= =0,08 мол.%) на фоне NaCl--KCl; 2-катодная полярограмма AgCl (N=0,05 мол.%) на фоне NaCl--KCl; 3-катодная полярограмма NaBr (N=0,0012 мол.%) на фоне LiNO₃--NaNO₃--KNO₈ (восстановление брома) Рис. 3. Приемы измерения высоты волны для различного типа полярограмм

Обычно полярограмма, полученная при помощи твердых электродов, имеет вид кривой на рис. 2. При этом определение высоты волны особых трудностей не вызывает. Такие затрудне-

18

2*

ния могут возникать в случае ступенчатых или искаженных полярограмм. Некоторые случаи таких полярограмм и определение на них высот волн приведены на рис. 3. Следует указать, что эти приемы носят довольно условный характер.

Что эти присмы носят довольно условани переские волны, полу-Как было указано выше, полярографические волны, полученные с применением твердых электродов, могут быть описаны одним из следующих уравнений: (29), (32) и (35). В этих уравнениях константы равны потенциалу полуволны, т. е.

 $const = \varphi_{1/2}$. (39)

При анализе полярограмм наибольший интерес представляет построение графиков в координатах $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$ или $\varphi - \lg (i_d - i)$. Если график в координатах $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$ представляет собой прямую линию, то из этого сдедует, что исследуемый электродный процесс описывается либо уравнением (29), либо уравнением (35).

нением (33). Участок AC (рис. 2) полярографической кривой часто приближается к прямой. Это вытекает из самой природы симметричных S-образных кривых, описываемых уравнением

(29). В точке
$$i = \frac{id}{2}$$
 имеем:
 $\varphi = \text{const} - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{\frac{id}{2} \pm \Delta i}{\frac{id}{2} \pm \Delta i},$
(40)

где

$$\Delta i = \left(\frac{i_d}{2} - i\right).$$

(41)

Разложив функцию (4Э) в ряд, получим:

$$\varphi = \text{const} - \frac{2,3RT}{nF} \sum_{n=1}^{\infty} \pm \frac{[(\Delta i)^{2n-1}]}{i_d (2n-1)}.$$
 (42)

Для очень малых *\i можно записать*:

$$\varphi \approx \text{const} \pm \frac{2,3RT}{nF} \frac{\Delta i}{i_d}.$$
 (43)

Участок кривой, описываемый выражением (43), можно рассматривать как прямую. Это обстоятельство иногда затрудняет нахождение точки перегиба и установление по ней потенциала полуводны. Исследование прямолинейного участка полярограммы в координатах $\varphi - \lg (i_d - i)$ или $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$ не приводит к уравнению прямой. Действительно, исследование прямой

$$\varphi = \varphi_0 - K_i \tag{44}$$

в координатах $\varphi - \varkappa$, $\left(\varkappa = \lg \frac{i}{i_d - i}\right)$ дает

$$x = \lg \frac{\varphi - \varphi_0}{K_{i_d} - (\varphi - \varphi_0)}.$$
 (45)

Уравнение (45) отражает симметричную S-образную линию. Расположение точек на такой кривой часто принимают за естественный разброс, чем вносят серьезную ошибку в анализ полярограмм и делают неправильные выводы о применимости тех или иных уравнений.

7. АНОДНАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ. ПРОИЗВОДНАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ

Предельные токи в ионных расплавах наблюдаются как при восстановительных процессах на катоде, так и при окислительных на аноде. Последние лежат в основе анодной полярографии. Для ионных расплавов известно несколько исследований в области анодной полярографии. Так, например, Човнык [64] получил анодную полярограмму окисления двухвалентного олова. При этом была использована ячейка

 $Ag \begin{vmatrix} A1Br_3 - NaBr \\ AgBr (5\%) \end{vmatrix}$ Асбестовая $\begin{vmatrix} A1Br_3 - NaBr \\ SnCl_2 (0,37\%) \end{vmatrix}$ Pt.

Окисление Sn²⁺→Sn⁴⁺ сопровождается только концентрационной поляризацией. В работе была подтверждена справедливость уравнения (29). Интересным примером анодной полярографии является работа [65], в которой исследовано полярографическое поведение ионов серы S²⁻ в расплавленных электролитах. Авторы [65] применяли в качестве катода брусок, отлитый из сернистого свинца. Вторым катодом служил металлический свинец. Индикаторный анод представлял собой графитовый стержень, обтянутый тугоплавким стеклом. Его потенциал измерялся по отношению к свинцовому электроду сравнения. В качестве электролита применялась расплавленная смесь NaCl—KCl. Предельный ток был пропорционален концентрации ионов серы. В работах [5, 66, 116] была показана возможность анодного полярографического определения ряда анионов на фоне расплавленных нитратов.

К анодной полярографии также относились работы Ляликова и сотр. [67, 68], в которых описано полярографическое поведение анионов NO₂⁻, J⁻, Br⁻, Cr₂O₇²⁻, VO₃⁻ на фоне расплавленных нитратов. Методике анодной полярографии в ионных расплавах посвящена работа [69]. Авторы [69], применяя в качестве фона расплавленную систему NaCl—CaCl₂, показали,

что для этих целей платиновые индикаторные микроаноды мало пригодны. Лучшие результаты дает применение вольфрамовых и графитовых микроанодов. В работе [70] выполнено исследование полярографического поведения анионов (Cl-, Br-, J- и SO₃²⁻) на фоне расплавленных карбонатов щелочных металлов. В этой работе была показана возможность количественного определения этих анионов. В ряде работ [71, 72] анодная полярография ионных расплавов использована для количественного определения растворимости металлов в этих средах, например, в расплавленных галогенидах. Анодная полярография может применяться не только для количественного определения анионов, но и для определения катионов, способных окислиться на аноде. Например, анодная волна окисла марганца, растворенного в боро-силикатном расплаве, получается более четкой, чем катодная [73]. При анодном полярографировании ионных расплавов не происходит выделения осадков. Поэтому анодные волны хорошо описываются уравнением (29).

Для исследования ионных расплавов нередко применялась производная полярография. Производные полярографические кривые получают дифференцированием обычных полярограмм. Так, например, дифференцируя уравнение (29), получаем

$$\frac{d\varphi}{di} = -\frac{RT}{nF} \left(\frac{1}{i} + \frac{1}{i_d - 1} \right), \tag{46}$$

$$\frac{d^2\varphi}{di^2} = \frac{RT}{nF} \left[\frac{1}{i^2} - \frac{1}{(i_d - i)^2} \right].$$
 (47)

Из уравнения (47) следует, что $\frac{d^2\varphi}{di^2} = 0$, когда $i = \frac{i_d}{2}$. Полярографическая кривая при $i = \frac{i_d}{i}$ имеет точку перегиба, которая на первой производной отвечает максимальному значению $\frac{d\varphi}{di}$. Потенциал максимума на производной кривой соответствует потенциалу полуволны, а высота его должна быть пропорциональна концентрации деполяризатора.

В полярографии ионных расплавов для получения производных полярограмм обычно пользуются способом электрического дифференцирования с помощью электролитического конденсатора [74, 75]. Так, например, в работе [76] производная полярография была использована для исследования ячейки типа

$$\operatorname{Ag} \begin{vmatrix} \operatorname{AlBr}_{3} - \operatorname{NaCl} \\ +5\% \operatorname{AgBr} \end{vmatrix} \operatorname{Accecr} \begin{vmatrix} \operatorname{AlBr}_{3} - \operatorname{NaCl} \\ + \operatorname{M}^{n+} \end{vmatrix} \operatorname{Pt}.$$

На рис. 4 представлены производная и обычная полярограммы, полученные при исследовании ячеек указанного типа, когда M^{n+} соответствует ионам H⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Co²⁺. Как видно из этого рисунка, на обычной полярограмме фиксируются лишь едва заметные волны, в то время как на производной полярограмме видны отчетливые пики. Позже производная полярография была использована для исследования ионных расплавов в ряде работ [77—79]. В работе [80] с помощью производной полярографии удалось установить ступенчатое восстановление ионов Cu²⁺ на фоне Li₂CO₃—K₂CO₃. Соответствующие поляро-



Рис. 4. Обычная и производная полярограммы расплава, содержащего по 0,04% CoCl₂, CdCl₂, PbCl₂ при температуре 254° C

Рис. 5. Полярограмма для СиО на фоне Li₂CO₃—K₂CO₃ при температуре 640° С: 1-обычная полярограмма, 2-производная

граммы приведены на рис. 5. Как видно из этого рисунка, на основании обычной полярограммы нельзя было бы судить о ступенчатом восстановлении, так как на ней наблюдается только одна волна. Для исследования ионных расплавов производная полярография представляет большой интерес, так как обладает рядом преимуществ, которые сводятся к следующему.

1. Этот метод более чувствителен по сравнению с обычной полярографией.

2. Уравнение (37) лучше соблюдается для производных пиков, чем для высот обычных волн.

3. Возможность появления полярографических максимумов различного рода в производной полярографии не имеет значения.

4. Методом производной полярографии можно определять деполяризаторы, имеющие очень близкие потенциалы электродных реакций и потенциалы полуволн, при их совместном присутствии в расплавах. Очень часто, когда на обычной полярограмме наблюдается одна волна, на производной полярограмме можно обнаружить несколько пиков. Производной полярограммой можно воспользоваться для разделения слившихся волн двух деполяризаторов с близкими потенциалами полуволн.

5. Высоту производного максимума можно измерить более точно, чем высоту обычной полярографической волны.

6. Производная полярограмма позволяет фиксировать ступенчатые электродные процессы в тех случаях, когда вследствие близости потенциалов электродных реакций этого не удается наблюдать на обычных полярограммах.

Особый интерес приобретает производная полярография в условиях конвективной диффузии, т. е. для получения производных полярограмм с помощью вращающегося дискового электрода [81].

8. КОНВЕКТИВНАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ

Конвективная полярография основана на применении вращающегося дискового электрода. Последний является единственным типом твердого электрода, для поведения которого выведены строгие количественные соотношения [800]. Эти соотношения имеют вид:

$$i_d = 0.62 AnFND^{2/3} \gamma^{-1/6} \omega^{1/2},$$
 (48)

$$\delta = 1,62D^{1/3}\gamma^{1/6}\omega^{-1/2},\tag{49}$$

где N — мольная доля деполяризатора, у — кинематическая вязкость расплава ($v = \frac{\sigma}{d}$), где σ — вязкость ионного расплава, d — его плотность, ω — угловая скорость вращения дискового электрода,
 δ — толщина диффузионного слоя. Применение вращающегося дискового электрода в полярографии решает проблему обновления приэлектродного слоя и создает условия стационарной диффузии. Вращающийся дисковый электрод в полярографии ионных расплавов впервые был применен в работе [82], позже он был применен во многих других полярографических работах [40]. Такой электрод представляет собой либо торец проволоки (платиновой, вольфрамовой и др.), впаянный в толстостенную трубку (стеклянную или керамическую), либо диск, вправленный в керамическую или стеклянную трубку. В последнем случае применяются специальные огнеупорные замазки для заделывания зазоров между стенками трубки и металлическим стержнем. В конвективной полярографии применялось два типа вращающихся электродов: микродисковый и макродисковый. Микродисковый электрод имеет площадь 7.10⁻³ см², а макродисковый — 0,2 см². Вращение дискового электрода осуществляется при помощи специального электромотора, снабженного редуктором [83]. Для того, чтобы сохранялся ламинарный поток жидкости, число Рейнольдса, выраженное формулой

$$Re = \frac{\omega r^2}{\gamma}$$
(50)

(ω — угловая скорость, r — радиус диска, γ — кинематическая вязкость), не должно превышать 10³. Это соответствует 250—1500 об/мин. При больших скоростях вращения электрода

может сказываться его вибрация. Этот вопрос исследован в работе [84], в которой показано, что относительный вклад вибрации I_1/I_0 может быть оценен по формуле

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{\sqrt{\frac{3}{2\pi}} A}{1.9\gamma^{-1/6} D^{1/6} R},$$
(51)

где I_1 — поверхность вибрирующего диска, I_0 — поверхность идеально вращающегося диска, A — амплитуда колебаний при вибрации, R — радиус диска. В первом приближении это отношение равно A/R.

В работах [82, 85—88] было показано, что в ионных расплавах уравнения (48) и (49) соблюдаются даже лучше, чем в водных растворах. В частности в выражении

$$i_d = K \omega^n \tag{52}$$

в ионных расплавах показатель n ближе к 0,5, чем в водных растворах.

Применение вращающегося дискового электрода в полярографии ионных расплавов позволяет в несколько раз (почти на один порядок) повысить чувствительность определений, особенно при использовании макродискового электрода. Вращающийся дисковый электрод может применяться для получения как простых, так и производных полярограмм. В зависимости от природы электродных процессов полярографические волны, полученные с помощью вращающегося дискового электрода, могут описываться одним из вышеприведенных уравнений: (29), (32), (35). Как правило, диффузия к вращающемуся дисковому электроду имеет стационарный характер. Однако, при очень медленном вращении, при очень быстром наложении потенциала и при других условиях, способствующих нестационарности, диффузия к соответствующему электроду может носить и нестационарный характер. Эта задача рассмотрена в работах [57, 87, 89-90], в которых выведено уравнение. характеризующее нестационарность электродного процесса к вращающемуся дисковому электроду. Это уравнение имеет вид:

$$\frac{i}{i_d} = [1 - \exp\left(-u\right)] + \left(1 - \frac{\pi}{\alpha} \operatorname{ctg} \frac{\pi}{\alpha}\right) \exp\left(-u\right) - \frac{2\Sigma}{n^2 \alpha^2 - 1} \exp\left(n^2 \alpha^2 u\right),$$
(53)

где

$$\iota = \frac{nF}{RT} V, \tag{54}$$

V-скорость наложения потенциала,

$$\alpha = \frac{\pi}{\delta} \sqrt{\frac{D}{\sigma}},\tag{55}$$

25

$$\sigma = \frac{nF}{RT}.$$
 (56)

В этой работе также показано, что при α<2 на полярограммах появляются максимумы и процессы становятся нестационарными. Условие стационарности для дискового вращающегося электрода можно записать:

$$\left(\frac{T}{n}\cdot\frac{m}{V}\right)^{1/2}\Pr^{-1/6} > 222,$$
 (57)

где *m* — скорость вращения электрода, *об/сек*; *V* — скорость наложения потенциала; Pr — диффузионное число Прандтля.

Применение вращающегося дискового электрода в ионных расплавах позволяет решать задачи, которые не могут быть решены с помощью стационарных электродов. К таким задачам относятся: определение коэффициентов диффузии, определение толщины диффузионного слоя.

Коэффициенты диффузии вычисляются на основании уравнения (48). Для этого, кроме предельного тока, концентрации и угловой скорости вращения электрода, необходимо еще знать вязкость и плотность ионного расплава. Такой способ определения коэффициентов диффузии считается одним из наиболее удобных и достаточно точных.

Определение толщины диффузионного слоя производится на основании уравнения (49). Если известен коэффициент диффузии, определение толщины диффузионного слоя труда не представляет. Многочисленные исследования [79, 83, 85, 86, 88, 92] показали, что в условиях конвективной диффузии толщина диффузионного приэлектродного слоя в ионных расплавах составляет величину порядка 10⁻³ см.

Применение конвективной полярографии позволяет выяснять такие вопросы, решение которых невозможно с помощью стационарных твердых электродов. Примером такой задачи является катодное восстановление галогенов, исследованное в работах [81, 93]. В последней работе применялся графитовый катод.

В работе [91] сделана попытка уточнить основное уравнение (48) конвективной полярографии. Усовершенствованное уравнение имеет вид

$$i_{d} = \frac{0.554}{0.8934 + 0.316 \left(\frac{D}{\gamma}\right)^{0.36}} nFD^{2/3} \gamma^{-1/6} \omega^{1/2} N.$$
 58)

Справедливость этого уравнения проверена в работе [95], в которой исследовано восстановление ионов серебра на фоне NaNO₃—KNO₃. В ионных расплавах (включая расплавленные кристаллогидраты) вращающиеся дисковые электроды применялись в температурном интервале 50—620°С. При высоких температурах (1300—1500°С) вращающиеся дисковые электроды особой конструкции применялись для исследования электродных процессов в расплавленных шлаках [96—98].

9. ПОЛЯРОСКОПИЯ, ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЯ, ПЕРЕМЕННОТОКОВАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ

9.1. Поляроскопия

Как было указано выше, для получения воспроизводимых полярограмм, полученных с помощью твердых электродов, применяют короткое замыкание для обновления поверхности электродов. Если с электродами не произошло необратимых изменений, они возвращаются к первоначальному состоянию [94, 99]. Более надежные результаты дает непрерывная деполяризация электродов во время съемки полярограмм. Однако при этом последние могут искажаться конденсаторными токами. Чем в большей мере электрод подвергается действию тока, тем труднее он возвращается к первоначальному состоянию. Недостатком медленной записи полярограмм является иногда существенное изменение электродной поверхности. При этом короткое замыкание электродов не всегда приводит к их обновлению. Во время быстрой съемки состояние электродной поверхности почти не изменяется, однако возможно появление максимумов на полярограмме. При учете недостатков как очень медленной, так и очень быстрой съемки, в работах [100-102] предложен и обоснован способ снятия полярограмм, получивший название низкочастотной поляроскопии. Способ основан на использовании импульсной техники. Поляроскопическая схема приведена на рис. 6. В приведенной схеме блок 1 является источником пилообразных или прямоугольных импульсов, которые подаются на индикаторный и рабочий электроды. В зависимости от величины гасящего сопротивления R система работает с заданным током либо с заданным напряжением. Падение напряжения на эталонном сопротивлении r, пропорциональное току і, измеряется в точке А. Потенциал ф индикаторного электрода 4 относительно неполяризованного электрода сравнения 6 измеряется в точке D. В точках В и С после включения

дифференцирующих емкостей измеряются величины

Регистрирующий прибор представляет собой электронно-лучевую трубку с высокоомным входом. Прибор снабжен экраном с длительным послесвечением. В промежутках между импульсами контакт *K*, управляемый от блока *1*, замыкает накоротко электроды *4* и *5* с целью их деполяризации. Низкочастотная

 $\frac{di}{dt}$ H $\frac{d\varphi}{dt}$

поляроскопическая установка позволяет записать следующие зависимости:

$$i-\varphi; \ \frac{di}{d\varphi}-\varphi; \ \frac{di}{d\varphi}-i; \ \frac{d\varphi}{di}-\varphi; \ \frac{d\varphi}{di}-i.$$

Примеры таких кривых, снятых на вышеописанной поляроскопической установке, приведены на рис. 7. Они относятся к





Рис. 6. Поляроскопическая схема: 1-источник пилообразных, или прямоугольных импульсов; 2-генератор развертный электрод; 5-второй рабочий электрод; 6-электрод сравнения; А, В, С, D, Е, Fточки переключения для снятия полярограмм в различных координатах; R-гасящее сопротивление; r-эталонное сопротивление; k-контакт

Рис. 7. Различные виды полярографических зависимостей для PbCl₂ на фоне NaCl—ҚCl при 720° С, записанных на поляроскопической установке

PbCl₂ на фоне расплавленной смеси NaCl—KCl при температуре 720° С. Как видно из рис. 7, при помощи поляроскопической установки можно снять неискаженные «классические» полярограммы. Время съемки одной полярограммы составляет 10 сек. Это время примерно в 10 раз меньше времени снятия обычной полярограммы на твердых электродах. В этом отношении низкочастотная поляроскопия занимает промежуточное положение между осциллополярографией и обычной полярографией. Низкочастотная поляроскопия применялась в ряде исследований ионных расплавов [40, 101, 103].

9.2. Осциллополярография

Осциллополярография характеризуется рядом экспериментальных методов, основанных на поляризации электрода переменным напряжением или током, либо отдельными импульсами напряжения или тока с осциллографической записью наблюдаемых поляризационных кривых. Различают осциллополярографические методы при заданном напряжении и при заданной силе тока [104].

При осциллополярографическом исследовании ионных расплавов применялись либо капельные ртутные электроды, либо твердые электроды.

Осциллополярографические исследования ионных расплавов с применением ртутных капельных электродов существенно не отличаются от таковых в водных растворах. Как известно, в этом случае высота осциллополярографического пика определяется уравнением:

$$i_p = 0,447 n F A C D^{1/2} \left(\frac{n F V}{RT}\right)^{1/2},$$
 (59)

*i*_p — ток пика, V — скорость наложения напряжения.

Осциллополярографические исследования ионных расплавов с использованием ртутного капельного электрода в основном были выполнены Франчини и сотр. [105-108]. В этих исследованиях в качестве фонов применялись: расплав NaCl-AlCl₃ [108], смеси нитратов щелочных металлов LiNO₃-NaNO₃-KNO₃ и NaNO₃—KNO₃ [106—109], расплавленные тиоцианаты [107], расплавленные ацетаты [110]. В этих фонах было исследовано поведение ионов Cu+, Zn²⁺, Cd²⁺, Tl+, Eu³⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cl⁻, Br⁻, J⁻. Индикаторным являлся ртутный капельный электрод, вторым электродом служила платиновая спираль с большой поверхностью. В качестве электрода сравнения применялся Ag/AgCl-электрод. Справедливость уравнения (59) позволяет определять коэффициенты диффузии и концентрации деполяризаторов. В этих работах в некоторых случаях определены кинетические параметры электродных процессов. В частности, отмечен необратимый разряд ионов Ni²⁺ и Zn²⁺. Некоторая необратимость наблюдалась и при разряде других ионов (Tl+, Pb²⁺). Необратимые процессы описываются уравнением

$$E_{p} = \frac{RT}{\alpha nF} \left[\text{const} - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\alpha nF}{RT} \right) V \right]. \tag{60}$$

В работе [109] при применении метода Дефорда исследовано комплексообразование в ионных расплавах.

Поскольку для исследования ионных расплавов возможности применения ртутного капельного электрода весьма ограничены, значительно большее число осциллополярографических работ выполнено на основе использования твердых электродов.

Первые выполненные в этом отношении работы [111, 112] показали большую ценность осциллополярографического метода для исследования ионных расплавов. Этот метод имеет следующие преимущества по сравнению с обычной полярографией на твердых электродах.

а. Благодаря быстрому времени поляризации и деполяризации происходит почти полное восстановление электродной поверхности.

б. Возможность возникновения полярографических максимумов не имеет значения.

Осциллополярографические исследования ионных расплавов, основанные на применении твердых электродов, показали справедливость следующих соотношений:

$$i_{p} = 0,447 \ \frac{F^{3/2}}{R^{1/2}T^{1/2}} n^{3/2} qc D^{1/2} V^{1/2}, \tag{61}$$

$$\varphi_p - \varphi_{p|2} = 2,19 \frac{RT}{nF},\tag{62}$$

$$\varphi_p = \varphi_{1/2} - 1.11 \frac{RT}{nF},$$
 (63)

где i_p — сила тока пика, q — площадь электрода, c — концентрация, V — скорость наложения напряжения, φ_p — потенциал пика. Эти уравнения справедливы для тех случаев, когда вещества, выделяющиеся на поверхности электрода, немедленно с нее удаляются. Если они накапливаются на электроде и в нем нерастворимы, справедливыми оказываются следующие уравнения:

$$i_{p} = 0.611 \frac{F^{3/2}}{R^{1/2}T^{1/2}} q n^{3/2} c D^{1/2} V^{1/2}, \qquad (64)$$

$$\varphi_p = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln f(c) - 0.854 \frac{RT}{nF}.$$
 (65)

Наконец, в случае необратимого процесса справедливо уравнение:

$$i_{p} = \frac{0.5 F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} n \left(\alpha n_{\alpha} \right)^{1/2} qc D^{1/2} V^{1/2}, \tag{66}$$

где α — кинетический коэффициент переноса, n_{α} — число электронов в стадии, определяющей скорость электродного процесса. В этих работах определены коэффициенты диффузии, а также концентрации деполяризаторов в расплавленных фонах NaCl—KCl и LiCl—KCl. Аналогичные исследования выполнены также в работах [113—115]. В работе [115] для характеристики необратимого процесса предложены уравнения:

$$\dot{i}_{p} = K(\alpha, \lambda) i_{p}, \qquad (67)$$

$$\varphi_{p/2} - \varphi_p = \Delta \left(\alpha, \lambda \right) \frac{RT}{nF}, \qquad (68)$$

где i_p определяется уравнением (64),

 $\lambda = \frac{K_{1b}^{0} \left(\frac{K_{1fc}^{0}}{K_{2}^{0}}\right)^{-\alpha}}{\sqrt{D} \sqrt{\frac{nFV}{RT}}},$

В уравнении (69) f — коэффициент активности K_1^0 и K_2^0 константы скорости электродных процессов, $cm/ce\kappa$, при $\varphi=0$. В этой работе на фоне LiCl—KCl исследовано восстановление следующих ионов: Cu⁺, Tl⁺, Ag⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Bi³⁺, Cr³⁺, Cr²⁺, а также определены их коэффициенты диффузии. Отмечено квазиобратимое восстановление ионов Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ при скоростях наложения напряжения $V>0,5 \ e/ce\kappa$. Аналогичное исследование также выполнено на фоне NaCl— KCl (для восстановления ионов Ag⁺, Cu⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Pb²⁺ при 710° C).

Осциллополярография является удобным и надежным методом для исследования обратимости электродных реакций в ионных расплавах. Критериями обратимости являются подчинения уравнениям (61), (62), (63) и (64). Как было показано в работе [139], дополнительным критерием обратимости может служить уравнение Шевчика

$$\Delta \varphi = \varphi_{\kappa} - \varphi_{a} = 3, 2 \frac{RT}{nF}, \qquad (70)$$

где $\varphi_{\rm K}$ — потенциал катодного пика, $\varphi_{\rm a}$ — потенциал анодного пика. В этой работе на ячейку накладывались синусоидальные импульсы, в качестве индикаторного электрода применялся торец платиновой проволоки (диаметр 0,1 *мм*). Площадь второго рабочего электрода была в 1000 раз больше. Исследование полярографического поведения ионов Cd²⁺ и Ni²⁺ на фоне NaCl—KCl при температуре 993° К показало, что разряд ионов кадмия происходит обратимо, а ионов никеля — необратимо. Цикл осциллополярографических исследований ионных расплавов с применением твердых электродов выполнен Шмидтом [117, 118]. В этих работах изучено восстановление ионов Cu⁺, Ag⁺, Tl⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, Ni²⁺ на фоне LiCl — NaCl—KCl при 450° С с применением твердых платиновых электродов. В этих работах на основании анализа кривых φ —*t* (потенциал—время) выведены некоторые соотношения, характеризующие кинетику электродных процессов.

Для случая растворимого электродного продукта предложено уравнение

$$i_0 S_{(t)} t^{-1/2} = -\frac{1}{k_p} \varphi_p + \frac{m_m - m_m \varphi_m}{K_m + K_m' \varphi_m} + \frac{1}{k_k' \varphi_k}.$$
 (71)

 $S_{(t)}$ — функция, характеризующая изменение плотности тока со временем, k_p — константа скорости диффузии в электроде,

31

(69)

 k'_{k} — константа скорости электродной реакции, K_{m} и K'_{m} — константы диффузии окисленных и восстановленных частиц, m_{m} — концентрация окисленных частиц, m'_{m} — концентрация восстановленных частиц.

В случае нерастворимых продуктов электролиза уравнение 71) приобретает вид:

$$i_0 S_{(t)} t^{-1/2} = -\frac{g}{k_p} \varphi_p - \frac{m_m - xy \varphi_m}{K_m} + \frac{1}{k'_k \varphi_k}, \qquad (72)$$

где

$$\varphi_p = -k_p i_p t^{-1/2},$$
 (73)

$$\varphi_{m} = \frac{m_{m} - K_{m} i_{m} t^{-1/2}}{m'_{m} + K'_{m} i_{m} t^{-1/2}},$$
(74)

$$\varphi_k = \frac{1}{k_k i_k t^{-1/2}},\tag{75}$$

у — количество вещества, отложившегося на единице поверхности электрода, g — его активность на поверхности электрода.

При этом функция S₍₁₎ имеет вид

$$S_{(t)} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin \frac{2n\pi t}{T} + Bn \cos \frac{2n\pi t}{T}, \qquad (76)$$

t — время, *T* — период переменного тока.

При больших \hat{t} квазистационарность процесса будет характеризовать функция θ , имеющая вид

$$\theta = \sqrt{\frac{2}{T}} \lim [S_{(t)} t^{-1/2}].$$
 (77)

Кроме определений концентраций деполяризаторов и коэффициентов диффузии, осциллополярограммы могут быть использованы для суждения о кинетике электродных процессов, характеризуемой функцией θ. Эта функция может быть определена из длины ступени на осциллополярограмме. Для величины Δθ Шмидт предложил уравнение

$$\Delta \theta = \frac{i}{i_0 \sqrt{\frac{T}{2}}} \left[\frac{m_m}{K_m} - \frac{ymzF}{\sqrt{\frac{T}{2}}} \right] - 0,05.$$
(78)

Для выделения Sb, Bi и Pd Шмидт подтвердил справедливость уравнения Кольтгофа—Лингейна (32). Кроме того, он определил относительные стандартные электродные потенциалы исследованных металлов.

В работе [119] выполнено осциллополярографическое исследование фторидно-хлоридных расплавов, содержащих соединения титана, позволившее выяснить механизм электродных реакций.

По данным работы [120], осциллополярографический метод применен для исследования разряда ионов Tl⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Nb³⁺, Ta³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ на фоне LiCl—KCl, а также ионов Cu²⁺, Pb²⁺, Tl⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ на фоне NaNO₃—KNO₃. В этой работе осциллополярографический метод применялся как с заданным напряжением, так и с заданным током.

Метод с заданным напряжением рекомендуется для аналитических целей, а с заданным током для исследования кинетики электродных реакций. Для интерпретации результатов осциллополярографических исследований пользовались кривыми

$$\frac{dE}{dt} - f(E); \quad i - E \quad H \quad \frac{di}{dE} - E$$

Интерпретация результатов, полученных на фоне расплавленных нитратов, усложнялась тем, что сам фон давал очень сложные осциллополярограммы.

В работе [121] осциллополярография с заданным током применена для исследования кинетики электродных процессов при восстановлении K₂Cr₂O₇, PbO, CuO, Bi₂O₃ и Fe₂O₃ на фоне расплавленной смеси Li₂CO₃—K₂CO₃.

Осциллополярографии на фоне расплавленных нитратов были посвящены также работы [122, 123].

9.3. Переменнотоковая полярография

Этот вид полярографии основан на закономерностях поляризации электрода переменным током. Основы теории переменнотоковой полярографии изложены в ряде монографий и статей [124—127].

Сущность ее заключается в том, что на полярографическую ячейку кроме постоянного налагается еще переменный ток. Регистрируются только сигналы, обусловленные переменным током.

Для исследования ионных расплавов переменнотоковая полярография впервые была применена в работе [128]. Как известно, изменение потенциала при поляризации электрода переменным током определяется уравнением

$$\Delta \varphi = i_0 \frac{RT}{n^2 F^2 c \sqrt{D\omega}} \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right), \qquad (79)$$

где i_0 — амплитуда переменного тока, ω — его круговая частота. Переменнотоковые полярограммы характеризуются пиками,

высоты которых описываются уравнением:

$$i_{\text{Makc}} = \frac{n^2 F^2}{4RT} A D^{1/2} \omega^{1/2} E_m c, \qquad (80)$$

E_m — амплитуда переменного напряжения, *с* — концентрация деполяризатора. Температурный коэффициент тока передается выражением

$$\frac{di}{dT} = \frac{1}{2} \frac{Q}{RT} - \frac{1}{T}, \qquad (81)$$

Q — энергия активации диффузии.

В работе [128] на примере изучения разряда ионов Cd²⁺ на фоне LiCl—KCl показана принципиальная возможность применения переменнотоковой полярографии для исследования ионных расплавов с использованием твердых неподвижных электродов. В последующих работах [129, 130] показано, что применительно к ионным расплавам переменнотоковая полярография может быть с успехом использована для решения слелующих задач.

а. Количественное определение деполяризатора в ионном расплаве.

б. Определение концентрации нескольких деполяризаторов при их совместном присутствии в ионном расплаве.

в. Определение обратимости электродных реакций.

г. Определение кинетических параметров, характеризующих электродные реакции. (Ток обмена, константа скорости электродной реакции).

В работах [129, 130] в таком аспекте исследовано поведение ионов Ag⁺, Tl⁺, Cd²⁺ и Co²⁺ на фоне LiCl—KCl.

Преимуществами переменнотоковой полярографии являются ее большая чувствительность и высокая разрешающая способность, а также возможность определения кинетических параметров электродных реакций.

10. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

10.1. Особенности полярографических методов

Полярографические методы с успехом могут быть использованы для исследования механизма и кинетики электродных реакций в ионных расплавах. Особенностями полярографических методов являются:

а) низкие концентрации деполяризаторов;

б) возможность использования почти неполяризующегося второго электрода в качестве электрода сравнения;

в) возможность вычисления всех параметров, определяющих электрохимическую кинетику. Электродные процессы при электролизе с применением твердых электродов могут сопровождаться такими явлениями.

1. Концентрационная поляризация первого рода, обусловленная диффузией и миграцией ионов.

2. Концентрационная поляризация второго рода, обусловленная деполяризацией электрода и уходом с его поверхности веществ, выделяющихся во время электролиза.

3. Электрохимическая поляризация, вызванная замедленным разрядом.

Первое явление сомнений не вызывает. Против возможности концентрационной поляризации второго рода имелись возражения [131, 132]. По нашему мнению, концентрационная поляризация второго рода неизбежна по следующим причинам.

а. Выделившийся на катоде металл может взаимодействовать с электролитом и с кислородом воздуха, например

$$Pb + NaNO_3 = PbO + NaNO_2, \qquad (82)$$

$$Cd + CdCl_2 = 2CdCl, \qquad (83)$$

$$Zn + \frac{1}{2}O_2 = ZnO.$$
 (84)

б. При высоких температурах коэффициенты диффузии многих металлов таковы, что последние могут диффундировать в глубь твердого электрода. В этом случае должно быть справедливым соотношение

$$\frac{c_m}{c_i} = \sqrt{\frac{D_i}{D_m}},\tag{85}$$

 c_m — концентрация выделяющегося металла на поверхности электрода, c_i — концентрация ионов металла в расплаве, D_m и D_i — соответствующие коэффициенты диффузии. Пользуясь формулой линейного смещения атомов в результате диффузии, можно вычислить глубину проникновения металла в поверхность электрода во время одной полярографической съемки по формуле

$$\Delta x = 2a \sqrt{D_m \tau}, \qquad (86)$$

где Δx — глубина проникновения, τ — время полярографической съемки, a — коэффициент, который для рассматриваемого случая равен 0,5.

В работе [133] показано, что величина c_m составляет примерно 10 ат.%. Приняв $\tau = 100 \ сек$, $D_m = 10^{-12} \ cm^2/сек$, для Δx получаем $10^{-5} \ cm$, что соответствует примерно 1000 атомных слоев. Таким образом, в случае сплавообразования твердый электрод в какой-то мере ведет себя подобно амальгамному электроду.

в. При съемке полярограммы происходит постепенное заполнение поверхности электрода выделяющимся на нем веще-

3*

ством. Поэтому до определенного момента поверхностная концентрация выделяющегося металла будет определяться уравнением:

$$c_m = K \int_0^{\infty} dt. \tag{87}$$

Что касается электрохимической поляризации в ионных расплавах, то многими она также отрицается [134-137]. Однако более детальное рассмотрение этого вопроса [138] показало, что во многих случаях при осаждении чужеродного металла на твердом электроде электрохимическая поляризация наблюдается [117, 118, 139]. Поэтому при теоретическом анализе полярографических волн необходимо учитывать все указанные выше типы электродной поляризации. Уравнение (26) (см. стр. 16) выведено с учетом всех этих видов поляризации. В зависимости от того, какая стадия электродного процесса является лимитирующей, общее уравнение (26) переходит в уравнение (32) при замедленной диффузии и отсутствии деполяризации, в уравнение (29) при замедленной диффузии и деполяризации и в уравнение (35) при замедленном разряде. Применение полярографических методов позволяет решать следующие задачи в области электрохимической кинетики ионов расплавов.

1. Определение энергии активации диффузионных процессов.

2. Определение коэффициентов диффузии.

3. Оценка обратимости электродных процессов.

4. Определение параметров, характеризующих кинетику электродных процессов.

10.2. Определение энергии активации диффузионных процессов

Во многих полярографических работах изучалась зависимость предельных диффузионных токов от температуры. При этом установлено, что график в координатах $lni_d - \frac{1}{\tau}$ представляет собой прямую линию. На этом основании температурная зависимость диффузионных токов может быть выражена уравнением:

$$\ln i_d = A - B \frac{1}{T}$$
, (88)

$$i_d = K \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right),\tag{89}$$

где

E

î

1.1

$$A = \ln K, \qquad (90)$$
$$B = \frac{Q}{R}, \qquad (91)$$

(90)

где Q — энергия активации.

37

Энергия активации диффузионных токов в ионных расплавах

Фон	Деполяризатор	Температур- ный интервал, °С	Энергия активации, ккал/моль	Вязкость, <i>пуаз</i>	
1	2	3	4	5	
LiCl-KCl	CdC12	500—600	12,7	0,0208	
NaCl—KCl » » »	CuCl CdCl ₂ PbCl ₂ NiCl ₂ CoCl ₂	660—760	7,33 5,90 4,45 3,00 4,45	0,0170	
NaC1—A1C1 ₃ » »	PbCl ₂ CdCl ₂ SnCl ₂ CuCl	160—200	5,48 5,94 4,1 2,9		
NaCNS—KCNS » » »	CuCNS TICNS Cd (CNS) ₂ Pb (CNS) ₂ Zn (CNS) ₂	137—205	10,3 10,0 10,3 11,2 10,5	0,16	
LiH ₃ C ₂ O ₂ —NaH ₃ C ₂ O ₂ — —KH ₃ G ₂ O ₂ »	$\begin{array}{c} TlC_{2}H_{3}O_{2}\\ Cd\ (C_{1}H_{3}O_{2})_{2}\\ Pb\ (C_{2}H_{3}O_{2})_{2}\\ Zn\ (C_{2}H_{3}O_{2})_{2}\end{array}$	200—260	15,1 17,4 16,0 16,4		
NaOH	PbO	340 — 44 0	9,6	0,088	
	Bi ₂ O ₃		5,8		
LiNO ₃ —NaNO ₃ —KNO ₃ » » » » » »	$\begin{array}{c} Pb \ (NO_3)_2 \\ Cd \ (NO_3)_2 \\ Tl \ (NO_3) \\ Zn \ (RO_3)_2 \\ Ni \ (NO_3)_2 \\ Cl_2 \\ Br_2 \\ J_2 \end{array}$	150—2 50	8,4 8,4 8,4 9,1 2,5 2,8 3,7		
NaNO ₃ —KNO ₃	T1NO3 Pb (NO3)2	300—36 0	4,35 5,5	0,0182	
NaPO ₃ » » » » «	$\begin{array}{c} CdO\\TiO_2\\Sb_2O_3\\Bi_2O_3\\Fe_2O_3\\GeO_2\\MoO_3\\WO\\\end{array}$	640—76 0	11,2 20,8 20,5 19,0 9,9 11,5 16,5 10,8	12,9	

1	2	3	4	5
$Li_{2}CO_{3}-K_{2}CO_{3}$ $Na_{2}B_{4}O_{7}$ X	Fe ₂ O ₃ Co ₂ O ₃ NiO CdO NiO	$\begin{array}{c} 650-770\\ 560-780\\ 600-680\\ 760-860\end{array}$	16,4 10,1 15,7 31,3 35,5	0,07
Na2O·SiO2·B2O3	Cr2O3 MoO3 WO3	850—1100	13,0 13,6 10,8	6,0
NaFNa _a A1F ₆ » » » » » »	CuO ZnO PbO Fe₂O₃ CoO NiO	950—1050	11,3 9,4 9,3 11,2 14,1 14,6	0,016

Продолжение табл. 2

Эта величина может быть вычислена из углового коэффициента прямой, построенной в координатах $\ln i_d - \frac{1}{T}$. Такие определе-

ния выполнены для большого числа ионных расплавов. Данные, относящиеся к величинам энергий активации в некоторых ионных расплавах, приведены в табл. 2. Как видно из приведенных данных, величины энергий активации зависят как от свойств деполяризаторов, так и от свойств растворителей (фонов). При этом растворитель (фон) играет решающую роль. Например, в расплавленных фонах LiNO₃-NaNO₃-KNO₃, NaCNS-KCNS для различных деполяризаторов найдены весьма близкие величины энергий активации. Эти величины близки к величинам энергий активации вязкого течения растворителя. Как правило, они несколько выше последних, исключение составляют энергии активации молекул галогенов. По-видимому молекулы, обусловливающие вязкость фона, менее подвижны, чем молекулы галогенов. Это может иметь место либо вследствие различия размеров рассматриваемых диффундирующих частиц, либо благодаря особому механизму диффузии молекул галогенов, растворенных в солевых расплавах. На последнее обстоятельство имеется указание в работе [140], в которой изучались растворимость и коэффициенты диффузии молекул хлора в расплавленных хлоридах. В общем случае величины энергий активации различных деполяризаторов изменяются симбатно с величинами вязкости фонов — растворителей. Наиболее высокие величины энергий активации наблюдаются в расплавленной буре и несколько ниже в метафосфате натрия. Это согласуется с большими величинами вязкости соответствующих расплавов.

Температурный коэффициент диффузионных предельных токов связан с температурными коэффициентами плотности и вязкости следующим соотношением:

$$\frac{di_d}{dT} = \frac{2}{3}T + \frac{5}{6}\frac{d\rho}{dT} + \frac{1}{6}\frac{d\eta}{dT},$$
(92)

где р — плотность ионного расплава, η — его вязкость. Уравнение (92) объясняет симбатность в изменениях энергии активации диффузионных токов в зависимости от вязкости ионного расплава.

10.3. Коэффициенты диффузии

Как известно, концентрационная поляризация в значительной мере определяется величинами коэффициентов диффузии. Последние легко могут быть определены при помощи полярографических методов. Наиболее удобным и надежным из них является метод конвективной полярографии. В этом случае коэффициент диффузии находят на основании уравнения

$$D = \left(\frac{i_d \gamma^{1/6}}{0.62 n N F \omega^{1/2}}\right)^{3/2}.$$
 (93)

Все величины, входящие в это уравнение, сравнительно легко доступны измерению.

Вторым прямым методом определения коэффициентов диффузии является переменнотоковая полярография. Этот метод основан на уравнении

$$D = \left[\frac{4RTi_m}{n^2 F^2 A N E_m \omega^{1/2}}\right]^2, \tag{94}$$

i_m — максимальное значение тока, *E_m* — амплитуда переменного напряжения.

В тех случаях, когда известна толщина диффузионного слоя, коэффициенты диффузии могут быть вычислены из полярографических данных, полученных при помощи твердых неподвижных электродов, по уравнению

$$D = \frac{i_d \delta}{nFAN} \,. \tag{95}$$

Для большинства ионных расплавов можно принять $\delta = 10^{-3}$ см. На этом основании могут быть вычислены ориентировочные величины коэффициентов диффузии.

Для одновременного определения коэффициента диффузии D и толщины диффузионного слоя δ могут быть использованы хронопотенциометрические кривые i - t, снятые на полярографической установке. Для этого можно использовать уравнение (18), которое сохраняет справедливость в области предельных токов при нулевой концентрации деполяризатора (N=0). При этом величины *i* и *t* определяются из экспериментальной кривой при заданных напряжениях. Величина $\frac{\delta^2}{\pi^2 D}$ находится из наклона кривой, выраженной уравнением (18). С другой стороны, величина $\frac{D}{\delta}$ может быть вычислена из соотношения

$$\frac{D}{\delta} = \frac{i_{\infty}}{nFN_0},\tag{96}$$

если величина i_{∞} известна. Наконец, зная велины $\frac{D}{\delta}$ и $\frac{\delta^2}{\pi^2 D}$, легко вычислить величины D и δ , составляя два уравнения с двумя неизвестными (D и δ):

$$\frac{D}{\delta} = A, \tag{97}$$

$$\frac{\delta^2}{\pi^2 D} = B. \tag{98}$$

Наконец, для низкоплавких ионных расплавов коэффициенты диффузии определялись с использованием ртутного капельного электрода. В этом случае применяется известное уравнение Ильковича

$$D = \left(\frac{i_d}{nFCm^{2/3}t^{1/6}}\right)^2.$$
 (99)

Все эти методы использованы для определения коэффициентов диффузии в ионных расплавах. По этому вопросу имеется около 100 опубликованных работ. Нередко для одних и тех же деполяризаторов и в одних и тех же фонах коэффициенты диффузии определялись многими авторами. В некоторых случаях для этих целей применялись различные методы. На основании анализа всех этих работ [81, 85, 86, 92, 141—143] отобраны наиболее достоверные величины коэффициентов диффузии некоторых ионов в различных фонах. Соответствующие данные приведены в табл. 3.

Определение коэффициентов диффузии с помощью различных методов приводит к не вполне совпадающим результатам. Для иллюстрации (см. табл. 4) приводим результаты, полученные с помощью вращающегося дискового электрода и осциллополярографического метода на фоне LiCl—KCl. Одним из наиболее надежных методов определения коэффициентов диффузии является хронопотенциометрический. Как видно из табл. 4, данные, полученные при помощи конвективной полярографии, лучше всего совпадают с результатами, полученными с применением хронопотенциометрии. Некоторые авторы [144, 145] полагают, что движение ионов в ионном расплаве должно подчиняться закону Стокса. Поэтому величины коэф-

40 ·

Таблица З

Величины коэффициентов диффузии

Деполяризатор	Фон	Температура, °С	Коэффициент диф- фузии, <i>с м² · сек</i> ⁻¹
1	2	3	4
Cu ²⁺ Cr ³⁺ Bi ³⁺	Ca(NO ³) ₂ ·4H ₂ O »	70	1,3.10 ⁻⁸ 4.10 ⁻⁸ 4,1.10 ⁻⁸
Zn ²⁺ Cd ²⁺ T1+ Pb ²⁺	LiAc—NaAc—KAc * * *	200	$\begin{array}{c} 2,7\cdot10^{-7} \\ 2,2\cdot10^{-7} \\ 1,1\cdot10^{-7} \\ 3,8\cdot10^{-7} \end{array}$
Zn ²⁺ Cd ²⁺ Tl+ Pb ²⁺ Cu+	NaCNS—KCNS * * * *	160	$\begin{array}{c} 0,52\cdot 10^{-6} \\ 0,52\cdot 10^{-6} \\ 1,16\cdot 10^{-6} \\ 0,57\cdot 10^{-6} \\ 0,84\cdot 10^{-6} \end{array}$
UO_2^+	KCNS	185	6,6.10-7
Cu+ Cd ²⁺ Sn ²⁺ Pb ²⁺ Ti ²⁺	NaCl—AlCl _a * * *	160	$5,4\cdot 10^{-6}$ 1,8\cdot 10^{-6} 1,9\cdot 10^{-6} 2,4\cdot 10^{-5} 2,6\cdot 10^{-6}
$ Tl^+ Cl_2 \\ Br_2 \\ J_2 \\ NO_2^- $	LiNO ₃ —NaNO ₃ —KNO ₃ * * * *	150	$0,8 \cdot 10^{-4} \\ 5,8 \cdot 10^{-5} \\ 5,7 \cdot 10^{-5} \\ 4,2 \cdot 10^{-5} \\ 7,4 \cdot 10^{-5} $
$\begin{array}{c} Cu^{2+} \\ Ag^{+} \\ Bi^{2+} \\ Mn^{2+} \\ Zn^{2+} \\ Cd^{2+} \\ Pb^{2+} \\ Co^{2+} \end{array}$	NaNO ₃ —KNO ₃ » » » » » » »	250	$1, 1 \cdot 10^{-5}$ $0, 9 \cdot 10^{-5}$ $0, 3 \cdot 10^{-5}$ $0, 6 \cdot 10^{-5}$ $0, 6 \cdot 10^{-5}$ $3, 2 \cdot 10^{-5}$ $0, 6 \cdot 10^{-5}$ $0, 9 \cdot 10^{-5}$
Pr ³⁺ Cd ²⁺ Tl+ Pb ²⁺ Bi ³⁺ Mn ²⁺	NaNO ₃ —KNO ₃ LiCI—KCI » » »	420	$\begin{array}{c} 0,5\cdot10^{-5}\\ 2,2\cdot10^{-5}\\ 1,5\cdot10^{-5}\\ 1,1\cdot10^{-5}\\ 0,4\cdot10^{-5}\\ 0,6\cdot10^{-5}\end{array}$
Cu+ Ag+ Cd ² + Pb ² + Co ² + Ni ² +	NaCl—KCl * * * * *	740	$\begin{array}{c} 6,2\cdot10^{-5} \\ 4,5\cdot10^{-5} \\ 3,7\cdot10^{-5} \\ 2\cdot10^{-5} \\ 2,8\cdot10^{-5} \\ 1,4\cdot10^{-5} \end{array}$

		II pode	олжение табл. 3
1	2	3	4
Bi³+	NaOH	340	7.10-6
Cd ²⁺ Cu ²⁺ Cl- Br- J-	Li ₂ CO ₃ —K ₂ CO ₃ * * * *	600	2,7 · 10 ⁻⁵ 3,8 · 10 ⁻⁵ 8,9 · 10 ⁻⁷ 8,1 · 10 ⁻⁷ 7,1 · 10 ⁻⁷
Cu ²⁺ Cd ²⁺	$Na_2B_4O_7$	820	1,7·10-8 3,6·10-8
Sn ²⁺ Sb ³⁺ Bi ³⁺ Fe ³⁺ Co ²⁺ Ni ²⁺	Na ₂ B ₄ O ₇ * * * * * *		0,4.10-4 1,0.10-8 0,5.10-8 1,4.10-8 1,0.10-8 1,6.10-8
Fe³+ Ni²+	$NaF - AlF_3$	1000	10^{-5} 0,2.10 ⁻⁵
Cu²+ Cd²+ Fe³+	NaPO ₃ —KCl » »	620	$\begin{array}{r} 2\cdot 10^{-6} \\ 6,7\cdot 10^{-6} \\ 2\cdot 10^{-6} \end{array}$
Cu ²⁺ Cd ²⁺ Fe ³⁺ Co ²⁺ Ni ²⁺	Na ₂ O·SiO ₂ ·B ₂ O ₃ » » » »	1000	$3,2 \cdot 10^{-8} \\ 4,4 \cdot 10^{-8} \\ 9,1 \cdot 10^{-8} \\ 6,8 \cdot 10^{-8} \\ 1,2 \cdot 10^{-8} $

Таблица 4

Величины	коэффициентов	диффузии,	полученные	с помощью
	разли	иных метол	10B	

			<u> </u>		
Деполяри- затор	Фон	конвективная по- лярография, 10 ⁵ см ² · сек ⁻¹	осциллополя- рография, 10 ⁵ см ² · сек ⁻¹	хронопотен- циометрия, см ² · сек	Темпера- тура, °С
Cd ²⁺ Tl+ Pb ²⁺ Bi ³⁺ Ag+ Cd ²⁺	LiCl—KCl » » » NaNO ³ —KNO ³	1,2 1,5 1,1 0,4 0,8 3,2	2,1 4,0 2,2 2,8 3,3 4,0	3,2.10-5	400 400 400 400 400 250

фициентов диффузии предлагается вычислять, используя уравнение Стокса — Эйнштейна

$$D = \frac{TR}{N} \cdot \frac{1}{6\pi r \eta}.$$
 (100)

Если известны радиус иона *г* и вязкость ионного расплава, пользуясь уравнением (100), легко вычислить коэффициент диффузии. Однако опытная проверка уравнения (100) показала, что оно не пригодно для определения коэффициентов диффузии в ионных расплавах [140, 146]. В связи с этим обстоятельством в работах [144, 145] предложено ввести поправку в формулу (100) и записывать ее в виде

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi r \eta} a, \qquad (101)$$

где

$$x = \sqrt{\frac{2r}{Z^{3/2}}},$$
 (102)

здесь Z — заряд иона.

Формула (101) дает лучшие результаты по сравнению с уравнением (100), однако они также не согласуются с экспериментальными данными. По-видимому, неприменимость формулы Стокса к ионным расплавам определяется не только тем, что заряженные частицы движутся в электрических полях, обусловленных другими ионами. Формула Стокса вообще неприменима к движению частиц, имеющих атомные и ионные размеры. Тем не менее, зависимость коэффициентов диффузии от вязкости расплава и радиусов ионов несомненна и качественно в первом приближении может быть охарактеризована при помощи формул (100) и (101). Анализ данных, приведенных в табл. 3, подтверждает такое предположение.

В ионных расплавах, обладающих наименьшей вязкостью, коэффициенты диффузии ионов являются величинами такого же порядка, как и в водных растворах при комнатной температуре $(10^{-5} \ cm^2 \ cec^{-1})$. По мере увеличения вязкости ионных расплавов коэффициенты диффузии уменьшаются. Наиболее низкие коэффициенты диффузии и меньшаются у наиболее вязких расплавов (Na₂B₄O₇ и Na₂O, SiO₂, B₂O₃). Низкие величины коэффициентов диффузии свидетельствуют о том, что в ионных расплавах диффузионные затруднения могут проявляться сильнее, чем в водных растворах. Поэтому полярографические методы исследования кинетики электродных процессов следует рассматривать как весьма перспективные.

При рассмотрении данных, приведенных в табл. 3, обращает на себя внимание тот факт, что в расплавленных карбонатах коэффициенты диффузии ионов тяжелых металлов на два порядка выше, чем коэффициенты диффузии галогенид-ионов. Создается впечатление, что галогенид-анионам перемещаться тяжелее, чем ионам тяжелых металлов (Cu⁺, Cd²⁺). Это объясняется тем, что подвижность галогенид-ионов (Cl⁻, Br⁻, J⁻) несколько затруднена большим электростатическим взаимодействием с катионами щелочных металлов, которое уменьшается в ряду Cl⁻, Br⁻, J⁻.

Интересно также отметить, что коэффициенты диффузии молекул галогенов (Cl₂, Br₂, J₂) значительно выше, чем их ионов (Cl⁻, Br⁻, J⁻). По-видимому, в ионных расплавах незаряженным частицам перемещаться легче, чем ионам.

10.4. Обратимость электродных реакций

Для суждения относительно обратимости электродных реакций при полярографических исследованиях прежде всего необходимо выяснить, каким кинетическим уравнением описывается полярографическая волна. Этот вопрос обычно рассматривается на основании анализа графиков, построенных в координатах φ —lg(i_d —i) и φ —lg $\frac{i}{i_d$ —i}. На основании этого анализа делают заключение о том, каким уравнением описывается данная полярографическая волна. Если справедливо уравнение Гейровского-Ильковича (уравнение (29)), то процесс обратим и протекает с деполяризацией электрода. Если справедливо уравнение Кольтгофа Лингейна (уравнение (32)), процесс обратим и протекает без деполяризации электрода. Наконец, если справедливо уравнение Фрумкина-Багоцкого (уравнение (35)), процесс в какой-то мере необратим. Однако, как было указано в разделе 6, анализ полулогарифмических графиков нередко вызывает затруднения. Это приводит к тому, что не всегда на основании такого анализа удается однозначно решить вопрос относительно обратимости исследуемых электродных реакций. Поэтому весьма желательно иметь дополнительные критерии, позволяющие судить относительно обратимости электродных реакций. В некоторых случаях об обратимости электродной реакции в первом приближении можно судить на основании внешнего вида полярографической волны. Такие кривые приведены на рис. 2. S-образная симметричная волна (кривая I) характеризует обратимый процесс с электродной деполяризацией. Такая кривая описывается уравнением (29). Несимметричная кривая с резким переломом у основания (кривая 2) отражает обратимый электродный процесс без деполяризации. Она описывается уравнением (32). Наконец, растянутая поляризационная кривая с нечетко выраженной волной описывается уравнением (35) и, как правило, отражает необратимый электродный процесс.

Удобным приемом, позволяющим судить относительно обратимости электродных реакций, является анализ осциллополярограмм. В соответствии с теорией Шевчика [147] разность катодного и анодного потенциалов в случае обратимого электродного процесса отражается уравнением (70).

Этот прием был использован в работе [139] для того, чтобы оценить обратимость электродных реакций при разряде ионов Cd²⁺ и Ni²⁺ на фоне расплавленной солевой смеси NaCl—KCl при температуре 710° С. В случае необратимого электродного процесса величина $\Delta \varphi$ значительно отклоняется от своего теоретического значения. Так, например, в условиях работы [139] теоретическое значение $\Delta \varphi = 0,14 \ s.$ В этой же работе для разряда ионов Cd²⁺ найдено $\Delta \varphi = 0,15 \ s$, а для разряда ионов Ni²⁺ $\Delta \phi = 0,31$ в. На этом основании можно полагать, что в данном ионном расплаве разряд ионов Cd²⁺ происходит обратимо, а ионов Ni²⁺ — необратимо. Соответствующие осциллополярограммы приведены на рис. 8.



На основе осциллополярографических исследований, описанных в работах [106, 109], установлена частичная необратимость некоторых ионов в различных фонах, составленных из солевых расплавов.

В работах [33, 148] обратимость электродных процессов оценивалась на основании величин потенциалов полуволны ($\varphi_{1/2}$), определенных из катодных и анодных полярограмм. Совпадение или близость этих величин свидетельствует об обратимости электродных процессов, несовпадение — о необратимости соответствующих электродных реакций. Примеры такой оценки обратимости приведены в табл. 5. Из этих данных видно, что разряд ионов Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ в NaF—Na₃AlF₆ протекает необратимо.

Таблица 5

Сравнение величин потенциалов полуволн катодной и анодной полярограмм при температуре 1000° С

Депо ля риза- т о р	Фон	Ф1/2 (кат.одный), в	φ _{1/2} (анодный), <i>в</i>
Fe ³⁺	NaF—Na ₈ A1F ₆	0,55	0,40
Ni ²⁺	»	0,69	0,55
Co ²⁺	»	0,80	0,67

Обратимость электродной реакции может быть оценена при помощи переменнотоковой полярографии. Последняя располагает двумя способами непосредственного определения обратимости электродных реакций. Первый способ основан на интерпретации уравнения переменнотоковой полярограммы, предложенного Делахэем [124]

$$i(u) = i_{\text{Marc}} \operatorname{Ch}^2 \xi,$$

44

(103) 45

$$=\frac{1}{2}\frac{nF}{RT}(u-u_{1}), \qquad (104)$$

и-постоянное напряжение на ячейке.

$$ch^2 \xi = 2,$$
 (105)

можно получить значение ширины полуволны о, а именно:

$$\sigma = u - u_{1/2}. \tag{106}$$

$$\sigma = 2\xi \frac{RT}{nF},\tag{107}$$

$$\sigma = \frac{4RT}{nF} \operatorname{arch} \sqrt{2}. \tag{108}$$

Этот прием использован в работе [130] для определения обратимости электродных реакций при разряде ионов Cd²⁺ на фоне LiCl—KCl при 400° C. В этом случае для обратимого процесса теоретическая ширина полуволн должна быть $\sigma = \frac{198}{n} = 99$ мв. Расчет этой же величины из экспериментальных данных привел к значению $\sigma = 105$ мв. Эта величина очень близка к теоретической. Поэтому рассмотренный электродный процесс можно считать обратимым.

Второй способ основан на том, что вектор-полярограмма позволяет фиксировать ток, обусловленный зависимостью составляющей импеданса реакции, а также емкостный ток. Из этих данных рассчитываются активная и реактивная составляющие импеданса.

Равенство их свидетельствует об обратимости электродной реакции [149]. Этот способ был также использован в работе [130].

10.5. Определение параметров электрохимической кинетики

Полярографические методы позволяют определять следующие параметры электрохимической кинетики: толщину диффузионного слоя, коэффициент переноса, величину тока обмена, константу скорости электродной реакции.

Конвективная полярография позволяет непосредственное определение толщины диффузионного слоя по уравнению (49). Расчет по этому уравнению, произведенный на основании экспериментальных данных, полученных при помощи конвективной полярографии, дает величину толщины диффузионного слоя δ. Для вычисления коэффициента переноса а необходимо прежде всего определить величину предлогарифмического коэффициента в уравнении (35). Обычно он находится в результате исследования полярограмм в полулогарифмических координатах из наклона получаемых прямых. Однако логарифмирование полярограмм не всегда дает точные результаты. Поэтому, в работе [150] предложен метод непосредственного вычисления предлогарифмических коэффициентов для кривых типа

$$a = a + b \ln (i_d - i),$$
 (109)

$$p = a - b \ln\left(\frac{i}{i_d - i}\right). \tag{110}$$

Дифференцирование этих уравнений дает

$$\varphi' = -\frac{b}{2,3(i_d - i)} = \operatorname{ctg}(\overline{\varphi}), \qquad (111)$$

$$b' = -\frac{bi_d}{2,3(i_d - i)} = \operatorname{ctg}(\overline{\varphi}), \qquad (112)$$

где ϕ — угол наклона касательной к оси ϕ . В результате получаем

$$b = -2,3 (i_d - i) \operatorname{ctg} \overline{\varphi},$$
 (113)

$$b = -2, 3 \frac{i_d - i}{i_d} i \operatorname{ctg} \overline{\varphi}.$$
(114)

Эти уравнения дают возможность вычислить величину *b* для различных частей полярографической кривой.

Если величина предлогарифмического коэффициента в уравнениях (113) и (114) соответствует его теоретическому значению, т. е.

$$b = \frac{2,3RT}{nF} = \frac{\Delta \varphi}{\Delta \lg \frac{i}{i = i}},$$
 (115)

$$b = \frac{2,3RT}{nF} = \frac{\Delta\varphi}{\Delta \lg (i_d - i)},$$
(116)

это может свидетельствовать об обратимости соответствующих электродных процессов. При наличии на полярограмме нескольких волн уравнения (115) и (116) позволяют установить число электронов, участвующих в каждой электродной реакции. Если уравнения (115) и (116) оказались несправедливыми, то это может отвечать двум случаям.

1. Сделано неправильное предположение относительно электродной функции индикаторного электрода. Например, мы предположили, что после выделения на нем металла он становится обратимым по отношению к ионам этого металла. А на самом деле он может оказаться окислительно-восстановительным электродом вследствие наличия у электрода ионов различной валентности.

2. Процесс необратим, и для описания полярографической волны необходимо применить уравнение (35).

В последнем случае, при правильном предположении относительно функции индикаторного электрода, должно быть справедливым соотношение:

$$b = \frac{2,3RT}{\alpha nF} = \frac{\Delta \varphi}{\Delta \lg (l_d - i)}.$$
 (117)

Из этого уравнения легко определяется значение величины а (коэффициента переноса). Этот прием использован в некоторых полярографических работах [60, 77, 88, 113—115, 151], относящихся к ионным расплавам.

Определение токов обмена и констант скоростей электродных реакций удобно производить при помощи переменнотоковой полярографии. Расчет этих величин производится с помощью следующих уравнений [152]:

$$k_{s} = \frac{RT\left(R_{s}^{2} + X_{s}^{2}\right)}{n^{2}F^{2}NSX_{s}R_{s}(X_{s} - R_{s})},$$
(118)

$$i_0 = \frac{RT}{nF} R_A S, \tag{119}$$

$$R_{A} = \frac{X_{s}R_{s}(X_{s} - R_{s})}{R_{s}^{2} - X_{s}^{2}},$$
(120)

где k_s — константа скорости электродной реакции, i_0 — ток обмена, R_A — активационное сопротивление реакции, R_s — активная составляющая фарадеевского импеданса, X_s — реактивная составляющая фарадеевского импеданса, S — поверхность электрода, N — концентрация деполяризатора.

Этот способ применен в работе [130], в которой для раствора CdCl₂ в эвтектике LiCl—KCl при 400° С найдено

> $i_0 = 0,16 \ a/cm^2,$ $k_s = 0,52 \ cm/ce\kappa.$

11. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

Полярографические методы оказались полезными при исследовании комплексообразования в ионных расплавах. Качественная характеристика ионного расплава иногда может быть сделана на основании лишь предварительного анализа полярограмм. Так, например, если на катодной полярограмме наблюдается несколько волн при наличии лишь одного деполяризатора, это может свидетельствовать либо о ступенчатом восстановлении, либо о разряде комплексных ионов. Таким путем в работе [153] было установлено комплексообразование в солевых расплавах типа каинитов, а в работе [151] — комплексообразование в расплавленных фосфатах. В этих случаях считают, что первая волна отвечает разряду простых ионов, а вторая — комплексных. Известно несколько количественных исследований комплексообразования в ионных расплавах, основанных на применении ртутного капельного электрода. В работе [10] таким путем определены константы стойкости хлоридных комплексов кадмия, свинца и никеля на фоне LiNO₃—KNO₃. В работах [20, 154] аналогичным путем исследованы галогенидные (хлоридные и бромидные) комплексы кадмия, свинца, кобальта и никеля. В этих работах вычисление констант стойкости при ступенчатом комплексообразовании производилось по способу, предложенному Дефордом и Юмом [155]. Для разряда комплексного иона на ртутном капельном электроде справедливо уравнение

$$\mathsf{MX}_{p}^{(n-pb)+} + ne + \mathsf{Hg} \rightleftharpoons \mathsf{M}(\mathsf{Hg}) + p\mathsf{X}^{b-}.$$
 (121)

По Дефорду и Юму функция закомплексованности определяется соотношением:

$$F_{0}(X) = \operatorname{antilg} \left\{ 0,435 \frac{nF}{RT} \left[(E_{1/2}^{0})_{M} - E_{1/2} \right] + \lg \frac{i_{M}}{i_{c}} \right\}, \quad (122)$$

где $(E_{1/2}^0)_{\rm M}$ — потенциал полуволны разряда простых ионов металла, $i_{\rm M}$ — диффузионный ток в амальгаме, i_c — диффузионный ток в растворе. С другой стороны

$$F_0(X) = \sum_{i=0}^{l} K_i c_X^i, \qquad (123)$$

$$F_1 = \frac{F_0 - K_0}{c_X} = \sum K_i c_X^{i-1}, \qquad (124)$$

$$F_2 = \frac{F_1 - K}{c_X} = \sum K_i c_X^{i-2}.$$
 (125)

Значения констант образования, найденные в этих работах, приведены в табл. 6.

Поскольку в отношении ионных расплавов возможности ртутного капельного электрода довольно ограничены, значительный интерес представляет попытка применения твердого электрода для полярографического исследования комплексообразования в ионных расплавах. Результаты таких исследований изложены в работах [156, 157]. Съемка полярограмм на твердых электродах нередко дает нестационарные поляризационные кривые, которые подчиняются особым кинетическим закономерностям [147, 156, 158]. При рассмотрении полярограмм предполагаем следующий механизм разряда комплексных ионов. Сперва комплексные ионы диффундируют к электроду, у поверхности электрода они диссоциируют и на электроде про-

4-4914

Таблица б

Константы образования комплексных соединений в ионных расплавах

oбpa-	Ко	нстан	гы сто	ЙКОСТ СОВ	и комі	плек-		pa, °C	63
аплексс атель	хлор	оидные	е комп	лексы	бром: комп	идные лексы	Фон	аперату	reparyp
Кол зов	Ki	K ₂	K ₈	K4	K ₁	K2		Teı	ЛИ
Cd Pb Ni Cd Pb Co Ni Cd Pb Ni	200 42 26 56 47 26 38 21 5,5	15 3 10 11 10 3 6	40 2 15	5	350 84	34	LiNO ₃ — KNO ₃ * LiNO ₃ — NaNO ₃ — KNO ₃ * NaNO ₃ — KNO ₃ * *	180 180 180 180 180 180 180 280 280 280	[10] [154] [156]

исходит разряд простых ионов. Если учитывать стационарность процесса, его обратимость, а также наличие или отсутствие деполяризации, то все возможные полярограммы могут быть отнесены к одному из шести типов, которые отражают следующие случаи.

1. Стационарный обратимый процесс с деполяризацией электрода.

2. Стационарный обратимый процесс без деполяризации электрода.

3. Стационарный необратимый процесс.

4. Нестационарный обратимый процесс с деполяризацией электрода.

5. Нестационарный обратимый процесс без деполяризации электрода.

6. Нестационарный необратимый процесс.

Рассмотрим, какими уравнениями описываются соответствующие этим случаям полярограммы.

Во всех ниже приведенных уравнениях одним штрихом (') обозначаются величины, относящиеся к процессам в отсутствие лиганда, двумя штрихами (") — то же в присутствии лиганда.

Для первого рассматриваемого случая для сдвига потенциала в любой точке волны имеем:

$$\varphi' - \varphi'' = \frac{RT}{nF} \ln \Phi - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i'_d}{i'_d}, \qquad (126)$$

где Ф -- закомплексованность.

Во втором случае для сдвига полярограмм получено уравнение

$$\varphi' - \varphi'' = \frac{RT}{nF} \ln \Phi.$$
 (127)

Для третьего случая сдвиг полярограмм описывается уравнением

$$\varphi' - \varphi'' = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \Phi - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i_d}{i'_d}.$$
 (128)

Четвертый случай передается уравнением

$$\varphi'_{p} - \varphi''_{p} = \frac{RT}{nF} \ln \Phi - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i'_{p}}{i''_{p}},$$
 (129)

где φ_p — потенциал пиков, i_p — токи пиков. Для пятого случая справедливо уравнение

$$\varphi'_p - \varphi''_p = \frac{RT}{nF} \ln \Phi.$$
 (130)

Для шестого, самого сложного случая, в работе [157] выведено уравнение

$$\varphi'_{p} - \varphi''_{p} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \Phi - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i_{p}}{i''_{p}}.$$
 (131)

Все эти уравнения позволяют из полярографических данных определить величину закомплексованности Ф. Зная величину закомплексованности, можно по уравнениям (123)—(125) найти константу стойкости комплекса. Такие определения выполнены в работе [156] для комплексных соединений хлоридов кадмия, свинца и никеля на фоне NaNO₃—KNO₃. Соответствующие данные также приведены в табл. 6.

Уравнения (126)—(131) выведены из предположения, что разряду комплексного иона предшествует его диссоциация, т. е. что процесс состоит из двух стадий:

$$(MX_m)^{n+} \xrightarrow{\sim} M^{(m-n)+} + mX^-, \qquad (132a)$$

$$M^{(m-n)+} + (m-n) e \to (m-n) M.$$
 (1326)

Однако сейчас известно много случаев, когда на электроде происходит непосредственный разряд комплексных ионов. В этом случае функция закомплексованности должна иметь вид, отличный от выражения (123), а именно:

$$\theta = \sum_{i=0}^{n} \frac{[MX_i]}{[MX_m]},\tag{133}$$

где [MX_m] — концентрация «электроактивной» формы, разряжающейся на электроде. Функция в связана с константой стойкости и с концентрацией лиганда следующим образом

$$\theta = \sum_{i=0}^{n} \frac{K_i [X]^i}{K_m [X]^m}.$$
(134)

Эта функция будет иметь экстремум при условии

$$\sum_{i=0}^{n} i K_{i} [X]^{i} = m \sum_{i=0}^{n} K_{i} [X]^{i}.$$
(135)

Если обе части уравнения умножить на [X]^s, где s — целое число, получим

$$[X]^{s\theta} = \frac{\sum_{i=0}^{n} K_{i} [X]^{i}}{K_{m} [X]^{m-s}}.$$
(136)

Это выражение также имеет максимум, который исчезает при $s \ge m$. При s = m мы получаем выражение

$$[X]^{m\theta} = \frac{1}{K_m} \sum_{i=0}^{n} K_i [X]^i.$$
(137)

Функцией θ можно пользоваться так же, как и функцией Φ [286].

При полярографическом исследовании комплексообразования в ионных расплавах приходится сталкиваться со следующим затруднением. В уравнения (123), (134) и (137) входит концентрация свободного лиганда [X]. Фактически же нам лишь известна общая концентрация лиганда c_x . В ионных расплавах, в отличие от водных растворов, нельзя отождествлять эти величины. Связь между c_x и [X] может быть записана следующим образом:

$$[c_{\rm X}] = [{\rm X}] + \sum_{i=1}^{n} [{\rm M}{\rm X}_i]$$
(138)

или

$$[c_{\mathbf{X}}] = [\mathbf{X}] + c \frac{\sum_{i=1}^{n} iK_{i} [\mathbf{X}]^{i}}{\sum_{i=0}^{n} K_{i} [\mathbf{X}]^{i}}, \qquad (139)$$

где с-общая концентрация частиц М, выражаемая соотношением

$$c = \sum_{i=0}^{n} [MX_i].$$
(140)

При двух концентрациях c_1 и c_2 мы получаем для функции две кривые θ_1 и θ_2 . Если на этих кривых выбрать точки с одинаковыми значениями θ (рис. 9), то можно составить систему двух уравнений,



y, y, y

В результате решения системы уравнений (141) и (142) получаем зависимость,

$$X] = \frac{c_2 c'_{\rm X} - c_1 c''_{\rm X}}{c_2 - c_1}.$$
 (144)

Рис. 9. Вид функции θ, характеризующей комплексообразование в ионных расплавах

Таким образом, зная общую концентрацию лиганда и общую концентрацию частиц М, можно оценить интересующую нас концентрацию свободного лиганда [X] и после этого, на основе полярографических данных, определить все величины (константу стойкости, координационное число), характеризующие комплексообразование в ионных расплавах.

12. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛЯРОГРАММ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ЗАДАЧ

Полярографические методы нередко успешно применялись для решения различных прикладных задач и физико-химических вопросов. Наибольшие успехи в этом отношении достигнуты в области полярографических аналитических определений.

Полярография ионных расплавов в аналитических целях впервые изучалась Ляликовым [5, 46, 68, 159—164]. В этих исследованиях были разработаны полярографические методы количественного определения ряда катионов и анионов. В каждом случае построены калибровочные кривые, позволяющие определять концентрацию деполяризатора в ионном расплаве по данным для высот полярографических волн на основании известной зависимости

$$i_d = kN = k'h, \tag{145}$$

 $(\mathbf{f}_{i}^{(1)}, \mathbf{f}_{i})$

тем разработаны методики полярографического количественного определения ионов Ag⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ на фоне NaNO₃—KNO₃, а также ионов Cu²⁺, Cd²⁺, Bi³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, J⁻, Br⁻, VO₃⁻, NO₂⁻ на фоне LiCl—KCl. Последний фон был также использован Лейтиненом [132] для разработки полярографического метода определения ионов Al³⁺ Ga³⁺, In³⁺, Zn²⁺, Pb²⁺. К аналитико-полярографическим исследованиям можно отнести следующие работы: на фоне расплавленного формиата аммония [8], NaCl—KCl—AlCl₃ [11, 165], NaF—Na₃AlF₆ [50, 51, 166— 168], NaCl—KCl [65, 167, 169], Li₂CO₃—K₂CO₃ [170], силикатов [171, 172].

В работах [26, 68, 116] приведены результаты полярографического определения анионов в расплавленных солях.

В некоторых случаях разработаны полярографические методы контроля технологических процессов, протекающих с участием ионных расплавов, например контроль производства металлического натрия [173, 174], контроль рафинирования металлов из ионных расплавов [175].

Перечисленные исследования (далеко неполно) подтверждают принципиальную и практическую возможность аналитико-полярографических определений в ионных расплавах с применением твердых электродов. Однако отсутствие стандартизированных методик приводит к тому, что данные различных авторов между собой иногда сильно расходятся. Примером могут служить величины полярографических потенциалов выделения металлов из расплавленных солей ионных расплавов, имеющих одинаковую или очень сходную химическую природу. Соответствующие данные приведены в табл. 7.

Таблица 7

••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	- B C		Г	Іотенция	алы выд	еления,	b		Ty-
Растворитель-фон	Темпеј тура	Cu ²⁺	Ag+	Zn²+	Cd²+	T1+	Pb²+	Ni²+	Литера ра
KNO3 KNO3	340 350	—0,93	—0,86	—1,25	—1,07 —0,42	—1,15	—1,13	—1,02 —0,65	[176] [162]
Lino ₃ —Nano ₃ — —KNO ₃ Licl—Nacl—Kcl Licl—Nacl—Kcl Licl—Nacl Nacl—Kcl	160 450 430 450 710	0,08 1,1 0.45	0.70	0,88 1,34 0.58	-0,55 -0,30 -1,2 -0.67		-0,47 -0,93 -0,82 -0.62	-0,36 -0,50 -0,72 -0.40	[7] [163] [52] [136] [169]

Потенциалы разряда ионов из различных ионных расплавов

Эти данные трудно между собой сравнивать, так как они относятся к различным условиям эксперимента (различные фоны, различные индикаторные электроды, различные концентрации деполяризаторов и т. д). Данные работы [7] вообще несравнимы, так как относятся к ртутному электроду сравнения. В одном и том же растворителе (например, LiCl—NaCl—KCl) для одного и того же иона (например, Ni²⁺) данные разных авторов отличаются на 0,22 в. Для близких по химической природе растворителей (например, LiCl—NaCl и NaCl—KCl) это различие в потенциалах разряда одних и тех же ионов (с учетом температурных коэффициентов) может достигать 0,4 в. Главная причина столь больших расхождений заключается в отсутствии стандартизированных методик. Дальнейшее развитие полярографических исследований, направленных на разработку аналитико-полярографических методов определений, должно направляться по линии стандартизации условий эксперимента. Кроме того, следует учесть, какие большие возможности таят в себе в этом отношении конвективная полярография и переменно-токовая полярография.

В работах [34, 169, 177], а также в работах Човныка и сотр. [178—182] показано, что полярография ионных расплавов может быть использована для изучения сплавообразования в твердых металлических сплавах. Так, например, если снять производную постоянно-токовую полярограмму хлористого свин-



Рис. 10. Прямая и обратная полярограммы, снятые при 500°С на платиновом микрокатоде для расплавленной смеси PbCl₂—NaCl—KCl. Электрод сравнения свинцовый, $\frac{dE}{d\tau} = 0,130$ в/мин; I — первая катодная волна, II — вторая катодная волна

ца на фоне расплавленной эквимолекулярной смеси NaC1—KC1, применяя платиновый микрокатод, то она имеет вид, изображенный на рис. 10. Нижняя часть полярограммы изображает

ее обратный анодный участок. При этом, число волн и их форма не зависят от природы тока и от присутствия металлического свинца. Однако, в случае применения вольфрамового индикаторного электрода фиксируется только одна волна. Эти факты свидетельствуют о том, что вторая волна не может быть приписана ни ступенчатому восстановлению ионов свинца, ни разряду его комплексов. Единственное объяснение заключается в образовании интерметаллидов свинца с платиной. В этом случае катодный процесс может быть записан следующим образом

$$Pb^{2+} + nPt + 2e \rightarrow Pt_nPb,$$
 (146)

тогда выражение для электродного потенциала будет иметь вид:

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Pt}} a_{\text{Pb}}}{a_{\text{Pb}}^{2+} a_{\text{Pt}}^n}, \qquad (147)$$

где $a_{\mathrm{Pt}_{n}\mathrm{Pb}}$, $a_{\mathrm{Pb}^{2+}}$, a_{Pt} – активности соответствующих частиц.

Величина $a_{pb^{2+}}$ определяется диффузией ионов Pb²⁺ к катоду:

$$a_{\rm pb^{2+}} = x (i_1 - i),$$
 (148)

где i_1 — предельный ток для ионов свинца. Величина $a_{\text{Pt}_n \text{ Pb}}$ до момента полного заполнения поверхности электрода интерметаллидом изменяется пропорционально количеству электричества, т. е.

$$a_{\text{Pt}_{n}\text{Pb}} = k \int_{0}^{\infty} i dt = f(i).$$
 (149)

После заполнения поверхности электрода интерметаллидом величина a_{Pt_nPb} становится постоянной, т. е.

$$a_{\mathrm{Pt}_{n}\mathrm{Pb}} = \mathrm{const.}$$
 (150)

Величина *a*_{Pt} определяется диффузией атомов платины черезинтерметаллид:

$$a_{\rm Pt} = x_2 (i_2 - i),$$
 (151)

где i_2 — предельный ток для атомов платины в интерметаллиде. Если $i_1 \ge i$, то

$$\eta_{\rm Pb}{}^{2+} = \text{const.} \tag{152}$$

Тогда уравнение (147) может быть записано в следующем виде:

$$p = \operatorname{const} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{i}{\operatorname{const} \left[\varkappa_2 \left(i_2 - i\right)\right]^n}$$
(153)

или

$$\varphi = \operatorname{const} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{i}{(i_2 - i)^n}, \qquad (154)$$

здесь i_2 — предельный ток для первой волны. Анодная ветвь полярограммы отражает растворение интерметаллидов, например

 $Pt_n Pb \rightarrow Pb^{2+} + nPt + 2e. \tag{155}$

Таким образом, полярография ионных расплавов в некоторых случаях позволяет судить о фазовых превращениях, имеющих место в металлических электродах. В ряде случаев полярография ионных расплавов использована для решения ряда химических и физико-химических задач. Для иллюстрации приведем несколько примеров.

В работе [183] при помощи конвективной полярографии показано, что расплавленный нитрат лития взаимодействует с галогенидами (хлоридами, бромидами и йодидами) по реакции типа

$$LiNO_3 + 2KCl = LiNO_2 + K_2O + Cl_2.$$
 (156)

В работе [184] полярографический метод применен для определения концентрации водородных ионов в расплавленном карналлите, а в работе [4] для нахождения потенциала разложения расплавленной системы A1Cl₃—NaCl.

Лэйтинен и сотр. [185, 186] использовали полярографиче ский метод для определения растворимости окислов меди, ва надия, висмута, никеля и других металлов в расплавленной эвтектике LiCl—KCl. В работе [187] такой же прием был использован для определения растворимости окиси кальция в расплавленной смеси NaCl—CaCl₂.

Полярографический метод с успехом применен для определения растворимости металлов в ионных расплавах: свинца в его расплавленном хлориде [71], ртути в расплавленной эвтектике LiCl—KCl [188] и лития в том же расплаве [189], висмута в BiCl₃ [72]. Значительное число полярографических исследований посвящено выяснению различных электродных реакций.

В работах [81, 93] исследовано катодное восстановление галогенов (хлора, брома, йода) в расплавленных нитратах и хлоридах. Независимо от растворителя восстановление галогенов происходит по схеме:

$$(Hal)_2 + 2e \rightarrow 2Hal^-. \tag{157}$$

В работе [190] с помощью полярографического метода исследовано катодное восстановление соединений U^{IV} и U^{III} на электродах, приготовленных из различных материалов (графит, тантал, молибден, вольфрам, платина). Электролитом служил расплав LiF—BeF₂—ZrF₄.

Восстановление U^{ĩv} происходит ступенчато:

$$U^{IV} + e \to U^{III}. \tag{158}$$

56

Соединения U¹¹¹ подвергаются диспропорционированию с образованием U^{1V} и металлического урана.

$$UF_{3} \rightleftharpoons \frac{3}{4} UF_{4} + \frac{1}{4} U. \tag{159}$$

В работе [191] полярографический метод использован для исследования электрохимического поведения соединений урана в солевых расплавах — растворителях: LiCl—KCl и MgCl₂— NaCl—KCl.

Соединения U^{VI}, например UO₂Cl₄, восстанавливаются до соединений U^{IV}. Дальнейшее катодное восстановление также протекает ступенчато, а именно:

$$U^{IV} \rightarrow U^{III} \rightarrow U.$$

Кроме того, соединения трехвалентного урана легко подвергаются диспропорционированию

$$4U^{III} \rightarrow U + 3U^{IV}. \tag{160}$$

В работе [28] исследован процесс катодного восстановления ионов Ві³⁺ в солевом расплаве AlCl₃—NaCl с применением полярографического метода. На платиновом и золотом электродах восстановление протекает ступенчато:

$$Bi^{3+} + 2e \rightarrow Bi^{+}, \qquad (161)$$

$$5Bi^+ + 2e \rightarrow Bi_5^{3+},$$
 (162)

$$Bi_5^{3+} + 3e \to 5Bi.$$
 (163)

В работе [192] в подобном аспекте исследовано восстановление Sb₂O₃, растворенного в расплавленной эвтектике LiCl— KCl. Показано одноступенчатое восстановление трехвалентной сурьмы. Полярографическая волна описывается уравнением Гейровского—Ильковича.

В работе [193] при помощи полярографического метода исследовано равновесие

$$2Zr^{2+} \neq Zr^{4+} + Zr^0 \tag{164}$$

в различных расплавленных электролитах (LiCl—KCl; KCl— NaCl; NaCl—CaCl₂; KF—NaF; K₂ZrF₆; K₂ZrF₆—KCl). При этом установлено, что состояние равновесия (164) сильно зависит от растворителя и температуры. Так, например, в расплавленных фторидах равновесие (164) сильно смещено влево, а в расплавленных хлоридах и при более низких температурах оно практически почти полностью смещено вправо.

В ряде работ [183, 194—196] полярографические методы применены для выяснения влияния кислотно-основного равно-

весия в ионных расплавах на катодные процессы. Если в ионном расплаве присутствуют кислородсодержащие анионы $(CO_3^{2-}, WO_3^{2-} \text{ и др.})$, то имеет место равновесие

$$\mathrm{MO}_{\left(\frac{n}{2}+1\right)}^{2^{-}} \rightleftharpoons \mathrm{MO}_{\frac{n}{2}} + \mathrm{O}^{2^{-}}.$$
 (165)

При этом на катоде возможны процессы:

$$\mathrm{MO}_{\underline{n}} + ne \to \mathrm{M} + \frac{n}{2} \mathrm{C}^{2^{-}}, \tag{166}$$

$$\mathrm{MO}_{\left(\frac{n}{2}+1\right)}^{2-} + ne \to \mathrm{M} + \left(\frac{n}{2}+1\right) \mathrm{O}^{2-}.$$
 (167)

В работах [196—199] показано, что катодный процесс предпочтительно протекает по уравнению (166). В этом случае, как показано в работе [194], полярографическая волна при обратимом электродном процессе описывается уравнением

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_2}{D_1} - \frac{RT}{nF} \ln K \frac{RT}{nF} \ln [O^{2-}]^{n/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i}, \quad (168)$$
 где

$$K = \frac{\left[\frac{MO_n}{2}\right]}{\left[M^{n+1}\right]\left[O^{2-1}\right]^2}.$$
 (169)

Из уравнения (168) для $\phi_{1/2}$ имеем

$$\varphi_{1/2} = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_2}{D_1} - \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{2F} \ln [O^2]$$
(170)

или упрощенно:

$$\varphi_{1/2} = \text{const} + 2, 3 \frac{RT}{2F} \text{ pO}^{2-}.$$
 (171)

Если разряду предшествует стадия диссоциации окисла, то потенциал полуволны изменяется как потенциал кислородного электрода.

Если активность выделяющегося металда остается постоянной, то будет справедливо уравнение

$$\varphi = \operatorname{const} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i^{n/2}}{i_d - i}.$$
 (172)

В случае необратимого электродного процесса полярографическая волна описывается уравнением

$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{2.3RT}{\alpha 2F} - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i^{n/2+1}}{i_d - i}.$$
 (173)

58

Как показано в работах [200, 201], полярографический метод может быть использован для исследования кинетических токов в расплавленных солях. Впервые такие токи, обнаруженные в ионных расплавах при помощи хронопотенциометрического метода, описаны в работах [202, 203]. Как показано в работах [200, 204], кинетические токи обнаружены полярографическими методами при электролизе системы NaCl—KCl—Na₂WO₄—NaPO₃.

На основании изучения зависимости предельных токов от соотношения концентраций Na₂WO₄ и NaPO₃ можно было сделать вывод, что при относительно малых концентрациях ионов PO₃⁻ отчетливо проявляется лимитирующая роль реакции

$$\mathrm{MO}_{\left(\frac{n}{2}+1\right)} \stackrel{k}{\underset{kK}{\overset{k}{\longrightarrow}}} \mathrm{MO}_{n/2} + \mathrm{O}^{2^{-}}.$$
 (174)

При этом электродный процесс протекает по схеме автоингибирования. Поскольку реакция (174) замедленная, у поверхности электрода возрастает концентрация кислородных ионов, которую можно выразить следующим образом:

$$[O^{2^{-}}] = \left(\frac{n}{2} + 1\right) \frac{i\delta}{nFD_{O^{2^{-}}}}.$$
 (175)

Тогда для значения предельного кинетического тока можно записать выражение

$$i_n^{3/2} = (nF)^{3/2} \sqrt{\left[\frac{kD_0^2 - \kappa}{\left(\frac{n}{2} + 1\right)k}\right]}c,$$
 (176)

где $x = \frac{D}{\delta}$, k — константа скорости реакции (174), c — концентрация вольфрамата.

13. КРАТКИЙ ПЕРЕЧЕНЬ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ РАБОТ, ОТНОСЯЩИХСЯ К ИОННЫМ РАСПЛАВАМ

Как было указано выше, в настоящее время известно около 300 опубликованных работ, относящихся к полярографии ионных расплавов. Большинство этих работ уже рассмотрено в этой статье в связи с изложением теоретических и экспериментальных основ полярографии ионных расплавов. Что касается остальных полярографических исследований, выполненных на различных полярографических фонах (галогенидах, нитратах, нитритах, сульфатах, карбонатах, боратах, фосфатах, силикатах, кристаллогидратах, смешанных и некоторых органических расплавленных фонах), ограничимся лишь их краткой характеристикой. В этих исследованиях деполяризаторами в большинстве случаев служили ионы тяжелых металлов (меди, серебра, цинка, кадмия, таллия, редкоземельных металлов, олова, свинца, титана, циркония, сурьмы, висмута, хрома, марганца, железа, кобальта и никеля). В некоторых работах исследовано катодное восстановление галогенов, катодное восстановление некоторых анионов (VO_3^- , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-}), а также анодное окисление анионов. Все эти более специальные случаи рассмотрены нами выше.

Если не считать исследований, выполненных с целью выяснения отдельных специальных вопросов и рассмотренных выше, то большинство остальных работ обычно содержат следующие сведения.

1. Зависимость высоты волны от концентрации.

2. Уравнение, которое описывает полярографическую волну.

3. Величины потенциалов полуволны.

4. Величины потенциалов разряда исследуемых деполяризаторов.

5. Механизм разряда ионов деполяризатора.

6. Коэффициенты диффузии деполяризаторов.

7. Энергии активации диффузионных токов.

Два последних вопроса подробно рассмотрены в разделе 10 данной статьи.

Кроме того, в тех работах, в которых применялся вращающийся дисковый электрод, кроме коэффициентов диффузии еще обычно приводятся толщины диффузионных слоев.

Поскольку все наиболее интересные и оригинальные полярографические работы уже рассмотрены выше, не имеет смысла более подробно останавливаться на каждом из остальных исследований, которые содержат более или менее тривиальные данные, перечисленные в этом параграфе.

Поэтому, с целью библиографической справки ниже приводятся в виде таблиц лишь перечни полярографических исследований ионных расплавов с указанием фонов, типов индикаторных электродов и литературных ссылок. Для удобства пользования в отдельных таблицах сгруппированы работы, относящиеся к однотипным фонам — растворителям.

В табл. 8 приведен перечень полярографических работ, в которых в качестве фонов применялись расплавленные солевые системы, составленные из хлоридов. В основном это хлориды щелочных и щелочноземельных металлов, магния и алюминия. К этой группе относится подавляющее большинство исследований в области полярографии ионных расплавов. Это объясняется тем, что расплавленные хлоридные системы представляют наибольший практический интерес.

Из других расплавленных галогенидов, которые применялись в качестве полярографических фонов, наибольшим вниманием пользовались фторидные. Это также связано с промышленным

Полярографические исследования на фоне расплавленных хлоридов

Фон	Индикаторный электрод	Литература
LiCI—KCI	Мо-макающийся	[11, 205-207]
»	W-стационарный	[208]
»	Pt-вибрирующий	[49, 209-212]
»	Рt-дисковый вращающийся	[82, 83, 213-216]
» »	Pt-стационарный	[117, 118, 132, 185]
		186, 189, 191, 192,
		217, 218, 219, 220
»	Ві-капельный	[29, 32, 33, 221]
» »	Рр-капельный	[30, 221]
NaCIKCI	Pt-стационарный	[65, 94, 99, 117,
		127, 134, 139, 169,
		177, 222–225]
»	W-стационарный	[33, 167]
»	Ві-капельный	[34]
	Рt-стационарный	[226]
»	Hg-капельный	[28, 107]
»	РІ-дисковый вращающийся	[227, 228]
	Рс-стационарный	[4, 229]
$J_{2}C_{1} = KC_{1} = A_{1}C_{1}$	пд-капельный	
	Dt anauuouanuuŭ	
JaC1_CaČL	Р с-стационарный	[4,230,231]
NaC1_CaC12	Padur crauuouanuu	
CIŴgCl_	Прафит-стационарный	
»	Мо-стационарный	[404]
		1104

использованием расплавленных фторидов. Известно свыше 10 работ, относящихся к полярографии расплавленных фторидов.

Расплавленные бромиды в качестве полярографических фонов были использованы всего в 4 работах, а расплавленные йодиды в этом отношении вообще не были исследованы. Данные, относящиеся к расплавленным фторидам и бромидам, приведены в табл. 9.

Как было указано выше (см. раздел 2), первые полярографические исследования ионных расплавов выполнены на фоне расплавленных нитратов. Это объясняется тем, что смеси расплавленных нитратов щелочных металлов характеризуются низкими температурами плавления. Это обстоятельство не только позволяет применять ртутный капельный электрод, но и дает ряд других экспериментальных преимуществ, связанных с возможностью работать при сравнительно низких температурах. Этим, по-видимому, и можно объяснить наличие довольно большого количества полярографических исследований на фоне Полярографические исследования на фоне расплавленных фторидов и бромидов

Фон	Индикаторный электрод	Литература
LiF-NaF-KF Na ₃ AlF ₆ -MF _n (M = Na, Ca) NaBr-AlBr ₃ KBr-AlBr ₃ \gg	Мо-макающийся Pt-вибрирующий Pt-стационарный » Pt-дисковый вращающийся То же W-дисковый вращающийся	[168, 237, 238] [50, 51, 239, 240] [148, 166, 241, 242], [243] [90] [89, 244, 245] [178]

Таблица 10

Полярографические исследования на фоне расплавленных нитратов

Фон	Индикаторный электрод	Литература
NaNO3	Рt, W-стационарный	[123, 251]
KNO3	»	[123, 222, 251]
KNO₃	Pt-макающийся	[162]
LiNO ₃ —KNO ₃	Рt, W-стационарный	[246, 251]
»	Gа-капельный	[35]
NaNO ₃ —KNO ₃	Pt-макающийся	[5, 47, 159, 160
		162]
»	Рt-дисковый вращающийся	[87, 95, 216, 252-
		254]
»	Pt-стационарный	[52, 66, 68, 123,
		164, 176, 246, 249—
	· ·	251, 255]
»	Hg-капельный	[7, 18, 22, 106,
		162
L_{1NO_3} —NaNO ₃ —KNO ₃	Pt-макающийся	[162]
»	Рt-дисковый вращающийся	[79, 81, 85, 86, 88,
		92, 253]
»	Рt-стационарный	[246, 251]
»	Hg-капельный	[7, 18, 22, 105,
N NO VINO		106, 250, 256]
$MaNO_2 - KNO_2$	Рt-стационарный	[248]

расплавленных нитратов. Сводка этих работ, возможно неполная, приведена в табл. 10. В некоторых из работ [246, 247] особое внимание обращено на катодные и анодные процессы, в которых принимают участие нитратные ионы. Наиболее вероятными считаются следующие процессы

 $NO_3^- + 2e \rightarrow NO_2^- + O^{2-}$ (катодный процесс), (177)

 $NO_3^- \to NO_2 + \frac{1}{2}O_2 + e$ (анодный процесс). (178)

62

В работе [248] в качестве фонов применялись расплавленные нитриты. При этом нитрит-ионы на электродах могут претерпевать следующие превращения:

$$2NO_2^- + e \rightarrow NO_3^- + \frac{1}{2}N_2 + O^{2-}$$
 (катодный процесс), (179)

$$NO_2^- \rightarrow NO_2 + e$$
 (анодный процесс), (180)

$$NO_2 + e \rightarrow NO_2^-$$
 (вторичный катодный процесс). (181)

Из полярографических исследований на фоне расплавленных нитратов особый интерес представляют работы [19, 105, 249, 250], в которых изучалось электродное поведение анионов и кислорода. В частности, в работе [249] впервые обращено внимание на сложный характер ступенчатого восстановления кислородсодержащих анионов, таких как SO₄²⁻, CrO₄²⁻, VO₃⁻. Например, восстановление ванадат-иона может происходить по схеме

$$VO_3^- + e = VO^{2+} + 2O^{2-},$$
 (182)

$$VO^{2+} + e = VO^+.$$
 (183)

Частично этот вопрос освещен в конце предыдущего параграфа.

С целью устранения недостатков полярографии водных растворов внимание исследователей было обращено на те возможности, которые могли бы быть использованы, если в качестве фонов применять некоторые расплавленные органические электролиты. Многие из них являются хорошими растворителями для солей неорганических и органических кислот. В связи с этим и предприняты полярографические исследования с использованием в качестве фонов расплавленных органических растворителей. Все эти работы выполнены с применением ртутного капельного электрода. Более подробно некоторые из этих работ рассмотрены в разделе 2 данной статьи. Перечень этих работ приведен в табл. 11. В этой же таблице приведены исследования, в которых в качестве фонов применялись расплавленные кристаллогидраты, а также амидосульфат аммония. Наконец, здесь помещены две работы, в которых в качестве фонов применялись расплавленные сульфаты.

В связи с тем, что сульфаты при повышенных температурах подвергаются частичной термической диссоциации, результаты работ [257, 258] нельзя считать вполне надежными. Особенно это относится к работе [257], в которой в качестве фона применялся кислый сернокислый калий (KHSO₄). При температуре опытов (240° С) этот фон интенсивно разлагается. Этому способствовали окислы металлов, которые растворялись в расплавлечном фоне и исследовались в качестве деполяризаторов.

Полярографические исследования на фоне расплавленных органических растворителей, расплавленных кристаллогидратов и сульфатов

Фон	Индикаторный электрод	Литература
$\begin{array}{c} \text{Co } (\text{NH}_2)_2 \\ NaCNS$	Нg-капельный » » » Pt-дисковый вращающийся Hg-капельный Pt-дисковый вращающийся Pt-стационарный	$\begin{matrix} [9]\\ [25, 107, 259]\\ [22-24]\\ [8, 116, 260]\\ [15-17]\\ [141]\\ [21]\\ [257]\\ [258] \end{matrix}$

В работе [258] обращено внимание на процессы катодного восстановления сульфат-иона. Последние могут быть схематически представлены следующим образом:

$$SO_4^{2-} \rightleftharpoons SO_3 + O^{2-},$$
 (184)

Таблица 11

$$SO_3 + 6e \rightleftharpoons S + 3O^{2-},$$
 (185)

$$4SO_3 + 8e \rightleftharpoons S^2 + 3SO_4^2$$
. (186)

В результате этих реакций на катоде образуются сульфиды. Не исключена возможность того, что электродные процессы в расплавленных сульфатах протекают еще более сложно.

В поисках приемов автоматического контроля ряда высокотемпературных процессов, протекающих с участием ионных расплавов, выполнено несколько исследований, имеющих целью выяснить в этом отношении возможности полярографических методов. В связи с этим исследовано полярографическое поведение ряда веществ (главным образом окислов металлов) в различных расплавленных фонах при сравнительно высоких температурах. Такими высокотемпературными фонами являлись расплавленные щелочи, карбонаты, фосфаты, бораты, силикаты, смеси расплавленных окислов. В большинстве этих исследований применялись стационарные твердые индикаторные электроды. При высоких температурах явления электродной деполяризации иногда были настолько сильно выражены. что в ряде случаев не удавалось на поляризационной кривой фиксировать электрохимический разряд деполяризаторов. Тем не менее эти исследования в области высокотемпературной полярографии представляют несомненный интерес. Особенный интерес представляют работы, в которых применялись вращающиеся электроды, так как результаты подобных исследований содержат наиболее ценную информацию. Сводка этих работ приведена в табл. 12.

5-4914

65

Таблица 12

Фон	Индикаторный электрод	Лит ера тура
NaOH LigCO ₈ —K ₂ CO ₃	Pt-стационарный Au, Pt-стационарный	[261—263] [78, 80, 121, 170, 230, 2641
NaPO3	Pt-стационарный	[60, 77, 151, 265, 2661
№2В4О7 Расплавленные шлаки	» »	[267-275] [73, 161, 171, 276-278]
NaCI—NaNO ₃ NaCI—KCI—KF NaCI—KCI—ZnSO ₄ »	W,-вращающийся дисковый Pt-дисковый вращающийся Pt-стационарный Pt-стационарный Pt, W-вращающийся дисковый	[279, 280] [281] [119] [153, 282] [283—285]

Полярографические исследования на высокотемпературных и на смешанных фонах

Для решения ряда задач в некоторых случаях применялись смешанные фоны, состоящие из солей различных катионов и анионов. Основное преимущество таких фонов заключается в их относительной легкоплавности. Так, например, Човнык [153], исследуя комплексообразование в ионных расплавах типа каинитов, с целью понижения температуры плавления добавляя хлориды. Такие смешанные расплавленные фоны применялись Човныком и сотр. и для решения других задач [283, 2841.

В работе [281] авторы, пытаясь выяснить температурные пределы возможности применения платинового дискового врашающегося электрода в полярографии ионных расплавов, применяли равномолекулярную смесь NaPO₃—KCl.

В работе [119] смешанный фон был использован для выяснения полярографического поведения соединений титана. Сводка полярографических работ на смешанных расплавленных фонах также приведена в табл. 12.

В большинстве исследований, перечисленных в табл. 8-12, применялись неподвижные индикаторные электроды, т. е. наиболее простые в смысле их экспериментального осуществления. Трактовка полученных при этом полярограмм должна учитывать нестационарность процессов диффузии (см. раздел 5).

Теория макающихся и вибрирующих электродов до сих пор не разработана. Если же результаты, полученные с помощью этих электродов, интерпретировать так же, как и полученные с помощью неподвижных электродов, то применение макающихся и вибрирующих электродов в какой-то мере лишеносмысла.

В этом отношении наиболее перспективными являются вращающиеся дисковые электроды. К сожалению экспериментальная техника применения этих электродов при достаточно высоких температурах еще разработана недостаточно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гейровский Я., Кута А. Основы полярографии. М., «Мир», 1965. 2. Heyrovsky J. «Chem. listy», 1922, 16, 256.

- 3. Garrard C. «Z. Elektrochem.», 1899, 6, 214.
- 4. Делимарский Ю. К., Скобец Е. М., Беренблюм Л. С. «Ж. физ. химии», 1948, 22, 1108.
- 5. Ляликов Ю. С., Кармазин В. И. «Заводск. лаборатория», 1948, 14. 144.
- 6. Nachtrieb N., Steinberg M. «J. Amer. Chem. Soc.», 1948, 70, 2613. 7. Steinberg M., Nachtrieb N. «J. Amer. Chem. Soc.», 1950, 72, 3558.
- 8. Colichman E. L. «Anal. Chem.», 1955, 27, 1559.
- 9. Vecchi E., Zuliani G. «Ricerca Sci.», 1955, 25, 2667.
- 10. Christie J. H., Osteryoung R. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, 1841.
- 11. Saito M., Suzuki Sh., Goto H. «Nikhon kagaku dzassi, J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec.», 1962, 83, 883.
- 12. Fremont R. M., Rosset R., Leroy M. «Bull. Soc. chim. France», 1964, 125, 706.
- 13. Verdick R. C., Intema L. F. «J. Phys. Chem.», 1942, 46, 344.
- 14. Verdick R. C., Intema L. F. «J. Phys. Chem.», 1944, 48, 268. 15. Braunstein J., Alvares-Funes A. R., Braunstein H. «J. Phys. Chem.», 1966, 70, 2734.
- 16. Braunstein J., Orr L., Alvares-Funes A. R., Braunstein H. «J. Electroanal. Chem.», 1967, 15, 337.
- 17. Lovering D. G. «Collect. Czech. Chem. Communs.», 1972, 37, 3697.
- 18. Francini M., Martini S. «Electrochim. metallorum», 1968, 3, 132.
- 19. Francini M., Martini S., Monfrini C. «Electrochim. metallorum», 1967, 2, 325.
- 20. Inman D., Lovering D. G., Narayan R. «Trans. Faraday Soc.», 1967, 63, 3017.
- 21. Bartocci V., Marassi R., Pucciarelli F. «Chem. and Ind.», 1970, 52, 1201.
- 22. Bombi G. G., Fiorani M., Macca C. «Chem. Communs.», 1966, 14, 455.
- 23. Giess H., Francini M., Martini S. «Electrochim. metallorum», 1969. 4. 17.
- 24. Marassi R., Bartocci V., Fiorani M. «Chem. and Ind.», 1970, 52, 365.
- 25. Pancer R. E., Schaer M. J. «J. Electrochem. Soc.», 1965, 112, 1136.
- 26. Strong J. M., Clayton F. R. «Anal. Chem.», 1968, 40, 488.
- 27. Torsi G., Fung K. W., Begun G. M., Mamantov G. «Inorg. Chem.», 1971, 10, 2285.
- 28. Torsi G., Mamantov G. «J. Electroanal. Chem.», 1971, 30, 193.
- 29. Heus R. I., Egan J. J. «J. Electrochem. Soc.», 1960, 107, 824.
- 30. Нарышкин Й. И. Сб. «Физическая химия расплавленных солей». М., Металлургиздат, 1965, с. 183.
- 31. Нарышкин И. И., Баженов А. Е. «Ж. прикл. химии», 1961, 34. 2102.
- 32. Нарышкин И. И., Гаврилов Л. А. «Ж. прикл. химии», 1964, 37, 1130,

- Schwabe K., Ross R. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1963, 325, 191.
 Делимарский Ю. К., Кузьмович В. В. «Ж. прикл. химии», 1964, 37, 1490.
- 35. Escue R. B., Tidwell T. N., Dickie D. K. «J. Electroanal. Chem.», 1966, 12, 220.
- 36. Watson P. G., Rowlands D. L. «U. K. Atom. Energy Res.», London, 1971, 9, 6854.
- 37. Hoff H. «Electrochim. acta», 1971, 16, 1059.
- 38. Делимарский Ю. К., Городыский А. В. Электродные процессы и методы исследования в полярографии. Киев, АН УССР, 1960.
- 39. Делимарский Ю. К., Марков Б. Ф. Электрохимия расплавленных солей. М., «Металлургиздат», 1960.
- 40. Делимарский Ю. К., Скобец Е. М. Полярография на твердых электродах. Киев, «Техника», 1970.
- 41. Делимарский Ю. К. «Успехи химии», 1954, 23, 766.
- 42. Делимарский Ю. К. Сб. «Полярография расплавленных солей». Киев, АН УССР, 1962.
- 43. Hladik J. «Electrochim. acta», 1969, 14, 1193.
- 44. Laitinen H. A. «Revs Pure and Appl. Chem.», 1967, 15, 227.
- 45. Hills G. I., Oxley I. E. «Z. anal. Chem.», 1960, 173, 5.
- 46. Ляликов Ю. С. «Заводск. лаборатория», 1950, 16, 422.
- 47. Flengas S. N. «J. Chem. Soc. Chem. Communs.», 1956, № 3, 534.
- 48. Raynor J. B. «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1963, 67, 360.
- 49. Delarue G. «J. Electroanal. Chem.», 1960, 1, 285.
- 50. Kido H., Ishibachi M., Hayakawa I. «J. Electrochem. Soc. Japan», 1960, 28, 117.
- 51. Kido H., Rokujo T., Hayakawa J. «J. Electrochem. Soc. Japan», 1959, 27, 24.
- 52. Black E. D., De Vries T. «Anal. Chem.», 1955, 27, 906.
- 53. Калабалина К. М., Делимарский Ю. К. «Укр. хим. ж.», 1961, 27, 770.
- 54. Городыский А. В., Делимарский Ю. К., Медник М. А. «Укр. хим. ж.», 1968, 34, 968.
- 55. Городыский А. В., Делимарский Ю. К. «Докл. АН СССР», 1957, 114, 1261.
- 56. Делимарский Ю. К., Городыский А. В., Панов Э. В. «Теор. и эксперим. химия», 1965, 1, 777.
- 57. Човнык Н. Г., Ващенко В. В. Сб. «Полярография расплавленных солей». Киев, АН УССР, 1962, с. 51.
- 58. Делимарский Ю. К., Городыский А. В. «Докл. АН СССР», 1959, 129, 610.
- 59. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. М., МГУ, 1952.
- 60. Делимарский Ю. К., Капцова Т. Н. «Ж. неорг. химии», 1958, 3, 2751.
- 61. Шейко И. Н., Городыский А. В., Кузьмович В. В. «Укр. хим. ж.», 1961, 27, 767.
- 62. Скобец Е. М., Туров П. П. «Заводск. лаборатория», 1949, 15, 414.
- 63. Городыский А. В. «Доп. АН УРСР», 1963, № 3, 377.
- 64. Човнык Н. Г. «Докл. АН СССР», 1952, 87, 1033.
- 65. Ремпель С. И., Малкова Э. М. «Заводск. лаборатория», 1951, 17, 148.
- 66. Ляликов Ю. С., Новик Р. М. «Уч. зап. Кишин. ун-та», 1957, 27, 61.
- 67. Ляликов Ю. С., Коваленко В. И. «Уч. зап. Кишин. ун-та», 1954, 14, 137.
- 68. Ляликов Ю. С., Новик Р. М. Сб. «Полярография расплавленных солей». Киев, АН УССР, 1962, с. 41.

- 69. Гребеник В. В., Грачев К. Я. Сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков». Т. 2. Киев, «Наукова думка», 1969, с. 74.
- 70. Туманова Н. Х., Делимарский Ю. К. «Укр. хим. ж.», 1964, 30, 796.
- 71. Egan I. «J. Phys. Chem.», 1961, 65, 2222.
- 72. Topol L., Osteryoung R. «J. Electrochem. Soc.», 1961, 108, 573.
- 73. Делимарский Ю. К., Огняник С. С. «Ж. неорган. химии», 1952, 7, 1757.
- 74. Leveque M. P., Roth F. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1949, 46, 480.
- 75. Leveque M. P., Roth F. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1950, 47, 628.
- 76. Човнык Н. Г. «Тр. Куйбыш. авиацион. ин-та», 1954, 2, 59.
- 77. Делимарский Ю. К., Капцова Т. Н. «Укр. хим. ж.», 1962, 28, 802.
- 78. Делимарский Ю. К., Туманова Н. Х. «Укр. хим. ж.», 1964, 30, 682.
- 79. Делимарский Ю. К., Шилина Г. В. «Доп. АН УРСР», 1964, № 6, 770.
- 80. Делимарский Ю. К., Туманова Н. Х. «Укр. хим. ж.», 1964, 30, 52.
- 81. Delimarsky Y. K., Shilina G. V. «Electrochim. acta», 1965, 10, 973.
- 82. Delimarsky Y. K., Panchenko I. D., Shilina G. V. «Collect. Czech. Communs.», 1960, 25, 3066.
- 83. Панченко И. Д., Делимарский Ю. К., Шилина Г. В. Сб. «Физическая химия расплавленных солей и шлаков». М., Металлургиздат, 1962, с. 306.
- 84. Делимарский Ю. К., Пенкало И. И. «Укр. хим. ж.», 1970, 36, 1279.
- 85. Делимарский Ю. К., Шилина Г. В. «Укр. хим. ж.», 1964, 30, 1045.
- 86. Делимарский Ю. К., Шилина Г. В. «Электрохимия», 1965, 1, 523.
- 87. Човнык Н. Г., Ващенко В. В. «Ж. физ. химии», 1961, 35, 580.
- 88. Шилина Г. В. «Укр. хим. ж.», 1965, 31, 693.
- 89. Човнык Н. Г., Ващенко В. В. «Ж. физ. химии», 1963, 37, 538.
- 90. Човнык Н. Г., Ващенко В. В. Сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков». Т. 2. Киев, «Наукова думка», 1969, с. 65.
- 91. Gregory D. P., Riddiford A. C. «J. Chem. Soc. Chem. Communs.», 1956, No 12, 3756.
- 92. Делимарский Ю. К., Шилина Г. В. «Электрохимия», 1966, 2, 1154.
- 93. Holleck G. L. «J. Electrochem. Soc.», 1972, 119, 1158.
- 94. Делимарский Ю. К., Кузьмович В. В. Сб. «Физическая химия расплавленных солей и шлаков». М., Металлургиздат, 1962, 327.
- 95. Bowcott J. E., Plunkett B. A. «Electrochim. acta», 1969, 14, 883.
- 96. Броненков В. Н., Есин О. А., Шурыгин П. М. «Докл. АН СССР», 1963, 151, 872.
- 97. Броненков В. Н., Есин О. А., Шурыгин П. М. «Ф. физ. химии», 1964, 38, 1148.
- 98. Броненков В. Н., Есин О. А., Шурыгин П. М. «Электрохимия», 1965, 1, 592.
- 99. Делимарский Ю. К., Кузьмович В. В. «Доп. АН УРСР», 1959, № 1, 55.
- 100. Городыский А. В. «Доп. АН УРСР», 1959, № 9, 995.
- 101. Городыский А. В., Делимарский Ю. К. Сб. «Теория и практика полярографического анализа». Кишинев, «Штиинца», 1962, с. 230.

68
- 102. Городыский А. В., Делимарский Ю. К., Панов Э. В., Балезин Е. А. «Заводск. лаборатория», 1963, 19, 1035.
- 103. Барчук В. Т., Шейко И. Н. «Укр. хим. ж.», 1967, 33, 257.
- 104. Delahay P. «J. Amer. Chem. Soc.», 1953, 75, 1190.
- 105. Francini M., Martini S. «Electrochim. acta», 1968, 13, 851.
- 106. Francini M., Martini S. «Z. Naturforsch.», **1968, 23-a**, **79**5. 107. Francini M., Martini S., Giess H. «Electrochim. metallorum», 1968, 3, 355.
- 108. Francini M., Martini S., Monfrini C. «Electrochim. metallorum.», 1967, 2, 3.
- 109. Inman D., Lovering D. G., Narayan R. «Trans. Faraday Soc.», 1968, 64, 2487.
- 110. Нарышкин И. И., Зайченко В. Н. «Ж. прикл. химии», 1964, **37**. 214.
- 111. Hills G. I., Oxley I. E., Turner D. W. «Silicat. ind.». 1961, 26, 559.
- 112. Stein R. B. «J. Electrochem. Soc.», 1959, 106, 528.
- 113. Нарышкин И. И., Юркинский В. П., Явич Б. С. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1968, 11, 23.
- 114. Нарышкин И. И., Юркинский В. П., Явич Б. С. Сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков». Л., «Химия», 1968, с. 255.
- 115. Нарышкин И. И., Юркинский В. П., Явич Б. С. «Электрохимия», 1966, 2, 864.
- 116. Новик Р. М., Дугаева Л. И. «Изв. АН Молд. ССР. Сер. биол. и хим. н.», **1967**, № 10, 19.
- 117. Schmidt E. «Electrochim. acta», 1963, 8, 23.
- 118. Schmidt E., Pfander H., Siegenthaler H. «Electrochim. acta», 1965, 10, 429.
- 119. Делимарский Ю. К., Чернов Р. В. «Укр. хим. ж.», 1966, 32, 1285.
- 120. Кальвода Р., Туманова Н. Х. «Укр. хим. ж.», 1967, 33, 102.
- 121. Делимарский Ю. К., Туманова Н. Х. «Укр. хим. ж.», 1968, 34, 988.
- 122. Севрюков Н. Н., Скурупафис К. А. «Электрохимия», 1972, 8, 1424.
- 123. Kawamura K. «Electrochim. acta», 1967, 12, 1233.
- 124. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. М., ИЛ, 1957.
- 125. Каплан Б. Я. «Заводск. лаборатория», 1962, 9, 1053.
- 126. Цфасман С. Б. Электронные полярографы. М., Металлургиздат. 1960.
- 127. Barker G. C. «Anal. chim. acta», 1958, 18, 118.
- 128. Делимарский Ю. К., Туманова Н. Х., Приходько М. У. «Электрохимия», 1970, 6, 556.
- 129. Делимарский Ю. К., Туманова Н. Х., Приходько М. У. «Электрохимия», 1971, 7, 360.
- 130. Делимарский Ю. К., Туманова Н. Х., Приходько М. У. «Теор. и эксперим. химия», 1972, 7, 813.
- 131. Скобец Е. М. «Ж. физ. химии», 1959, 33, 2807.
- 132. Laitinen H. A., Liu C. H., Ferguson W. S. «Anal. Chem.», 1958, 30, 1266.
- 133. Делимарский Ю. К., Панченко И. Д. «Докл. АН СССР», 1953, 91, 115.
- 134. Ремпель С. И., Малкова Э. М. «Заводск. лаборатория», 1955, 21, 905.
- 135. Erdey-Gruz T., Kardos R. «Z. phys. Chem. (DDR)», 1937, 178, 263.
- 136. Laitinen H. A., Lucas K. B. «J. Electroanal. Chem.», 1966, 12, 553.
- 137. Piontelli R., Sternheim Y. «J. Chem. Phys.», 1955, 23, 1358.

- 138. Делимарский Ю. К. Сб. «Физическая химия расплавленных солей и шлаков». М., Металлургиздат, 1962, с. 7.
- 139. Делимарский Ю. К., Шаповал В. И. «Докл. АН СССР», 1962, 146, 391.
- 140. Укше Е. А., Рябухин Ю. М. «Изв. АН СССР. Металлургия и горн. дело», 1963, № 5, 84.
- 141. Шилина Г. В., Делимарский Ю. К. «Укр. хим. ж.», 1970, 36, 781.
- 142. Delimarsky Y. K., Gorodysky A. V., Kuzmovich V. V. «Collect. Czech. Chem. Communs.», 1960, 25, 3056.
- 143. Укше Е. А., Рябухин Ю. М. «Изв. АН СССР. Металлургия и горн. дело», 1965, № 4, 89.
- 144. Барабошкин А. Н., Смирнов М. В., Салтыкова Е. А. «Тр. Ин-та электрохимии, Уральск. филиал АН СССР», 1961, вып. 2, 53.
- 145. Скиба О. В., Смирнов М. В., Хаземова Т. Ф. «Тр. Ин-та электрохимии. Уральск, филиал АН СССР», 1963, вып. 4, 11.
- 146. Делимарский Ю. К., Бойко К. М., Андреева В. Н. «Укр. хим. ж.», 1970, 36, 240,
- 147. Sevcik A. «Collect. Czech. Chem. Communs.», 1948, 13, 349.
- 148. Делимарский Ю. К., Павленко Н. А. «Укр. хим. ж.», 1967, 33. 130.
- 149. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М., «Химия», 1967.
- 150. Делимарский Ю. К., Городыский А. В., Шаповал В. И. «Укр. хим. ж.», 1962, 28, 1037.
- 151. Делимарский Ю. К., Капцова Т. Н. «Укр. хим. ж.», 1963, 29. 714.
- 152. Салихджанова Р. М., Жданов С. И. «Электрохимия», 1967, 3, 993.
- 153. Човнык Н. Г. «Сборник статей по общей химии», 1953, 1, 176.
- 154. Inman D., Lovering D. G., Narayan R. «Trans. Faraday Soc.», 1968. 64. 2476.
- 155. De-Ford D., Hume D. «J. Amer. Chem. Soc.», 1951, 73, 5321.
- 156. Делимарский Ю. К., Грищенко В. Ф. «Укр. хим. ж.», 1963, 29, 502.
- 157. Делимарский Ю. К., Грищенко В. Ф., Городыский А. В. «Укр. хим. ж.», 1963, 29, 497.
- 158. Randles J. E. «Trans. Faraday Soc.», 1948, 44, 327.
- 159. Ляликов Ю. С. «Ж. аналит. химии», 1950, 5, 323.
- 160. Ляликов Ю. С. «Заводск. лаборатория», 1951, 17, 909.
- 161. Ляликов Ю. С. «Заводск. лаборатория», 1952, 18, 1070.
- 162. Ляликов Ю. С. «Ж. аналит. химии», 1953, 8, 38.
- 163. Ляликов Ю. С., Глазер Р. И. «Заводск. лаборатория», 1949, 15. 909.
- 164. Ляликов Ю. С., Глазер Р. И. «Заводск. лаборатория», 1952, 18. 149.
- 165. Gut R. «Helv. chim. acta», 1960, 43, 830.
- 166. Kimura J., Hayakawa J. «J. Saitama Univ. Nat. Sci.», 1966, 2, 1.
- 167. Maricle D. L., Hume N. «Anal. Chem.», 1961, 33, 112.
- 168. Saito M. «Rev. Polarograph.», 1964, 12, 122.
- 169. Делимарский Ю. К., Кузьмович В. В. «Ж. неорган. химии». 1959, 4, 2732.
- 170. Делимарский Ю. К., Туманова Н. Х. «Укр. хим. ж.», 1963, 29. 387.
- 171. Делимарский Ю. К., Огняник С. С. «Укр. хим. ж.», 1963, 29, 932
- 172. Ziolkiewicz S., Darmois G. «C. r. Acad. sci.», 1962, 255, 3411.
- 173. Грачев К. Я., Гребеник В. В. «Ж. прикл. химии», 1966, 34, 522.
- 174. Грачев К. Я., Гребеник В. В. «Ж. прикл. химии», 1968, 36, 203. 175. Делимарский Ю. К., Огняник С. С., Туманова Н. Х., Ши-

лина Г. В., Павленко Н. А., Пенкало И. И. Сб. «Электрохи-

мическое рафинирование тяжелых легкоплавких металлов из расплавленных солей». Киев, «Наукова думка», 1971, с. 47.

- 176. Делимарский Ю. К., Панченко И. Д. «Укр. хим. ж.», 1953. 19, 47.
- 177. Делимарский Ю. К., Кузьмович В. В. Сб. «Теория и практика полярографического анализа». Кишинев, «Штиинца», 1962, 77.
- 178. Човнык Н. Г., Полянцева М. С. «Электрохимия», 1970, 6, 1067.
- 179. Човнык Н. Г., Фомичев А. М. Сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков». Т. 2. Киев, «Наукова думка», 1969. c. 61.
- 180. Човнык Н. Г., Фомичев А. М. «Укр. хим. ж.», 1970, 36, 60.
- 181. Човнык Н. Г., Фомичев А. М. (Редколлегия Ж. «Электрохимия». АН СССР). М., 1971. 19 с. (Рукопись деп. в ВИНИТИ. № 3098— 71 Деп.)
- 182. Човнык Н. Г., Фомичев А. М. Сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». Т. 2. Свердловск. 1973, c. 44.
- 183. Шилина Г. В., Делимарский Ю. К. «Ж. неорган. химии», 1968, 13, 2254.
- 184. Ремпель С. И. «Докл. АН СССР», 1950, 74, 331.
- 185. Laitinen H. A., Bhatia B. B. «J. Electrochem, Soc.», 1960, 107, 705.
- 186. Laitinen H. A., Rhodes D. R. «J. Electrochem. Soc.», 1962, 109, 413.
- 187. Грачев К. Я., Гребеник В. В. «Ж. аналит. химии», 1968, 23, 186.
- 188. Делимарский Ю. К., Туманова Н. Х., Приходько М. У. «Ж. неорган. химии», 1971, 16, 523.
- 189. Делимарский Ю. К., Туманова Н. Х., Приходько М. У. «Укр. хим. ж.», 1971. 37. 954.
- 190. Mamantov G., Manning D. L. «Anal. Chem.», 1966, 38, 1494.
- 191. Hill D. L., Perano J., Osteryoung R. A. «J. Electrochem. Soc.», 1960, 107, 698.
- 192. Colom F., De la Gruz M. «Electrochim. acta», 1970, 15, 749.
- 193. Шейко И. Н., Барчук В. Т. Сб. «Физическая химия расплавленных солей». М., Металлургиздат, 1965, с. 21.
- 194. Делимарский Ю. К., Шаповал В. И. «Теор. и эксперим. химия», 1972, 4, 459.
- 195. Делимарский Ю. К., Шаповал В. И., Жигайло А. Я. «Элек-
- трохимия», 1972, 8, 1767. 196. Delimarsky Y. K., Shapoval V. I., Grishchenko V. F. «CITCE 21st Meeting», Extended Abstracts, Praha, 1970, 260.
- 197. Делимарский Ю. К., Грищенко В. Ф., Городыский А. В. «Укр. хим. ж.», 1965, 31, 32,
- 198. Делимарский Ю. К., Шаповал В. И., Василенко В. А. «Электрохимия», 1971, 7, 1298.
- 199. Делимарский Ю. К., Шаповал В. И., Грищенко В. Ф., Василенко В. А. «Докл. АН СССР», 1968, 183, 1332.
- 200. Делимарский Ю. К., Шаповал В. И., Грищенко В. Ф., Зарубицкая Л. И. «Докл. АН СССР», 1972, 205, 879.
- 201. Шаповал В. И., Делимарский Ю. К. «Теор. и эксперим. химия», 1973, 9, 748.
- 202. Делимарский Ю. К., Городыский А. В., Грищенко В. Ф. «Докл. АН СССР», 1963, 150, 578.
- 203. Bockris J. O'M., Inman D., Reddy A. K. N., Srinivasan S. «J. Electroanal. Chem.», 1963, 5, 476.
- 204. Делимарский Ю. К., Шаповал В. И., Грищенко В. Ф., Зарубицкая Л. И. Сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». Т. 2. Свердловск, 1973, с. 35.
- 205. Bockris J. O'M., Hills G. J., Menzis I. A., Young L. «Nature». 1956, 178, 654.
- 206. Saito M., Suzuki Sh., Goto H. «XIX Internal. Congress Pure and Appl. Chem.» Extended Abstracts. London, 1963, 1-b.

- 207. Saito M., Suzuki Sh., Goto H. «Nikhon kagaku dzassi, J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec.», 1963, 84, 332.
- 208. Drossbach P., Petrick P. «Z. Electrochem.», 1954, 58, 95.
- 209. Delarue G. «Bull. Soc. chim. France», 1960, 5, 906.
- 210. Delarue G, «Bull, Soc. chim. France», 1960, 5, 1654.
- 211. Delarue G. «J. Electroanal. Chem.», 1960, 1, 13.
- 212. Delarue G. «Rev. trav. chim.», 1960, 79, 510.
- 213. Делимарский Ю. К., Панченко И. Д., Шилина Г. В. «Доп. AH YPCP», 1961, № 2, 205.
- 214. Панченко И. Д., Пенкало И. И. «Укр. хим. ж.», 1968, 34, 42.
- 215. Панченко И. Д., Пенкало И. И., Делимарский Ю. К. «Электрохимия», 1966, 2, 529.
- 216. Панченко И. Д., Шилина Г. В. «Укр. хим. ж.», 1963, 29, 1164.
- 217. Приходько М. У., Туманова Н. Х., Игольников В. Е. «Укр. хим. ж.», 1972, 38, 832,
- 218. Hills G. I., Inman D., Oxley I. Advances in polarography. Vol. 3. Cambridge, 1959, p. 982.
- 219. Schmidt E. «Electrochim. acta», 1962, 7, 179.
- 220. Hladik J., Morand G. «Bull. Soc. chim. France», 1965, 3, 828.
- 221. Нарышкин И. И., Минин Н. А. «Ж. прикл. химии», 1961, 34, 2353.
- 222. Вальцев В. Д., Дидора Н. Ф. «Изв. Сиб. отд. АН СССР», 1968, № 9, сер. хим. н., вып. 4, 26.
- 223. Городыский А. В., Делимарский Ю. К., Кузьмович В. В. Физическая химия расплавленных солей и шлаков. М., Металлургиздат, 1962, с. 317.
- 224. Нарышкин И. И., Могилев В. М. «Ж. прикл. химии», 1961. 34. 2104.
- 225. Ziolkiewicz S., Darmois G. «C. r. Acad. sci.», 1963, 256, 413.
- 226. Панченко И. Д. «Укр. хим. ж.», 1955, 21, 468.
- 227. Човнык Н. Г., Мышалов М. В. Сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков». Т. 2. Киев, «Наукова думка», 1969, с. 69.
- 228. Човнык Н. Г., Мышалов М. В. (Редколлегия «Ж. физ. х». АН СССР). М., 1971, 12 с. (Рукопись деп. в ВИНИТИ, № 3771-71 Деп.).
- 229. Делимарский Ю. К., Туманова Н. Х. «Укр. хим. ж.», 1969, 35, 133.
- 230. Кузьмович В. В., Туманова Н. Х. «Электрохимия», 1969, 5, 1064.
- 231. Fung K. W., Mamantov G. «J. Electroanal. Chem.», 1972, 35, 27.
- 232. Гребеник В. В., Грачев К. Я. «Ж. аналит. химии», 1968, 23, 1579.
- 233. Гребеник В. В., Грачев К. Я. Сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков». Л., «Химия», 1968, с. 292. 234. Gaur H. C., Jindal H. L. «J. Electroanal. Chem.», 1969, 23, 289.
- 235. Gaur H. C., Behl W. K. «Bull. Nat. Inst. Sci. India», 1961, No 29, 179.
- 236. Gaur H. C., Behl W. K. «J. Electroanal. Chem.», 1963, 5, 261.
- 237. Goto H., Suzuki Sh., Saito M. «Nikhon kagaku dzassi J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec.», 1963, 84, 332.
- 238. Saito M., Suzuki Sh. «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1964, 37, 288.
- 239. Hayakawa J., Imakita J. «J. Electrochem. Soc. Japan, overseas ed.», 1960, 28, 238.
- 240. Kido H., Matsumoto O., Hayakawa J. «J. Electrochem. Soc. Japan, overseas ed.», 1958, 28, E-96.
- 241. Делимарский Ю. К., Павленко Н. А. «Укр. хим. ж.», 1969, 35. 12.
- 242. Kimura J., Havakawa J. «J. Saitama Univ. Nat. Sci.», 1967, 3, 3.
- 243. Човнык Н. Г. «Тр. Куйбыш. авиацион. ин-та», 1954, 2, 59.
- 244. Човнык Н. Г., Вашенко В. В., Полянцева М. С. Сб. «Новые исследования в полярографии». Кишинев, «Штиинца», 1972, с. 198.

72

- 245. Човнык Н. Г., Ващенко В. В., Полянцева М. С. Сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». Т. 2. Свердловск. 1973, с. 17.
- 246. Hills G. I., Power P. D. «J. Polarograph. Soc.», 1967, 13, 71.
- 247. Swofford H. S., Laitinen H. A. «J. Electrochem. Soc.», 1963, 110.814
- 248. Разумовская О. Н., Проценко П. И. «Укр. хим. ж.», 1967, 33, 261
- 249. Laitinen H. A. «Talanta», 1965, 12, 1237.
- 250. Swofford H. S., Holifield C. L. «Anal. Chem.», 1965, 37, 1513. 251. Hills G. I., Johnson K. E. Advances in polarography. Vol. 3. Cam-
- bridge, 1959, p. 974. 252. Панченко И. Д., Шилина Г. В. «Ж. аналит. химии», 1963, 18,
- 920 253. Шилина Г. В. Сб. «Физическая химия расплавленных солей». М.,
- Металлургиздат, 1965. с. 187.
- 254. Шилина Г. В., Делимарский Ю. К. «Укр. хим. ж.», 1967, 33, 245.
- 255. Новик Р. М., Ляликов Ю. С. «Ж. аналит. химии», 1958, 13, 691.
- 256. Swofford H. S., Holifield C. L. «Anal. Chem.», 1965, 37, 1509.
- 257. Панченко И. Д., Пенкало И. И. «Укр. хим. ж.», 1965, 31, 1203.
- 258. Johnson K. E., Laitinen H. A. «J. Electrochem. Soc.», 1963, 110, 314.
- 259. Tadashi J., Takashi N., Masaki K., Matsuaki Sh. «Rev. Polarograph.», 1968, 15, 102.
- 260. Furuhashi A., Nishimura G., Hayakawa G. «Denki kagaku». **1970**, **38**, 420.
- 261. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г. «Доп. АН УРСР». **1965**, № 5, 619.
- 262. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г., Будник В. Г. «Ж. прикл. химии», 1969, 42, 2493.
- 263. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г., Будник В. Г. «Электрохимия», 1970, 6, 1635.
- 264. Делимарский Ю. К., Туманова Н. Х. «Укр. хим. ж.», 1964, 30, 796.
- 265. Caton R. D., Freund H. «Anal. Chem.», 1963, 35, 2103.
- 266. Shinagawa M., Tadashi Y. «Bunseki kagaku, Jap. Anal.», 1961, 10. 1026.
- 267. Делимарский Ю. К., Калабалина К. М. «Докл. АН СССР». 1957. 116. 433.
- 268. Делимарский Ю. К., Калабалина К. М. «Укр. хим. ж.», 1957, 23. 584.
- 269. Делимарский Ю. К., Калабалина К. М. «Укр. хим. ж.», 1958. 24, 435.
- 270. Делимарский Ю. К., Калабалина К. М. Сб. «Полярография расплавленных солей». Киев, АН УССР, 1962, с. 25.
- 271. Калабалина К. М., Делимарский Ю. К. «Доп. АН УРСР». **1957**, № 6, 562.
- 272. Калабалина К. М., Делимарский Ю. К. «Укр. хим. ж.», 1958, 24, 152.
- 273. Шилина Г. В., Улько Н. В. «Укр. хим. ж.», 1962, 28, 172.
- 274. Delimarsky Y. K., Bojko K. M., Shilina G. V. «Electrochim. acta», 1962, 6, 215.
- 275. Colom F., De la Cruz M. «Electrochim. acta», 1970, 15, 1155.
- 276. Капцова Т. Н. Сб. «Физическая химия расплавленных солей и шлаков». М., Металлургиздат, 1962. с. 469.
- 277. Огняник С. С. «Укр. хим. ж.», 1964, 30, 337.

- 278. Tryggve B., La Mar F. R. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1967, 50, 38.
- 279. Сизов Ю. М., Смирнов М. В., Хаземова Т. Ф. «Тр. Ин-та электрохимии. Уральск. филиал АН СССР», 1963, вып. 4, 11.

- 280. Чучмарев С. К., Есин О. А., Бармин А. Н. «Изв. высш. учебн. заведений. Черн. мет.», 1961, № 8, 9.
- 281. Панченко И. Д., Бойко К. М. «Укр. хим. ж.», 1966, 32, 1296. 282. Човнык Н. Г., Никитина О. А. Сб. «Материалы научно-технической конференции Куйбышевского авиационного института». Т. 3. Куйбышев. 1970. с. 102.
- 283. Човнык Н. Г., Никитина О. А. Сб. «Новые исследования в полярографии», Кишинев, «Штиница», 1972, с. 200. 284. Човнык Н. Г., Никитина О. А. Сб. «Физическая химия и элек-
- трохимия расплавленных и твердых электролитов». Т. 2. Свердловск, 1973. c. 27.
- 285. Човнык Н. Г., Никитина О. А., Ващенко В. В. «Укр. хим. ж.», 1966. 32. 595.
- 286. Gorodysky A. V., Delimarsky I. K., Kublanovsky V. S. 25-th meeting internat. Soc. Electrochemistry, Extended Abstracts, Brighton, 1974, p. 116.

УДК 678:51.001.57 ПОЛИМЕРНАЯ МОДЕЛЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СИЛИКАТОВ

O. A. Ecun

Предположение, что расплавленные силикаты являются полиионными жидкостями, содержащими ансамбль кремнекислородных анионов, находящихся в химическом равновесии между собой и с ионами кислорода, по-видимому, впервые высказано в работе [1]. В исследовании [2] сделана попытка доказать химическим путем существование набора комплексных анионов в водных растворах силиката натрия.

Сохраняя по возможности исходную структуру анионов, получали их триметилсилиловые производные, количество которых определяли методом газовой хроматографии. Было выявлено, что даже в растворах определенных соединений содержатся не только анионы, отвечающие формальному составу, но и анионы SiO_4^{4-} , $Si_2O_7^{6-}$, $Si_3O_{10}^{8-}$, $Si_4O_{12}^{8-}$, а также более сложные комплексы, которые не удалось изолировать.

Позднее [3] этот метод был усовершенствован и применен для изучения строения кобальтовых и свинцовых силикатных стекол. Например, хроматограмма Pb₂SiO₄ показывает, что здесь имеются кроме анионов SiO₄⁴⁻ еще и Si₂O₇⁶⁻, Si₃O₁₀⁸⁻, Si₄O₁₂⁸⁻. Эти же анионы были идентифицированы хронопотенциометрически [4] в сильно основном силикате натрия, растворенном в расплавленном хлориде. Все это и ряд других данных позволили заключить [3], что жидкие силикаты подобны растворам полимеров.

1. ЛИНЕЙНЫЕ ЦЕПИ

В последние годы для подтверждения такого представления предлагались различные приближенные количественные теории. В большинстве случаев допускали, что расплав M_nO-SiO_2 состоит только из ионов $M^{2/n+}$, O^{2-} и $Si_xO_y^{z-}$ и что к нему применимы законы совершенных ионных растворов [5].

Чтобы найти распределение анионов $Si_x O_y^{z-}$ по размерам и оценить влияние такого ансамбля на свойства расплава, необ-

ходимы дополнительные предположения. Так, в работе [6] было принято, что анионы $Si_x O_y^{2-}$ представлены лишь цепочечными структурами ($Si_i O_{3i+1}^{2(l+1)-}$) и что константа $K_{l,1}$ равновесия реакции присоединения мономера

$$\operatorname{Si}_{i} O_{3i+1}^{2(i+1)-} + \operatorname{Si} O_{4}^{4-} = \operatorname{Si}_{i+1} O_{3i+4}^{2(i+2)-} + O^{2-}$$
(1)

не зависит от *i*. Применяя идеальную форму закона действующих масс, нашли, что ионная доля комплекса

$$N_{i} = N_{1} \left(\frac{K_{11}N_{1}}{N_{0}} \right)^{l-1}, \qquad (2)$$

где N_0 и N_1 относятся к анионам O^{2^-} и SiO₄⁴⁻. Суммирование (2) по i от 1 до ∞ дает

$$\Sigma N_{i} = \frac{N_{1}}{1 - K_{11} N_{1} / N_{0}}.$$
(3)

Учитывая, что [5]

$$N_i = 1 - N_0, \tag{4}$$

с помощью (2)—(4) выражают N_1 , а затем N_i через K_{11} и N_0 :

$$N_{i} = (1 - N_{0})^{i} \left[1 + K_{11} \frac{1 - N_{0}}{N_{0}} \right]^{-i} (K_{11} N_{0}^{-1})^{i-1}.$$
 (5)

Соотношение (5) позволяет вычислить $\Sigma i N_i$ по формуле геометрической прогрессии

$$\Sigma i N_i = (1 - N_0) \left[1 + K_{11} \frac{(1 - N_0)}{N_0} \right].$$
 (6)

Согласно определению, мольная доля SiO₂

$$N_{\rm SiO_2} = \frac{n_{\rm SiO_2}}{n_{\rm MO} + n_{\rm SiO_2}} \tag{7}$$

или в принятом приближении

$$V^{SiO_2} = \frac{\Sigma i N_l}{1 + 2\Sigma i N_l}.$$
 (8)

Заменяя в (8) значение $\Sigma i N_i$ из (6), имеем

$$N_{\rm SiO_s}^{-1} = 2 + \frac{1}{1 - N_{\bullet}} - \frac{1}{1 + N_{\bullet} \left(\frac{1}{K_{11}} - 1\right)}.$$
 (9)

Так как в совершенных ионных растворах $N_0 = a_{M_n O}$, то уравнение (9) дает простую связь активности $M_n O$ с составом (N_{SiO_n}) и природой (K_{11}) расплава. При подборе константы K_{11} (см. табл. 1) удается выражением (9) неплохо описать экспе-

Таблица 1

Константы K₁₁ для различных расплавов M_nO-SiO,

CaO	Рьо	MnO	FeO .	CoO	SnO	Литература
0,003 0,0016	0,20 0,19 0,17 0,196	0,75 0,28 0,20 0,25	1,4 0,9 0,9 0,7—1,35	3,0 		$[7] \\ [17] \\ [23, 25] \\ [23, 25] \\ [23, 25] \\ \end{tabular}$

риментально найденные зависимости a_{M_n0} от N_{SiO_2} для ряда систем [6].

Однако, применимость соотношения (9) ограничена мольной долей $N_{sio_s} \ll 0,5$. При выводе его не учтены изомерные структуры (например, разветвленные цепи и др.), число которых растет вместе с *i*. Наконец, выражение (9) не отражает факта (см. хроматограммы) существования нецепочечных форм, например Si₄O₁₂⁸⁻, даже при $N_{sio_s} < 0,5$. Так как параметр K_{1i} , относящийся к возникновению (1)

так как параметр K_{1l} , относящийся к возникновению (1) одного иона O^{2-} , принят не зависящим от *i*, то для реакции образования расплавленного силиката

$$r MO(жидк.) + SiO_2(жидк.) = M_r SiO_{(2+r)}(жидк.).$$
 (10)

Константа (К,) равновесия составит [9, 10]:

$$K_r \simeq K_{11}^{-r}.\tag{11}$$

Значения K_r , вычисленные по (11), лишь по порядку величины близки (см. табл. 2) к найденным из термохимических данных $(K_{\tau x})$ [9].

Таблица 2

Значения Kr и теплот образования ΔH [15] жидких силикатов

Силикаты	Fe2SiO4	MnSiO ₃	Mn ₂ SiO ₄	MgSiO₃	CaSiO ₃	Ca ₂ SiO ₄
	0,5—2,8 2,9	1,3—7,1 4,3	11	33—55 66	(2,5-4)·10 ² (3,8-15)·10 ²	$(11-21) \cdot 10^4$ 2 \cdot 10^4
	4,6	5,34	10,68	—	30,23	60,46
ккал/моль	4,68	10,9	10,8		25,9	50

Выражение для активности (а₂) кремнезема в приближении линейных цепей было найдено [11] довольно сложным путем

только для расплавленного ортосиликата:

$$a_2 = K_{11}.$$
 (12)

При этом использовались, в частности, соотношения

$$N_1 = (1 - N_0)^2, (13)$$

$$K_{11} = [N_0 (1 - N_0)^{-1}]^2, \qquad (14)$$

вытекающие из (5) и (9) при $N_2 = 1/3$. Уравнения (13) и (14) тождественны с полученными одновременно в [12]:

$$N_1 = (1 + K_{11}^{1/2})^{-2}, \tag{15}$$

$$N_0 = K_{11}^{1/2} \left(1 + K_{11}^{1/2} \right)^{-1}.$$
 (16)

Из последних непосредственно вытекает (12), если учесть, что для реакции

$$SiO_2$$
 (жидк.) + 2O²⁻ = SiO⁴⁻₄ (17)

в принятом приближении

$$a_2 = K_{11}^2 \frac{N_1}{N_0^2}.$$
 (18)

Однако, выражение (12) плохо согласуется (см. табл. 3) с опытом [13].

Таблица З

Активность SiO₂ и температура плавления M₂SiO₄

<u>.</u>	W 171	a [12]	<i>Т</i> пл, [°] К [11]			
Силикаты	A ₁₁ [7]		расчёт	Опыт		
Ca2SiO4 Pb2SiO4 Mn2SiO4 Fe2SiO4	0,003 0,20 0,75 1,4	~ 0 0,11 0,16 0,47	2660 1910 13 6 0 1100	2440 16 2 0 1490 1020		

В работе [11] сделана также попытка рассчитать температуру плавления T_{nn} ортосиликатов. При T_{nn} изменения энергии Гиббса одинаковы у реакций

 $1/3M O(жидк.) + 1/3M SiO_3(жидк.) = 1/3M_2SiO_4(тв.),$ (19)

1/3M O (жидк.) + 1/3M SiO₃ (жидк.) = 1/3M₂SiO₄ (жидк.). (20)

Величину ΔG_{19} оценивали из термохимических данных

$$\Delta G_{19} = \Delta G_0 - \Delta G_{\pi\pi} \cong \Delta G_0 - 2/3\Delta G_{\pi\pi,MO} - 1/3\Delta G_{\pi\pi,SIO_2}, \quad (21)$$

приближенно полагая, что ΔG_{nn} для плавления ортосиликата аддитивно складывается из ΔG_{nn} для чистых окислов. Выра

жение для ΔG_{20} отыскивали с помощью полимерной модели, исходя из соотношения

$$\Delta G_{20} = (1 - N_0) \, \Delta G_0 - T_{\Pi J} \Delta S_{\rm cm}, \qquad (22)$$

в котором ΔG_0 относится к образованию 1/3 моля жидкого ортосиликата, а $\Delta S_{\rm cm}$ — энтропия смещения ионов O^{2-} и Si_i $O_{3l+1}^{2(l+1)-}$.

$$\Delta S_{\rm cM} = -R/3 \left(N_0 \ln N_0 + \sum_{i=1}^{\infty} N_i \ln N_i \right). \tag{23}$$

Так как для $N_2 = 1/3$ с учетом (5)

$$\sum_{i=1}^{\infty} N_i \ln N_i = N_0 \ln N_0 + 2 (1 - N_0) \ln (1 - N_0), \qquad (24)$$

то

$$\Delta G_{20} = (1 - N_0) \Delta G_0 + \frac{2RT}{3} [N_0 \ln N_0 + (1 - N_0) \ln (1 - N_0)].$$
 (25)

В состоянии равновесия $\partial \Delta G_{20} / \partial N_0 = 0$, откуда

$$\Delta G_0 = \frac{2RT}{3} \ln N_0 (1 - N_0)^{-1}, \qquad (26)$$

$$\Delta G_{20} = \frac{2RT}{3} \ln N_0. \tag{27}$$

Взяв из термохимических данных ΔG_0 , находили из (26) значение N_0 , а по (27) — величину ΔG_{20} . Приравняв ее ΔG_{19} , отыскивали значения $T_{\pi\pi}$, которые оказались близкими к фактическим (см. табл. 3). Приближенность допущения аддитивности $\Delta G_{\pi\pi}$ затушевывает ошибки, вносимые собственно моделью линейных цепей.

Заметим далее, что приравнивание (21) и (27) приводит с учетом (26) к соотношению

$$2/3RT_{\pi\pi}\ln(1-N_0) = \Delta G_{\pi\pi}.$$
 (28)

Заменяя в (28) N_0 с помощью (26), находим не указанную в [11] связь между величинами ΔG_0 , $\Delta G_{\pi\pi}$ и $T_{\pi\pi}$:

$$\frac{2RT_{\pi\pi}}{3}\ln\left[1+\exp\left\{\frac{3\Delta G_{0}}{2RT_{\pi\pi}}\right\}\right]=\Delta G_{\pi\pi}.$$
(29)

2. ВСЕВОЗМОЖНЫЕ СТРУКТУРЫ БЕЗ ИЗОМЕРОВ

В ряде исследований теория распространена на весь диапазон концентраций SiO₂. При этом в одних работах, например [14, 15], структуры анионов в явном виде не используются, в других же, напротив, основное внимание уделяется строению комплексов, но не учитываются их изомерные формы [16, 17].

2.1. Бесструктурные расчеты

Обзор ранних работ первой группы дан в [18, 19]. Остановимся, поэтому, лишь на исследовании [15], появившемся позднее.

Чтобы получить изменение энергии Гиббса ($\Delta G_{\rm CM}$) при смешении n_1 молей МО с n_2 молями SiO₂, принимают, что nN ионов O²⁻ (N — число Авогадро) переходят к кремнезему. При этом энтальпия смешения составит:

$$\Delta H_{\rm CM} = n \Delta H_1, \tag{30}$$

если ΔH_1 относится к одному грамм-иону О²⁻.

Так как в SiO₂ имеется $2Nn_2$ мест для «приема» ионов O²⁻, то энтропия смешения на этом этапе приравнивается

$$\Delta S'_{\rm cM} = K \ln \frac{[2n_2N]!}{[(2n_2 - n)N]! [nN]!}.$$
(31)

Тем самым предполагается применимость нулевого приближения теории регулярных растворов, хотя абсолютная величина $\Delta H_{\rm cm}$ здесь может быть большой.

Образовавшийся раствор комплексных анионов, число которых $\sum_{i} n_i N$, смешивают во втором этапе с $(n_1 - n)N$ ионами O^{2-} , оставшимися в неизрасходованном МО. Полагают, что здесь теплота смешения равна нулю, а

$$\Delta S_{\rm CM}^{"} = K \ln \frac{\left[\sum_{i} n_{i}^{'} N + (n_{1} - n) N\right]!}{\left[n_{1}^{'} N\right]! \left[n_{2}^{'} N\right] \cdots \left[(n_{1} - n) N\right]!}$$
(32)

Выражение (32) вряд ли справедливо, так как (на фоне катионов M^{2+}) смешиваются с O^{2-} не изолированные анионы $Si_x O_y^{z-}$, а их раствор. Вероятно, правильнее было бы записать

$$\Delta S_{cM}^{"} = K \ln \frac{\left[\sum_{i} n_{i}^{'} N + (n_{1} - n) N\right]!}{\left[\sum_{i} n_{i}^{'} N\right]! [(n_{1} - n) N]!}.$$
(33)

После применения формулы Стирлинга к (31) и (32) для ΔS_{cm} искусственно конструируется выражение, позволяющее пренебречь членами с n_i /N. Тогда

$$\Delta S_{\rm CM}^{''} \cong R\left\{n_2 \ln \frac{n_1 + n_2 - n}{n_2} + (n_1 - n) \ln \frac{n_1 + n_2 - n}{n_1 - n}\right\}.$$
 (34)

Такой прием позволяет, казалось бы, совершенно не интересоваться структурой и распределением анионов. Однако уравнение (34) отвечает соотношению

$$\Delta S_{\rm cM}^{"} = K \ln \frac{\{[n_2 + (n_1 - n)] N\}!}{[n_2 N]! [(n_1 - n) N]!}.$$
(35)

81

Оно свидетельствует, что во втором этапе смешивается раствор, содержащий n_2N анионов $\operatorname{Si}_x \operatorname{O}_y^{z-}$ с $(n_1-n)N$ ионами O^{2-} в оставшемся МО. Сопоставление (35) с (33) дает

$$\sum_{i} n_{i}^{\prime} N = n_{2} N$$
 или $\sum_{i} n_{i}^{\prime} = n_{2}.$ (36)

Иначе говоря, в скрытой форме допускается, что число комплексных анионов равно количеству кремния в SiO₂, т. е., что их формула SiO_y^{z-}. Но она отвечает только единственной структуре SiO₄⁴⁻.

Маловероятна и другая трактовка выражения (35), допускающая обмен местами атомов Si с ионами О²⁻.

В этом отношении работа [14] отличается большей строгостью, так как последовательно применяет квазихимический метод Гуггенгейма к взаимообмену Si и M²⁺

$$(M^{2+}-O^{2-}-M^{2+})+(Si-O-Si)=2(M^{2+}-O^{2-}-Si).$$
 (37)

Так или иначе в исследовании [15], комбинируя уравнения (30), (31), (34), получают

$$\Delta G_{\rm cM} = n \Delta H_1 - T \left(\Delta S'_{\rm cM} + \Delta S''_{\rm cM} \right) = N' \Delta H_1 - RT \left\{ 2N_2 \ln \frac{2N_2}{2N_2 - N'} + N_2 \ln \frac{1 - N'}{N_2} + (N_1 - N') \ln \frac{1 - N'}{N_1 - N'} \right\}.$$
(38)

Здесь $N' = \frac{n}{n_1 + n_2}$, а N_1 и N_2 — мольные доли МО и SiO₂.

Из условия равновесия $\partial \Delta G_{\rm cm} / \partial N' = 0$ находят

$$\frac{(2N_2 - N')(N_1 - N')}{N'(1 - N')} = \exp\left\{\frac{\Delta H_1}{RT}\right\} = \beta - 1.$$
(39)

Отсюда

$$\Delta G_{\rm cM} = RT \left\{ N_1 \ln \frac{N_1 - N'}{1 - N'} + N_2 \ln \frac{(2N_2 - N')^2}{4N_2 (1 - N')} \right\},\tag{40}$$

т. е.

$$a_{\rm MO} = \frac{N_1 - N'}{(1 - N')},\tag{41}$$

$$a_{\text{SIO}_2} = \frac{(2N_2 - N_1)^2}{4N_2(1 - N_1)}.$$
(42)

Экспериментальные активности МО неплохо описываются уравнением (41) при β =1,475 для FeO—SiO₂, β =1,22 для MnO—SiO₂, β =1,12 для PbO—SiO₂ и β =1,001 для CaO—SiO₂. Кроме того, рассчитанные по этим значениям энтальпый образования силикатов (выражение (11)) нередко близки к найденным из термохимических данных (см. табл. 2).

Однако активности SiO₂, вычисленные по (42), значительноотличаются от опытных, что иллюстрирует табл. 4. Приведенные в ней величины взяты из сглаженных кривых соответствующих исследований. Пересчет стандарта к жидкому SiO₂ проводился по (20).

При C=1 здесь a_2 всегда меньше N_2 , хотя в действительности $a_2 > N_2$ в расплавах, богатых кремнеземом.

Напротив, активности SiO₂, найденные по квазихимическим формулам [14], ближе к экспериментальным.

Чтобы улучшить согласия с опытом, в работе [15] вводится множитель C (см. табл. 4), отражающий неполную взаимную растворимость MO и SiO₂.

Таблица 4

Экспериментальные и вычисленные активности SiO₂

FeO-SiO2				PbO-SiO ₂				CaO-SiO ₂			
β=1,5		13] 14]		β=	=1,1		14]	β=	=1	[3]	14]
C=1	C=2,7	опыт [$K=e^{\circ}$	C=1	C=1,75	опыт [$K=e^{-3}$	C=1	C=1,75	опыт []	K=e-"[
í						'			1		<u> </u>
0,03	0,08	0,20	0,3					-	_	_	
0,11	0,30	0,47	0,5	0,03	0,05	0,11	0,05				— I
0,20	0,54	0,69	0,6	0,12	0,21	0,26	0,2	0,05	0,09	0.12	0.1
0,35	0,94	0,93	0,7	0,29	0,51	0,52	0.4	0.25	0.44	0.21 - 0.42	0.4
		—		0,45	0,79	0,72	0,6	0.42	0.74	0.55 - 0.85	0.6
	-			0,65	1,14	0,82	0,8	0,65	1,14	1	0,8
-	β= [] 0,03 0,11 0,20 0,35 	$\begin{array}{c c} FeO-\\ \hline \beta=1,5\\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \\ \hline \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $

2.2. Распределение анионов и активности МО

Обратимся теперь к исследованиям, исходящим из строения кремнекислородных комплексов. Если в работе [16] обсуждаются только некоторые нецепочечные структуры, то в [17] рассматриваются всевозможные кислородсодержащие анионы с общей формулой Si_iO_{3i+1-c}^{2(i+1-c)-}. Здесь число атомов кислорода в комплексе определяется двумя целыми, положительными числами *i* и *c*.

При c=0 — это цепочечные анионы, при c=1 — плоские кольца и т. д. Для каждого c стабильные анионные формы начинаются с некоторого минимального значения i_m . Например, для c=0 величина $i_m=1$, для c=1 анионы SiO₃^{2—} и Si₂O₆^{4—} неустойчивы и $i_m=3$ и т. п.

В исследовании [17] используются два ряда величин *i_m*. Граница метастабильных анионов определяется из условия:

$$i_m = c + 1. \tag{43}$$

Оно отвечает маловероятному сочленению кремнекислородных тетраэдров по ребру. Граница устойчивых анионов, где общие

лишь вершины тетраэдров, описывается уравнением

$$c = i_m + 1 - \left(\frac{9i_m}{4}\right)^{2/3}.$$
 (44)

Оно выводится [16, 17] в предположении, что расположение тетраэдров в анионах подобно решетке тридимита, а число односвязанных атомов кислорода (О⁻) минимально для данного *i*. Берут правильную шестигранную призму, вертикальный размер которой отвечает двум слоям тетраэдров, а на каждую сторону шестиугольника приходится один тетраэдр. Этой структуре отвечает формула Si₁₂C¹⁸⁻, для которой c = 4. Если увеличить размеры призмы в *а* раз, то получится анион Si_{12a³}C^{(18a²)-}_(24a²+9a²) или Si₁O^{(2(1+1-c)-}_{2i+(⁹ⁱ/₄)}^{2/3}, что приводит к соотношению

(44).

Принимается, что для реакции

$$i \operatorname{SiO}_{4}^{t-} = \operatorname{Si}_{i} \operatorname{O}_{3i+1-c}^{2(i+1-c)-} + (i-1+c) \operatorname{O}^{2^{-}}$$
(45)

изменение стандартной энергии Гиббса равно

$$\Delta G^{0} = (i - 1 + c) \,\delta RT - d\gamma RT. \tag{46}$$

Здесь $\delta = \Delta G_1^0/RT$ отвечает образованию устойчивых, $\gamma = \Delta G_2/RT$ — метастабильных анионов, а коэфрициент *d* характеризует отклонение *i* от минимального значения, определяемого выражением (44), т. е.

$$d = i_m - i. \tag{47}$$

В соотношении (46) предполагается, что для устойчивых (d=0) анионов ΔG_1^0 , т. е. константа равновесия реакции присоединения SiO₄⁴⁻ к полимеру не зависит от *i* и *c*. Этим самым, в противоположность мнению автора [17], исключаются разветвленные цепи и другие изомеры.

Вместо ионных долей ($N_{i,c}$) вводятся объемные ($\Phi_{i,c}$):

$$\Phi_{i,c} = \frac{(3i+1-c)n_{i,c}}{n_1+2n_2}.$$
(48)

Здесь n_1 и n_2 — числа молей M_n О и SiO₂. Теплота смешения ΔH_{cM} полагается пропорциональной произведению объемной доли $\Phi_{0,1}$ ионов O²⁻ на число односвязачных атомов кислорода:

$$\Delta H_{\rm cM} = H\Phi_{0,1}\Sigma (i - 1 + c) n_{i,c}, \tag{49}$$

а энтропия смешения равной

$$\Delta S_{\rm CM} = R \left(\Sigma n_{i,c} \ln \Phi_{i,c} + n_0 \ln \Phi_{0,1} \right).$$
 (50)

В результате получают следующее уравнение для активности М_nO:

$$a_{M_n o} = \Phi_{0,1} \exp \left\{ (1 - \Phi_{0,1}) \left\lfloor 1 - \frac{1}{b} \right\rfloor + 4\beta (1 - \Phi_{0,1}) \times \left[0.5 (1 - \Phi_{0,1}) - \frac{N_2}{1 - N_2!} \right] \right\}.$$
(51)

В нем $\beta = H/RT$, а *b* — среднее число атомов кислорода, приходящееся на один полимер

$$b = \frac{\Sigma \Phi_{i,c}}{\Sigma (3i+1-c)^{-1} \Phi_{i,c}}.$$
 (52)

Экспериментальные данные для силикатов железа, марганца и свинца удовлетворительно описываются формулой (51) при коэффициентах δ , β и γ , равных (— δ) 0,09; 1,27; 1,66, β 0,47; 0,72; 0,22 и γ 0,64; 0,33; 0,11. Пересчет значений δ дает величины $K_{i,1} = K_{11}$, помещенные в табл. 1. Они не слишком отличаются от значений K_{11} , найденных в [7] в предположении существования в расплаве только цепочечных анионов.

К сожалению, расчет активностей по уравнению (51) весьма трудоемок и требует подбора трех параметров (δ , β , γ). Несмотря на это, из трех силикатных систем, для которых в работе [17] вычислены коэффициенты активности, у двух: PbC—SiO₂ и MnO—SiO₂, имеются сильные расхождения с опытом при $N_{SiO_2} > 0.5$, т. е. при составах, которые собственно и должна охватить теория.

В связи с изложенным целесообразно временно отказаться от ряда усложнений, сделанных в [17], вернуться к простейшему подходу [6], но распространить его на весь диапазон составов [21]. Будем приписывать анионам, как и в [17], формулу Si $O_{3i+1-c}^{2(i+1-c)-}$ и положим, что константы равновесий реакций присоединения $K_{c,i,i+1}$ мономера:

$$\operatorname{Si}_{i} \operatorname{O}_{3i+1-c}^{2(i+1-c)-} + \operatorname{Si}\operatorname{O}_{4}^{4-} = \operatorname{Si}_{i+1} \operatorname{O}_{3i+4-c}^{2(i+2-c)-} + \operatorname{O}^{2-}$$
(52)

и «самозамыкания» К_{i,c,c+1}

$$\operatorname{Si}_{i} \operatorname{O}_{3i+1-c}^{2(i+1-c)-} = \operatorname{Si}_{i} \operatorname{O}_{3i-c}^{2(i-c)-} + \operatorname{O}^{2-}$$
(53)

равны друг другу и не зависят от величины и строения аниона, т. е.

$$K_{c,i,i+1} = K_{i,c,c+1} = K_{11}.$$
 (54)

Заметим, что из уравнений работы [17] следует, что

$$n K_{c,i,i+1} = \delta - \gamma, \tag{55}$$

$$\ln K_{i,c,c+1} = \delta - \gamma (i_{m,c+1} - i_{m,c}).$$
 (56)

84

-85

Другими словами, $K_{c,i,i+1}$ не зависит от *i* и *c*, в то время как $K_{i,c,c+1}$ будет постоянной и равной $K_{c,i,i+1}$, если $(i_{m,c+1} - -i_{m,c}) = 1$, т. е. когда справедливо (43).

В принятом нами [21, 26] приближении распределение анионов подчиняется уравнению:

 $N_0 + \Sigma N_{i,c} = 1$

$$N_{i,c} = N_{1,0}^{i} \left(\frac{K_{11}}{N_{0}}\right)^{(i+c-1)}.$$
(57)

При этом

а знак

$$\Sigma = \sum_{c=0}^{\infty} \sum_{i=i_m}^{\infty} .$$
 (59)

(58)

Расчеты по соотношению (44) показывают, что величина $(i_m-1)/c$ лежит в сравнительно узких пределах от 2,5 до 1 при изменении c от 1 до 10⁵. Чтобы избежать громоздких вычислений и свести суммы (59) к прогрессиям, можно воспользоваться каким-либо из двух допущений. Либо принять (43), либо [12]:

$$i_m = 2c + 1.$$
 (60)

Второе из них правильно передает, что кольцевые структуры (c = 1) начинаются ($i_m = 3$) с устойчивого полимера Si₃o₉⁶⁻. Однако, оно ограничивает возможные комплексы анионом (Si₂O₅²⁻)_n, т. е. не позволяет рассматривать составы, где $N_{SiO_5} > 2/3$.

Первый вариант [21, 26], т. е. (43), согласуется с допущением (54). Правда, здесь простейшим анионом для c=1 оказывается маловероятный димер Si₂O₆⁴⁻ и завышается число устойчивых анионных форм и для других значений c. Но связь (43) не накладывает ограничений на состав расплава, так как здесь начальная структура анионов при $i_m \rightarrow \infty$ стремится к (SiO₂)_m.

В предположении (43) суммирование дает

$$\Sigma N_{i,c} = 1 - N_0 = \frac{N_{1,0}}{(1 - X)(1 - Y_1)},$$
(61)

$$\Sigma i N_{i,c} = \frac{N_{1,0} - X^3}{(1 - X)^2 (1 - Y_1)^2},$$
(62)

$$\Sigma c N_{i,c} = \frac{X^2}{(1-X)(1-Y_1)^2},$$
(63)

$$X = k_{11} \frac{N_{1,0}}{N_0}, \ Y_1 = k_{11}^2 \frac{N_{1,0}}{N_0^2}.$$
 (64)

Согласно определению (7):

$$N_{\rm SiO_2} = \frac{\Sigma i N_{i,c}}{N_0 + \Sigma (i+1-c) N_{i,c} + \Sigma i N_{i,c}}.$$
 (65)

Совместное решение (61) — (64) приводит к выражению:

$$N_{\rm SiO_2} = \frac{N_{1,0} - X^3}{N_0(1-X)^2(1-Y_1)^2 + 2(N_{1,0} - X^3) + N_{1,0}(1-X)(1-Y_1) - X^2(1-X)}.$$
 (66)

Уравнения (61) и (66) позволяют вычислить $N_{1,0}$ и N_0 , т. е. активность M_n О, зная состав N_{SIO_2} расплава и задавая значение K_{11} . Пользуясь N_0 , $N_{1,0}$, K_{11} , находим по (57) распределение анионов. Для иллюстрации в табл. 5 приведены результаты таких расчетов при $K_{11} = 0$.

Таблица 5

Процентное содержание (100 N_i , _c) анионов для $K_{11} = 0$

						and the second
N _{SiO2}	sio4—	Si ₂ O ₇ ^{6—}	Si₃O ^{8—}	Si₃O ₉ ^{6—}	Si₄O ^{8—}	$\sum_{c=2}^{\infty} {}^{100N_{i,c}}$
0,33 0,40 0,50 0,61 0,67 0,80	$ \begin{array}{r} 100 \\ 59 \\ 30,4 \\ 18 \\ 15 \\ 6,9 \end{array} $	17,7 11,9 6,5 5 1,7	5,3 4,6 2,3 1,7 0,4	2,7 5,9 4,7 3,9 1,6	0,8 2,3 1,7 1,3 0,4	

Обращает внимание, что даже при $K_{11} = 0$ и $N_{SIO_2} > 0,33$ в расплаве имеются анионы различной сложности. Это обусловлено протеканием реакций [6] диспропорционирования, например:

$$2\mathrm{Si}_{i}\mathrm{O}_{3i+1-c}^{2(i+1-c)-} = \mathrm{Si}_{i-1}\mathrm{O}_{3i-2-c}^{2(i-c)-} + \mathrm{Si}_{i+1}\mathrm{O}_{3i+4-c}^{2(i+2-c)-}.$$
 (67)

Константы равновесия их в принятом приближении равны единице.

Характер изменения величин табл. 5 для $N_{\rm SiO_3} > 0,33$ коррелирует с полученными данными хроматографического анализа водных растворов силиката натрия [2]. У расплавов последнего согласно [22] константа $K_{11} \simeq 10^{-3}$, т. е. достаточно мала.

В соответствии с опытом вычисленное содержание ионов $SiO_4^{4-}, Si_2O_7^{6-}, Si_3O_{10}^{8-}$ монотонно падает, а полиструктур ($c \ge 2$) растет с повышением N_{SiO_4} . Напротив, концентрация циклического тетрамера $Si_4O_{12}^{8-}$ проходит через максимум вблизи состава метасиликата.

Количественного согласия расчетов, выполненных для расплавов, с этими данными вряд ли можно ожидать, поскольку концентрация силиката в воде относительно невелика, а ионное

Т аблица в

Сопоставление вычисленного (в %) содержания Si в силикатах с опытным

Na:Si	si04		Si ₂ 07 ^{6—}		Si₃O	8 10	SI40 ⁸⁻	
	Опыт	расчет	опыт	расчет	ОПЫТ	расчет	опыт	расчет
4:1	43,5	100	19,8—- 7.0	0	10—8,2	0	9,6-4,7	0
2:1 1,02:1 0,6:1	25,7 12,7 4,8	11,4 3,1 0,6	12,0 6,4 1,6	9 2,1 0,3	6,3 4,8 0,6	5,2 1,1 0,1	10,0 8,0 1,2	3,5 1,1 0,14

распределение оказалось зависящим от нее. Насколько велики расхождения, показывает табл. 6, где

% Si_{BM4.} =
$$\frac{100iN_{i,c}}{\Sigma iN_{i,c}}$$
. (68)

Активности M_nO вычислены для ряда систем во всем экспериментально допустимом интервале концентраций SiO₂. Особый интерес представляют, естественно, составы, где $N_{SiO_1} > 0.5$. В табл. 7 результаты расчетов сопоставляются с опытными дан-

Таблица 7

Активности МО, вычисленные по (61)-(67) и опытные

	PbO-SiO ₂ 1000 °C		MnO-SiO ₂ 1600 °C		CoO—SiO ₂	FeO-SiO ₂ 1785-1960 °C		SnO-SiO ₂ 1100 °C		
N _{SiO2}	опыт [23]	расчет	опыт [23]	расчет	опыт [24]	расчет	опыт [25]	расчет	опыт [23]	расчет
0,70 0,61 0,50 0,40 0,33 0,20 0,10	0,050,070,110,250,320,90	0,06 0,08 0,12 0,21 0,35 0,88	0,09 0,14 0,26 0,36 0,70	0,10 0,14 0,24 0,37 0,70			0,47 0,56 0,63 0,89	 0,43 0,56 0,62 0,88	0,54 0,58 0,64 0,69 0,73 0,82	0,52 0,58 0,64 0,69 0,74 0,84

ными, взятыми из сглаженных кривых работ [23—25]. Подобранные значения констант K_{11} помещены в табл. 1. Они, как правило, не слишком отличаются от найденных [23—25] в мало обоснованном предположении существования только цепочечных анионов. Исключением являются расплавы CoO—SiO₂, константы которых (0,8—0,85) не далеки от величины 0,9, по-

лученной для FeO—SiO₂, что кажется более правдоподобным, нежели сближение [23—25] значений K_{11} для систем CoO—SiO₂ и SnO—SiO₂.

Табл. 7 показывает, что выражения (61)—(66) неплохо описывают данные опыта в широком диапазоне составов (0, $1 \le N_{SIO_2} \le 0.7$), температур (1000—1960°С) и значений параметра K_{11} (0,17—2,0). По-видимому, в этих полуэмпирических формулах компенсировались два основных упрощения вывода. Одно из них занижает число анионных структур, пренебрегая их изомерами. Другое, напротив, преувеличивает количество анионных форм, допуская маловероятные образования типа Si₂O₆⁴⁻ и им подобные.

Хотя уравнение (57) для распределения анионов очень приближенное, оценим [26] с его помощью доли различных структур для двух крайних значений K_{11} ; т. е. для 0,17 и 2,0, соответствующих расплавам PbO—SiO₂ и SnO—SiO₂. В табл. 8

Таблица 8

Распределение анионов, оцененное по уравнению (57)

NSiOg	0,70	0,70	0,61	0,61	0,50	0,50	0,40	0,40	0,33	0,33
$\begin{array}{c} K_{11} \\ N_{1,0} \\ N_{2,0} \\ S_{i,0} \\ S_{i,1} \\ S_{i,c>1} \\ S_{2,5} \end{array}$	0,17	2,0	0,17	2,0	0,17	2,0	0,17	2,0	0,17	2,0
	0,117	0,057	0,162	0,067	0,261	0,075	0,395	0,079	0,453	0,081
	0,036	0,013	0,056	0,015	0,097	0,018	0,126	0,018	0,100	0,018
	0,169	0,073	0,248	0,089	0,414	0,098	0,581	0,114	0,581	0,104
	0,139	0,069	0,182	0,069	0,217	0,072	0,150	0,077	0,062	0,062
	0,633	0,340	0,50	0,263	0,239	0,199	0,052	0,154	0,007	0,091
	0,086	0,043	0,068	0,041	0,047	0,036	0,007	0,023	0,001	0,020

приведены величины $N_{i,c}$ для SiC⁴₄ и Si₂O⁶₇, а также суммы долей цепочечных ($S_{i,0}$) анионов, плоских ($S_{i,1}$) «колец» (c = 1), всех остальных структур ($S_{i,c>1}$) и ($S_{2,5}$)—для ионов с отношением 0: Si = 2,5. В принятом приближении эти суммы равны:

и

$$S_{i,0} = \frac{N_{1,0}}{1-X}, \ S_{i,1} = \frac{X^2}{1-X}, \ S_{i,c>1} = \frac{X^2}{1-X} \frac{Y_1}{1-Y_1},$$
$$S_{2,5} = \frac{X^2 Y_1^2}{1-X Y_2}.$$
(69)

Обращает внимание, что сумма $(S_{i,0})$ всех долей цепочечных анионов не превышает 58,1%. Другими словами, согласие с опытом формул (2)—(9), выведенных в предположении существования только цепочечных структур, по-видимому,

иллюзорно. При достаточно большой константе полимеризации ($K_{11} \approx 2,0$) значение $S_{i, c>1}$ в интервале $0,7 \ge N_{SiO_2} \ge 0,5$ превышает сумму величин $S_{i, 0}$ и $S_{i, 1}$, относящихся к цепочечным и кольцовым формам. Здесь доминируют иные структуры анионов.

При полиионном характере силикатных расплавов за меру устойчивости соединения можно принять концентрацию его ионов при составе, соответствующем его формуле. Из табл. 8 следует, что $S_{i,1}$ при $N_{\text{SiO}_2}=0,5$ превышает $N_{2,0}$ при $N_{\text{SiO}_2}=0,4$. Это согласуется с большей прочностью соединения MSiO₃ по сравнению с $M_3\text{Si}_2\text{O}_7$, которое плавится инконгруэнтно.

Значения $N_{1,0}$ при $N_{SiO_2} = 0,33$ превосходят $S_{i,1}$ при $N_{SiO_2} = 0,5$, что отвечает более высокой стабильности ортосиликата. Действительно, соответствующий последнему максимум на кривой ликвидуса, как правило, менее пологий, чем для $MSiO_3$.

Наконец, сумма $S_{2,5}$ при $N_{SiO_3} = 0,7$ оказывается либо больше ($K_{11} = 2$), чем $N_{2,0}$ при $N_{SiO_2} = 0,4$, либо меньше ($K_{11} = 0,17$), т. е. относительная устойчивость MSi_2O_5 может быть различной.

2.3. Активность кремнезема

Образование гомогенной смеси из n_1 и n_2 молей МО и SiO₂ разобьем на два этапа. В первом из них жидкие МО и SiO₂ превращаются в соответствующие количества чистых расплавленных силикатов. Во втором этапе в результате смешения силикатов между собой и с остатком МО возникает раствор:

$$n_1 \mathrm{MO} + n_2 \mathrm{SiO}_2 \xrightarrow{i} n_0 \mathrm{MO} + n_{1, 0} \mathrm{M}_2 \mathrm{SiO}_4 + \dots$$

$$\dots + n_{i, c} \mathrm{M}_{(i+1-c)} \mathrm{Si}_i \mathrm{O}_{(3i+1-c)} \xrightarrow{\mathrm{II}} \mathrm{Pactbop} \dots$$
(70)

Каждый из силикатов появляется по стандартной реакции:

$$SiO_2 + (i+1-c) MO = M_{(i+1-c)}Si_iO_{(3i+1-c)},$$
 (71)

где изменение энергии Гиббса связано с константой равновесия K_{1, c} соотношением

$$\Delta G_{i,c}^{0} = -RT \ln K_{i,c}, \qquad (72)$$

Полное приращение ее на этапе I составит

 $\Delta G^0 = -RT\Sigma n_{i,c} \Delta G^0_{i,c}, \qquad (73)$

Так как производная

$$\frac{\partial \Delta G^{\circ}}{\partial n_{i,c}} = -RT \ln K_{i,c}$$
(74)

не меняется с составом раствора, то она вносит в величину активности компонента лишь постоянный множитель.

Изменение энергии Гиббса на обоих этапах запишется:

$$\Delta G = -RT\Sigma n_{i,c} \ln K_{i,c} + \Delta H_{\rm cm} - T\Delta S_{\rm cm}, \qquad (75)$$

где $\Delta H_{\rm см}$ — теплота, а $\Delta S_{\rm см}$ — энтропия смешения жидких силикатов и окисла. Из уравнения (76) находим связь между активностями силиката, отнесенными к различным стандартам:

$$\ln a_{i,c}^* = \frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta G}{\partial n_{i,c}} = -\ln K_{i,c} + \frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta H_{cM}}{\partial n_{i,c}} - \frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta S_{cM}}{\partial n_{i,c}} =$$
$$= -\ln K_{i,c} + \ln a_{i,c}. \tag{76}$$

Для величины $a_{i,c}^*$ стандартом служит жидкое SiO₂, а для $a_{i,c}$ — силикат $M_{(i+1-c)}$ Si_iO_(3i+1-c). Поскольку производная от первого слагаемого выражения (75) по n_0 равна нулю, обе активности МО одинаковы:

$$a_0^* = a_0.$$
 (77)

Активность кремнезема в растворе можно определить поразному, в частности из выражения для константы $K_{1,0}$ равновесия реакции (71) при i = 1 и c = 0:

$$a_2 = \frac{a_{1,0}^*}{K_{1,0}a_0^2} \tag{78}$$

или, учитывая (76);

$$a_2 = K_{1,0}^{-2} a_{1,0} a_0^{-2}. \tag{79}$$

Здесь расчет a_2 сводится к нахождению значений a_0 и $a_{1,0}$, нормированных на чистый окисел и силикат.

Чтобы связать $K_{1,0}$ с K_{11} , представим процесс (71) в виде суммы двух реакций:

$$i (SiO_2 + 2MO = M_2SiO_4),$$

$$iM_2SiO_4 = M_{(i+1-c)}Si_iO_{(3i+1-c)} + (i-1+c)MO.$$

 $K_{i,c} = K_{11}^{(i-1+c)}$

 $K_{i,c} = K_{1,0}^{2i} K_{11}^{(i-1+c)}$

Так как

то

(80)

91

·90

При $i \rightarrow c \rightarrow \infty$

$$K_{i,c} = K_{1,0}^{2i} K_{11}^{2i}$$

а реакция (71) переходит в

$$i (SiO_2)_{чист} = (SiO_2)_{ipactb}.$$
 (81)
Другими словами.

 $\frac{a_{2i}}{a_2^{l}} = K_{1,0}^{2i} K_{11}^{2i}.$ (82)

То есть

$$a_{2i} = K_{1,0} K_{11} a_2. \tag{83}$$

Естественно положить, что обе активности одинаковы и равны единице, тогда:

$$K_{1,0}K_{11} = 1.$$
 (84)

Сочетание (79) и (84) связывает активность кремнезема с величинами, обычно применяемыми в полимерной теории силикатов:

$$a_2 = K_{11} \frac{a_{1,0}}{a_0^2}.$$
 (85)

В частности, для совершенных ионных растворов выраже ние (85) принимает вид:

$$a_2 = K_{11}^2 \frac{N_{1,0}}{N_0^2} = y_1. \tag{86}$$

В табл. 9 опытные значения a_2 взяты из сглаженных кривых работ [13, 27, 28] и пересчитаны к стандарту переохлажденного SiO₂ способом, указанным в [20]. Параметры K_{11} те же, что

Таблица 9

Сравнение значений $a_2 = y_1$ с опытными активностями SiO₂

	PbO-	-SiO ₂	MnO	–SiO ₂		SnO	-SiO,		FeO-SiO ₂	
		x ,	<i>a</i> ₂		6	<i>a</i> ₁		4	a2	
N 2	опыт [13,27]	расчет К ₁₁ =0,17	опыт [13]	расчет К ₁₁ =0,2	опыт [28]	расчет К ₁₁ =0,9	опыт [28]	расчет Х11=0,9	опыт [13]	расчет К ₁₁ =0,9
0,10 0,20 0,33 0,40 0,50 0,61 0,70	0,005 0,11 0,22 0,49 0,81 0,85	0,004 0,11 0,26 0,52 0,72 0,82	0,02 0,16 0,29 0,62	0,02 0,12 0,27 0,54	0,92 0,82 0,65 0,55 0,45 0,35	0,88 0,78 0,62 0,56 0,43 0,34	0,11 0,22 0,39 0,50 0,65 0,78	0,09 0,20 0,38 0,45 0,64 0,77	0,08 0,20 0,47 0,69 0,93 —	0,09 0,20 0,38 0,45 0,64

и выбранные (см. табл. 1 и 7) для описания активностей МО. Для системы SnO—SiO₂ использовано более позднее исследование [28].

Согласие вычисленных по (86) и найденных активностей a_2 удовлетворительное, за исключением системы FeO-SiO₂, где взята величина K_{11} , подобранная для значений a_{FeO} из другого источника [25]. Что это сильно может сказаться, видно, например, из расчетов a_{SnO} , сделанных ранее (табл. 1 и 7) и теперь. В первом случае $-K_{11}=2$, 0, а во втором $-K_{11}==0.9$.

Расхождения величины a_2 с опытной становятся особенно заметными для расплавов, приближающихся к насыщенным кремнеземом. По-видимому, это обусловлено тем, что в модели принята неограниченная взаимная растворимость.

3. РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ЦЕПИ И ДРУГИЕ ИЗОМЕРЫ

Недостатком изложенных выше теорий является игнорирование изомерных форм и, в частности, разветвленных цепей. Формулы для распределения последних были выведены в работах [22] и [23]. В первой исходили из теории полимеров, развитой Флори [29], а во второй из исследования [37], в котором уравнения Флори были уточнены (см. также [38]).

Чтобы найти распределение мультицепей, использовали [23] формулу Бернулли для вероятности (P) того, что рассматриваемое событие появится r раз в m независимых испытаниях, если вероятность его появления в отдельном испытании равна p:

$$P = \frac{m!}{r! (m-r)!} p^r (1-p)^{m-r}.$$
 (87)

Применение выражения (87) к цепочечным полимерам, образованным конденсацией мономера RA_f, дает [23]:

$$N_{i} = \frac{(fi-i)!}{(fi-2i+1)! i!} p_{AA}^{i-1} (1-p_{AA})^{fi-2i+1} (1-N),$$
(88)

$$p_{AA} = \frac{\alpha f}{2(f-1)}.$$
(89)

Здесь N_i и N — мольные доли *i*-мера и растворителя, f — функциональность, а α — доля групп A, находящихся в полимере в виде пар AA. Для кремнекислородных анионов уравнение (88) при f=4 принимает вид [23]:

$$N_{i} = \frac{(3i)!}{(2i+1)!\,i!} \left(\frac{2\alpha}{3}\right)^{i-1} \left(1 - \frac{2\alpha}{3}\right)^{2i+1} (1 - N_{0}). \tag{90}$$

При этом факториальный множитель, обозначаемый нередко ω, дает число изомерных форм. Роль отдельных групп А

92

играют односвязные атомы кислорода (О⁻), а пар АА — двусвязанные (О⁰). Поскольку последние заменяют по реакции

$$20^{-} = 0^{2\tau} + 0^{0} \tag{91}$$

два иона О-, величина α равна

$$\alpha = \frac{2n_0}{2n_{0^0} + n_{0^-}}.$$
 (92)

Так как в каждом цепочечном анионе Si_iO_{3i+1}^{2 (i+1)-}

 $n_{0^{\circ}} = i - 1$, a $n_{0^{-}} = 2(i + 1)$, (93)

то из (93):

$$\alpha = \frac{2\Sigma (i-1) N_i}{4\Sigma i N_i} = 0.5 \left(1 - \frac{\Sigma N_i}{\Sigma i N_i}\right). \tag{94}$$

Последнее совместно с (8) и (4) дает:

$$N_{\rm SiO_2} = 2 + \frac{(1-2\alpha)}{(1-N_0)}.$$
 (95)

Чтобы связать α с N_0 , используют константу K_{11} равновесия реакции

$$2SiO_4^{4-} = Si_2O_7^{6-} + O^{2-}$$
(96)

и записывает ее в форме

$$K_{11} = \frac{N_2 N_0}{N_1^2}.$$
 (97)

Отыскивают затем N_2 и N_1 из (90), подставляют их выражения в (97) и получают:

$$K_{11} = \frac{N_0}{(1 - N_0)} \frac{2\alpha}{1 - 2/3\alpha}.$$
 (98)

Заменив в (95) значение а из (98), находят [3]

$$N_{\rm SiO_2}^{-1} = 2 + \frac{1}{1 - N_0} - \frac{3}{1 + N_0 \left(\frac{3}{K_{11}} - 1\right)}.$$
(99)

Сопоставление с опытом показало [23], что уравнение (99) неплохо описывает изменение a_{MO} с N_{SiO} , при значениях K_{11} , указанных в табл. 1. Величины K_{11} меньше полученных [7] для линейных цепей и в ряде случаев ближе к константам K_{11} , найденным при учете (51) и (61)—(66) т. е. всевозможных (кроме изомерных) структур анионов.

Интересной особенностью вывода является то, что в нем удается избежать суммирования сложного выражения (90). Это стало возможным благодаря одновременному применению идеальной формы закона действующих масс (97) и формулы Бернулли (91). Их совместимость подтверждается, во-первых, тем, что отношение константы равновесия $K_{1,1}$ реакции (1) для любого цепочечного аниона к величине K_{11} не зависит от концентраций.

Действительно, подставив в выражение

$$K_{l,1} = \frac{N_{l+1}N_{0}}{N_{l}N_{1}} \tag{100}$$

значения N_{i+1} и N_i из (91) и приняв во внимание (98), полу чим

$$\frac{K_{i,1}}{K_{1,1}} = \frac{(3i+1)(3i+2)}{(2i+3)(2i+2)}.$$
(101)

Иначе говоря, если постоянно K_{11} , то для каждого *i*-мера $K_{i,1}$ —также константа, правда большая, чем K_{11} .

Во-вторых, применение формулы Бернулли к неразветвлен ным цепям, где мономер SiO₄⁴⁻ бифункционален (f=2), приводит к той же зависимости N_0 от N_{SiO_2} , что и полученная формула (9) путем вычисления сумм ΣN_i и $\Sigma i N_i$.

В самом деле при f=2 из (88), (89) и (97) вытекает, что

$$K_{11} = \frac{N_0 \alpha}{(1 - N_0)(1 - \alpha)}.$$
 (102)

Поскольку в линейном анионе присоединение мономера возможно только на двух его концах, число реакционных атомов О⁻ будет всего 2, т. е. $n_{0-}=2$. Это в сочетании с (92)—(93) дает

$$a = 1 - \frac{\Sigma N_i}{\Sigma i N_i}.$$
 (103)

Отсюда с учетом (4) и (8)

$$N_{\rm SiO_{s}} = 2 + \frac{1 - \alpha}{1 - N_{\bullet}}.$$
 (104)

Заменив а в (104) из (102), получим ранее выведенное с помощью суммирования уравнение (9).

Более того, для f=2 множитель (98) становится равным единице для любых *i*, а константа перестает зависеть от *i*, как это и было принято ранее [6].

Таким образом, в работе [23] учтены все изомеры, но рассмотрены только цепочечные анионы, а в исследовании [17] охвачены все возможные структуры, но игнорируются их изомерные формы. Чтобы получить уравнения, свободные от этих недостатков, распространим [30] метод, предложенный для разветвленных цепей [23], на анионы Si₄O_{3(i+1-c}²⁾⁻. В этом случае применение формулы Бернулли приводит [30], вместо (90), к следующему выражению для ионной доли

$$N_{i,c} = \frac{(3i-c)!}{(2i+1-2c)!(i+c)!} p^{(i-1+c)} (1-p)^{(2i+1-2c)} (1-N_0), (105)$$

94

где

$$p = \frac{2\alpha \Sigma i N_{i,c}}{\Sigma (3i-c) N_{i,c}}.$$
 (106)

При этом в соответствии с (92)

$$\alpha = 0.5 \left[1 - \frac{\Sigma (1-c) N_{i,c}}{\Sigma l N_{i,c}} \right].$$
(107)

Из (65) и (107), учитывая (58), получим

$$(\Sigma i N_{i,c})^{-1} = (N_{\text{SiO}_2}^{-1} - 2) (1 - \Sigma c N_{i,c})^{-1}$$
(108)

$$N_{\rm SiO_2}^{-1} = 2 + (1 - 2\alpha) \left[1 - N_0 (1 - \Sigma c N_{i,c})^{-1}\right]^{-1}.$$
 (109)

С помощью (105)-(106) и (97) находим

$$K_{11} = \frac{3N_{o}}{1 - N_{o}} \cdot \frac{2\alpha}{3 - 2\alpha - \sum_{i} cN_{i,c} \left(N_{\text{SiO}_{2}}^{-1} - 2\right) \left(1 - \sum_{i} cN_{i,c}\right)^{-1}}.$$
 (110)

Откуда

И

$$2\alpha = \frac{3 - \Sigma c N_{i,c} \left(N_{\text{SiO}_s}^{-1} - 2 \right) \left(1 - \Sigma c N_{i,c} \right)^{-1}}{1 + 3N_0 K_{11}^{-1} \left(1 - N_0 \right)^{-1}}.$$
 (111)

Подставляя 2а из (111) в (109), имеем

$$N_{\text{siO}_{2}}^{-1} = \{3 - 2N_{0}(1 - \sum cN_{i,c})^{-1}\} [1 + 3N_{0}K_{11}^{-1}(1 - N_{0})^{-1}] - \frac{2\sum cN_{i,c}(1 - \sum cN_{i,c})^{-1} - 3\}}{[1 + 3N_{0}K_{11}^{-1}(1 - N_{0})^{-1}] - \sum cN_{i,c}(1 - \sum cN_{i,c})^{-1}]} \times [1 + 3N_{0}K_{11}^{-1}(1 - N_{0})^{-1}] - \sum cN_{i,c}(1 - \sum cN_{i,c})^{-1}\}.$$
 (112)

Уравнение (112) дает зависимость активности M_nO , т. е. N_0 , от состава (N_{SiO_2}) расплава. В него входит, однако, $\Sigma c N_{l,c}$. Если выражение (105) умножить на *с* и просуммировать, заменив *р* на α из (106), затем подставить α из (110), а $\Sigma i N_{l,c}$ из (108), то получится еще одна зависимость, связывающая N_0 с N_{SiO_2} и $\Sigma c N_{l,c}$:

$$\Sigma c N_{i,c} = \frac{3N_0}{K_{11}} \Sigma c_{\omega_{i,c}} \frac{[3N_0 K_{11}^{-1} (1 - N_0)^{-1}]^{2(i-c)}}{[1 + 3N_0 K_{11}^{-1} (1 - N_0)^{-1}]^{3i-c}}.$$
 (113)

С помощью уравнений (112) и (113) можно рассчитать N_0 и $\Sigma c N_{i,c}$, если даны N_{SiO_2} , K_{11} и связь i_m с c. В качестве последней, по-видимому, следует взять соотношение (44), что увеличит трудоемкость вычислений.

Отметим два простых предельных случая. Один из них относится к небольшим значениям K_{11} и N_{SiO_2} , когда в расплаве преобладают цепочечные анионы, для которых c=0. Здесь

уравнение (112) переходит в (99), свойственное разветвленным цепям [3].

Во втором случае K_{11} и N_{SIO_2} велики и доминируют сложные структуры, где *с* мало отличается от *i*. В пределе $i \cong c$ и множитель $\omega_{i,c}$ становится равным единице, а уравнение (112) приобретает вид:

$$N_{\rm SiO_2}^{-1} = 1 + 2(1 - N_0)^{-1} - 2[1 + N_0(K_{11}^{-1} - 1)]^{-1}.$$
(114)

Возможно, что констатированная в [3] применимость выражения (9) к расплавам, характеризующимся большими значениями K_{11} , свидетельствует не об изменении [3] функциональности SiO_4^{4-} , а о преобладании сложных анионов, т. е. о приближении зависимости N_0 от N_{SiO_2} к (114). Отметим, что уравнение (114) удовлетворительно передает (см. табл. 10) активности МО в сильно полимеризованных расплавах FeO-SiO₂ и SnO-SiO₂ при $N_{SiO_2} > 0,33$ и константах K_{11} , в несколько раз превосходящих единицу.

Таблица 10

Опытные и вычисленные по (114) активности FeO и SnO

NS	10 ₂	0,70	0,61	0,50	0,40	0,33
a _{SnO} a _{FeO}	опыт $K_{11} = 8,5$ опыт $K_{11} = 2,64$	0,54 0,50 0,40 0,38	0,58 0,57 0,47 0,48	0,64 0,64 0,56 0,56	0,69 0,71 0,63 0,62	0,74 0,74 —

Таким образом, применение идеальной формы закона действующих масс и формулы Бернулли не позволяет в случае анионов ${\rm Si}_i O^{2(i+1-c)-}_{3i+1-c}$ избежать громоздких расчетов при определении суммы $\Sigma c N_{i,c}$. Более того, здесь не зависящими от концентраций оказываются только константы равновесия реакций, в которых при заданном *с* меняется значение *i*, например, на единицу, т. е. $K_{c,i,i+1}$. Действительно, из (105) вытекает, что

$$\frac{K_{c,i,i+1}}{K_{11}} = \frac{(3i+1-c)(3i+2-c)(3i+3-c)(4-2c)(5-2c)(2+c)}{(2i+2-2c)(2i+3-2c)(i+c+1)(4-c)(5-c)(6-c)} = \omega'_{i,c}.$$
(115)

Аналогичное выражение справедливо и для величин $K_{i,c,c+1}$ где меняется c, в частности, на единицу, при фиксированном

$$\frac{K_{l,c,c+1}}{K_{3,0,1}} = \frac{12(2l+1-2c)(l-c)}{7(3l-c)(l+c+1)} = \omega_{l,c}^{*}.$$
 (116)

Однако, отношение параметра $K_{3,0,1}$, отвечающего простейшей реакции «самозамыкания»

$$Si_3O_{10}^{8-} = Si_3O_9^{6-} + O^{2-},$$
 (117)

к величине К₁₁ не постоянно и меняется с концентрацией

$$\frac{K_{3,0,1}}{K_{11}} = \frac{7(1-N_0)}{18(1-p)} = \frac{7}{18} \frac{(1-N_0)\left[K_{11}(1-N_0)+3N_0\right]}{3N_0}.$$
 (118)

Поэтому, если положить, что K_{11} является константой, то $K_{3,0,1}$ должна быть переменной, иначе N_0 перестанет (см. (118)) изменяться с составом расплава. То же относится и ко всем другим величинам $K_{i, c, c+1}$ процессов «самозамыкания». Они не будут постоянными, так как это несовместимо с применением формулы Бернулли и одновременным утверждением, что $K_{11} = \text{const.}$

Поэтому, найдем активность кремнезема, не считая величины $K_{i, c, c+1}$ постоянными, а используем предел, к которому стремится доля $N_{i, c}$ при $i \rightarrow c \rightarrow \infty$. Согласно (76) и (84), в этом случае $K_{i, c} = k_{i, c} = 1$, т. е.

$$a_{i,c}^* = a_{i,c}.$$
 (119)

Так как у совершенных ионных растворов $a_{i,c} = N_{i,c}$, то в соответствии с (105) при $i \to \infty$

$$a_{i,c} = p^{2i}(1-p)(1-N_0), \qquad (120)$$

а (45) переходит в

 $i \text{SiO}_{4}^{4-} = (\text{SiO}_{2})_{i} + 2iO^{2-},$ (121)

где

$$a_{ic} = a_2^i. \tag{122}$$

Сочетание (119), (120) и (122) дает

$$a_{i,c}^{*} = a_{2}^{i} = p^{2i}(1-p)(1-N_{0}).$$
(123)

Откуда, при $i \to \infty$

$$a_2 = p^2.$$
 (124)

Заменяя в (106) величину а из (111), а $\Sigma i N_{i,c}$ из (108), имеем

$$p = [1 + 3N_0K_{11}^{-1}(1 - N_0)^{-1}]^{-1}.$$
 (125)

Подставляя (125) в (124), получим

$$a_2 = \left[\frac{K_{11}(1-N_0)}{3N_0 + K_{11}(1-N_0)}\right]^2.$$
(126)

Чтобы вычислить активность кремнезема при различных составах раствора, уравнение (126) необходимо решать вместе

с выражениями (112) и (113). Здесь наиболее трудоемок расчет активности МО по (112), так как требует вычисления суммы $\Sigma c N_{I, c}$. Но оценка активности SiO₂ по известной $a_{MO} = N_0$ с помощью (126) довольно проста. В табл. 11 приведены вычисленные по экспериментальным значениям a_{MO} активности кремнезема. Расхождения с опытом (см. табл. 10) имеют тот же характер, что при расчете по уравнениям (61), (66) и (86).

Таблица 11

Активности кремнезема, вычисленные по уравнению (126)

	PbO-SIO ₂ ; 1000°C		MnO-S	MnO-SIO ₂ ; 1600°C		10 ₂ ; 1250°C	FeO-SIO ₂ ; 1600°C	
N 2	$\begin{bmatrix} a_1 \\ [23] \end{bmatrix}$	<i>a</i> 22 <i>K</i> 11=0,9	$\begin{smallmatrix}a_1\\[23]\end{smallmatrix}$	$a_{s} K_{11} = 1,16$	a1 [27]	a_2 $K_{11} = 10,5$	a1 [25]	$K_{11} = 13$
0,10 0,20 0,33 0,40 0,50 0,61 0,70	0,90 0,32 0,25 0,11 0,07 0,05	0,001 0,15 0,22 0,50 0,64 0,73	0,70 0,36 0,26 0,14 —	0,02 0,17 0,27 0,50 —	0,92 0,82 0,65 0,55 0,45 0,35	0,05 0,19 0,42 0,55 0,60 0,67	0,89 0,63 0,56 0,47	0,12 0,51 0,60 0,67 —

Однако, заранее неизвестно, будут ли подобранные (см. табл. 11) значения K_{11} удовлетворять выражению (112), по которому должны отыскиваться активности МО.

4. УЧЕТ ТЕПЛОТЫ СМЕШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Так как наибольшее изменение энергии происходит при образовании комплексов по (71), то при смешении их можно ожидать малых тепловых эффектов и принять $\Delta S_{\rm cm}$ той же, что и у идеальных растворов.

В силикатах для катионов характерны группировки О-----М--О-. В окисле МО катионы окружены «свободными» ионами кислорода: О²⁻---М²⁺---О²⁻. При смешении силикатов с окислом образуются новые сочетания ионов: О²⁻----М²⁺---О⁻.

Допустим, что связи О с Si внутри комплекса остаются неизменными, а тепловой эффект обусловлен процессом

 $(O^{2-}-M^{2+}-O^{2-})+(O^{-}-M^{2+}-O^{-})=2(O^{2-}-M^{2+}-O^{-}).$ (127) В известной мере он напоминает смешение солей с двумя типами анионов. В этих случаях для теплот смешения нередко оправдываются [31] формулы регулярных растворов. Поэтому величину $\Delta H_{\rm CM}$ можно принять, аналогично [17], пропорциональной произведению ионной доли O^{2-} на число односвязанных (O^{-}) атомов кислорода:

$$\Delta H_{cM} = H N_0 \Sigma 2 (i + 1 - c) n_{i, c}, \qquad (128)$$

где Н — энергия взаимообмена процесса (127).

7+

Ограниченная растворимость SiO₂ указывает, что смешение происходит с поглощением тепла. В согласии с этим величины $\beta = H/RT$ в [17] оказались положительными. Такой знак для H нельзя получить, если учитывать лишь кулоновское отталкивание жестких ионов [31].

Запишем, теперь, в принятом приближении выражение для $\Delta G_{\rm cm}$:

$$\Delta G_{cM} = \Delta H_{cM} - T \Delta S_{cM} = H N_0 \Sigma 2 (i + 1 - c) n_{i, c} + RT [n_0 \ln N_0 + \Sigma n_{i, c} \ln N_{i, c}].$$
(129)

Отсюда активность иона О2-:

$$\ln a_0 = \frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta H_{\rm CM}}{\partial n_0} - \frac{1}{R} \frac{\partial \Delta S_{\rm CM}}{\partial n_0} =$$

$$\frac{2H}{RT} (1 - N_0) \Sigma (i + 1 - c) N_{i, c} + \ln N_0 \qquad (130)$$

или

$$a_0 = N_0 \exp \{2\beta (1 - N_0) \Sigma (i + 1 - c) N_{i,c}\}.$$
(131)

Аналогично активность комплексного аниона

$$a_{i,c} = N_{i,c} \exp \left\{ 2\beta N_0 [i+1-c-\Sigma(i+1-c)N_{i,c}] \right\}.$$
(132)

Из уравнений (131) и (132) не вытекает какой-либо один вид распределения анионов. Для нахождения его требуются дополнительные предположения. Например, можно воспользоваться законом действующих масс для реакции (45):

$$a_{i,c} = \exp\left\{(i+1-c)\alpha\right\} \frac{a_{1,0}^{i}}{a_{0}^{i-1+c}}.$$
 (133)

Подставляя в (133) активности из (131) и (132), находим

 $N_{i,c} = f U^i V^{i-1+c},$

где

$$f = \exp \{2\beta N_0 \Sigma (i+1-c) N_{i,c}\},$$
(135)

(134)

$$U = N_{1, 0}f^{-1}; V = fN_0 \exp \{\alpha + \beta [N_0 - \Sigma (i + 1 - c)N_{i, c}]\}.$$
(136)

При $\beta = 0$ из (134) получим распределение для совершенных ионных растворов

$$N_{i,c} = U_0^i V_0^{(i-1+c)}. \tag{137}$$

Оно отличается по форме от (134) только отсутствием множителя f. Поскольку f не зависит от i и c, суммирование осуществляется просто и дает, например, для $i_m = c + 1$

$$\Sigma N_{l,c} = \frac{fU}{(1 - UV)(1 - UV^2)},$$
 (138)

$$\Sigma i N_{i,c} = \frac{f \left[U - (UV)^{3} \right]}{(1 - UV)^{2} (1 - UV^{2})^{2}},$$
(139)

$$\Sigma c N_{i,c} = \frac{f(UV)^2}{(1 - UV)(1 - UV^2)^2}.$$
(140)

Активность МО можно приравнять a_0 , а для SiO₂ использовать уравнение (85):

$$a_2 = UV^2.$$
 (141)

Чтобы приблизить вид расчетных уравнений этого случая к таковому для совершенных растворов (61), (66), введем обозначения:

$$U = N_{1,0}^1 = N_{1,0}f^{-1}; \ N_0^1 = N_0f^{-1}; \ UV = x_2; \ UV^2 = y_3, \qquad (142)$$

Тогда

$$f^{-1} - N_0^1 = \frac{N_{1,0}^1}{(1 - x_2)(1 - y_3)},$$
 (143)

$$N_{2} = \frac{N_{1,0}^{1} - x_{2}^{3}}{2\left(N_{1,0}^{1} - x_{2}^{3}\right) + (1 - x_{2})\left[N_{0}^{1}\left(1 - x_{2}\right)\left(1 - y_{3}\right)^{2} + N_{0}^{1}\left(1 - y_{3}\right) - x_{2}^{2}\right]}, \quad (144)$$

При этом согласно (135) и (138)-(140):

$$\ln f = 2\beta N_0^1 f^2 N_{1,0}^1 \frac{2 - x_2}{(1 - x_2)^2 (1 - y_3)},$$
(145)

$$x_{2} = \frac{N_{1,0}^{1}}{N_{0}^{1}} \exp\left\{\alpha + 2\beta f \left[N_{0}^{1} - N_{1,0}^{1} \frac{2 - x_{2}}{(1 - x_{2})^{2}(1 - y_{3})}\right]\right\}, \quad (146)$$

$$y_{3} = \frac{N_{1,0}^{1}}{(N_{0}^{1})^{2}} \exp\left\{2\alpha + 4\beta f \left[N_{0}^{1} - N_{1,0}^{1} - \frac{2 - x_{2}}{(1 - x_{2})^{2} (1 - y_{3})}\right]\right\}$$
(147)

При заданном составе (N_2) расплава, константе $K_{11} = \exp \alpha$ и параметре β в пяти уравнениях (143)—(147) содержится лишь 5 неизвестных: f, N_0^1, N_1, c^1, x_2 и y_3 , которые и могут быть вычислены.

В отличие от [17], где использованы объемные доли, здесь суммы приводятся к простым соотношениям (138)—(140) и исключаются из уравнений. Но и в этом упрощенном варианте расчеты остаются трудоемкими.

Выражения (143)—(147) приобретают тот же вид, что и для совершенных ионных растворов не только при β=0,

но и при $K_{11}=0$, где $N_0=0$ для $N_2 \ge 1/3$. Здесь при любом конечном β :

$$1 = \frac{x_i z_i}{(1 - x_i) \left(1 - \frac{x_i}{z_i}\right)},$$
(148)

$$N_2 = \frac{(z_i - x_i^2)}{2(z_i - x_i)^3 + (1 - x_i)(z_i - 2x_i)}.$$
 (149)

Величины $x_1 = N_{1,0}z_1^{-1}$, $y_2 = a_2 = N_{1,0}z_1^{-2}$ и $z_1 = k_{11}^{-1}N_0\varphi^{-1}$ отличаются от аналогичных для $\beta = 0$ лишь множителем

$$\varphi = \exp\{-2\beta\Sigma(i+1-c)N_{i,c}\}.$$
 (150)

При этом

$$\lg z_1 = \lg N_0 K_{11}^{-1} + 0.43432\beta \Sigma (i+1-c) N_{i,c}, \qquad (151)$$

а активность SiO₂:

$$a_2 = \frac{N_{1,0}}{N_0^2} K_{11}^2 \exp\{-4\beta\Sigma(i+1-c)N_{i,c}\}.$$
 (152)

Предельный случай, в котором $K_{11}=0$, интересен тем, что здесь не нужно подбирать параметр и уравнения (148), (149), (152) позволяют вычислить все величины, задавая только N_2 . Сопоставление результатов таких расчетов с опытом является достаточно жесткой проверкой исходных посылок вывода.

Оказывается, что в согласии с (151) связь lg z_1 и $\Sigma(i+1-c)N_i$, с близка к линейной в интервале $0.5 \le N_2 \le 0.8$. При этом $\beta = 1.15$, т. е. H = 1.15 RT. Это согласуется со сделанным в выводе допущением о малой энергии взаимообмена.

Расплавы силикатов щелочных и щелочноземельных металлов обладают [14, 22, 23] небольшими ($\sim 10^{-3}$) константами K_{11} . В связи с этим в табл. 12 опытные значения сравнены с вычисленными по (148), (149), (152). Между ними наблюдается лишь качественное согласие. В частности расчет, как и опыт, указывает на знакопеременные отклонения a_2 от N_2 .

Из (84) следует, что при $K_{11}=0$ величина $K_{1,0}=\infty$, т. е. реакция обратная (71) и отображающая (при i=1, c=0) распад M_2SiO_4 на окислы, не происходит, а активность SiO₂ в расплаве M_2SiO_4 равна нулю. В соответствии с этим у всех силикатов щелочных металлов опытные и рассчитанные значения a_2 становятся исчезающе малыми при $N_2 \leq 0,4$ [20, 23].

При $K_{11}=0$ невозможна диссоциация на МО и SiO₂ также и других более кислых силикатов. Повышение a_2 с ростом N_2 вызывается диспропорционированием анионов на более и менее сложные, например

$$(i-c)\operatorname{Si}_{i}O_{3i+1-c}^{2(i+1-c)-} = (1-c)\operatorname{Si}_{i}O_{3i-c}^{2(i-c)-} + i\operatorname{Si}_{i-1}O_{3i-2-c}^{2(i-c)-}.$$
 (153)

Сопоставление вычисленных a_2 с экспериментальными

		U					Опыт				
		N_{i} ,	0 I			LI,0-	-SIO ₂	Na _s O-	-SiO ₂	K,O-SIO,	
$N_{_{Z}}$	Z_1	$\sum (i+1-c)$	Расчет <i>К</i> ₁₁	CaO-SiO ₅ 1600°C [32]	MgO-SiO ₈ 1600°C [13]	1400°C [20]	1600°C [33]	1400°C [20]	1600°C [33]	1400°C [20]	1600°C [33]
0,40 0,50 0,61 0,67 0,70 0,80 0,90	1,97 0,78 0,50 0,44 0,41 0,30 0,20	2,42 2,66 2,56 2,47 2,46 2,38 2,03	0,15 0,50 0,72 0,77 0,80 0,89 0,95	0,120,21-0,480,55-0,851	0,12 0,69 1 	0,10 0,23 0,57 0,80 0,83 0,92 0,96	0,10 0,50 0,70 0,80	0,07 0,18 0,37 0,70 0,72 0,85 0,94	 0,02 0,20 0,55 0,62 	0,05 0,12 0,23 0,45 0,50 0,76 0,90	0,05 0,20 0,25 0,69

Они возможны лишь при $i \ge 2$. Протекание реакции (153) обеспечивает появление комплексов (SiO₂)_i, концентрации и активность которых повышаются вместе с N_2 .

Количественные расхождения вычисленных и опытных значений a_2 вызваны неточностью измерений, конечностью фактических констант K_{11} , их изменением с природой катионов, игнорированием при выводе ограниченной растворимости SiO₂ и др. При всем этом бросается в глаза следующая особенность: отклонения от опыта тем меньше, чем больше электростатический потенциал катиона, хотя нужно было бы ожидать обратного. Таким образом наименьшая активность a_2 , вытекающая из принятой модели, оказывается выше экспериментальной.

Пониженная активность кремнезема могла бы быть следствием уменьшения энергии расталкивания. Однако, величина a_2 определяется в выражениях (148), (149), (152) при $K_{11}=0$ только N_2 и остается одинаковой при различных β .

Одной из причин неувязки может являться предположение (43), допускающее неустойчивые структуры. В [17] для них вводится коэффициент γ , характеризующий пониженную стабильность таких анионов. В предельном случае, если отбросить все неустойчивые формы и часть стабильных, то можно взамен (43) воспользоваться (60). Однако и здесь значение a_2 при $K_{11} = 0$ также больше экспериментальной величины.

В связи со сказанным интересно выяснить возможности выражения (126), выведенного без каких-либо допущений о связи i_m с c. Тем более, что соответствующее ему уравнение (113) в противоположность (149), содержит при $N_0 \ll 1$ не только отношение $\frac{N_0}{K_{11}} = z_0$, но и величину N_0 , которая может

оказаться сравнимой с разностью $(1 - \Sigma c N_{i,c})$:

$$N_{2,N_{0}\ll 1} \simeq \frac{\left[1 - \Sigma c N_{i,c} - N_{0}\right] \left[1 + 3 \frac{N_{0}}{K_{11}}\right] - \Sigma c N_{i,c}}{\frac{9N_{0}}{K_{11}} \left(1 - \Sigma c N_{i,c}\right) - 2\Sigma c N_{i,c}}.$$
 (154)

В этом случае можно, задавая наибольшие значения K_{11} , вычислять из (126) и (154) различные a_2 и N_0 для заданного N_2 .

Поскольку сумма $\Sigma c N_{i,c}$ не определялась, рассчитывали величины K_{11} или K_{11}/N_0^* (где N_0^* —для стандартного расплава) с помощью уравнения (126) по опытным значениям a_2 и $a_0 \simeq \simeq N_0$, взятым из графиков работ [33] и [34]. Результаты, приведенные в табл. 13, показывают, что величины K_{11} и K_{11}/N_0^*

Таблица 13

Величины	K 11	И	$K_{11}/N_0,$	вычисленные	по	уравнению	(126))
----------	------	---	---------------	-------------	----	-----------	-------	---

Li20-SiO2;	1200°C		Na ₂ O–	-SiO ₂ ; 12	200°C	[K,	0—S10	2
			[K 10-11	120	0°C		1100°C
N 2	-lgK ₁₁ [33]	N ₂	—lgK11 [33]	N ₂	$ \begin{array}{c} -Ig\frac{\mathbf{A}_{11}\cdot I0^{-14}}{N_{0}^{*3}} \\ I34I \end{array} $	N ₂	$- {}^{lgK_{11}}_{[33]}$	N ₂	$-\lg \frac{K_{11}}{N_0^*} \frac{10^{-11}}{3}$ [34]
0,35 0,40 0,45 0,50 0,55 0,61 среднее	3,6 3,5 3,6 4,0 4,2 4,9 4,0	0,45 0,50 0,55 0,61 0,67 0,70	5,3 5,6 5,7 6,3 6,5 6,6 6,0	0,61 0,67 0,70 0,75 0,80 0,81	11,8 12,4 12,7 13,3 13,6 13,3 12,8	0,61 0,67 0,70 0,75 0,80	9,1 9,8 10,1 10,4 11,1 10,1	0,67 0,70 0,75 0,80 0,82 0,84	13,5 13,9 14,4 15,0 15,1 14,8 14,9

непостоянны и уменьшаются с ростом N_2 . Возможно, это обусловлено использованием теории совершенных растворов. Средние значения $1gK_{11}$ в согласии с (84) близки в $0,51gK_{1,0}^{1-}$, вычисленным по стандартным изменениям энергии Гиббса (ΔG_{298}^0) , взятым из термохимического справочника [35]. Последние для ортосиликатов лития натрия равны соответственно— 3,7 и — 5,6. Для калия пришлось ограничиться данными для метасиликата: — 9,3

5. О ВОЗМОЖНОМ СОЧЕТАНИИ ДВУХ ГРУПП ТЕОРИЙ

Остановимся на другом способе введения закона действующих масс, предложенном, например, в работе [15] для реакции (91). Здесь применяются не концентрации комплексных анионов, а числа одно- (n_{0-}) и двусвязанных $n_{0^{\circ}}$) атомов кислорода в моле расплава, т. е.

$$k_{\rm rs} = \frac{n_{\rm O^0} \cdot n_{\rm O^{2-}}}{n_{\rm O^{-}}^2},\tag{155}$$

$$4N_{\rm sio_4} = 2n_{\rm o_4} + n_{\rm o_7}, \tag{156}$$

$$1 - N_{\rm SiO_2} = n_{\rm O^{3-}} + 0.5n_{\rm O^{-}}.$$
 (157)

Уравнения (155)—(157) позволяют выразить величины n_{00} , n_{0-} и n_{02-} через N_{Si0} и k_{TS} , в частности:

$$n_{\text{O}^{3-}} = \frac{1}{2 (4k_{\text{TS}} - 1)} \left\{ \left[8k_{\text{TS}} \left(1 - N_{\text{SiO}_{2}} \right) + 3N_{\text{SiO}_{2}} - 1 \right] \pm \sqrt{\left[8k_{\text{TS}} \left(1 - N_{\text{SiO}_{2}} \right) + 3N_{\text{SiO}_{2}} - 1 \right]^{2} - 16k_{\text{TS}} (4k_{\text{TS}} - 1)} \right\}.$$
(158)

Если определить активность МО, как [16]:

$$a_{\rm MO} = \frac{n_{\rm O^2-}}{n_{\rm O^2-} + n_{\rm O^-} + n_{\rm O^0}},\tag{159}$$

то можно, задавшись N_{SIO_2} и k_{TS} , рассчитать a_{MO} . Однако, та кой подход не позволяет вычислить концентрации анионов $Si_4O_{3l+1-c}^{2(l+1-c)-}$.

Необходимо еще задать закон распределения и ввести в уравнения соответствующие суммы ионных долей. Ограничившись только цепными структурами, это сделал автор работы [22]. Переходя к всевозможным анионам ${\rm Si}_i O_{3i+1-c}^{2(l+1-c)-}$ и их изомерам, запишем соотношения:

$$n_{0^{2}-} = N_{0} \left(n_{0^{2}-} + \Sigma n_{i,c} \right), \tag{160}$$

$$n_{\rm O0} = (n_{\rm O2-} + \Sigma n_{i,c}) \Sigma (i - 1 + c) N_{i,c}, \qquad (161)$$

$$n_{0-} = (n_{0-} + \Sigma n_{i,c}) \Sigma (i+1-c) N_{i,c}.$$
(162)

Из уравнений (155) — (157) и (160) — (162) имеем

$$\Sigma i N_{i,c} = \frac{N_0}{n_{0^{2-}}} (N_{SiO_2}), \qquad (163)$$

105

$$\Sigma c N_{i,c} = \frac{N_{\rm O}}{O^{2-}} \left(2N_{\rm SiO_2} - 1 + n_{\rm O^{2-}} \right) + \left(1 - N_{\rm O} \right). \tag{164}$$

Принимая во внимание (92), находим из (155)

$$\alpha = \frac{2}{2 + n_{\rm O} - /n_{\rm O^0}} = \frac{2}{2 + n_{\rm O^0} - [2k_{\rm TS} (1 - N_{\rm SiO_0} - n_{\rm O^0})]^{-1}} \,. \tag{165}$$

Тогда (см. (59)):

$$p = \frac{2\alpha}{3 - \frac{\Sigma c N_{i,c}}{\Sigma t N_{i,c}}} = \frac{2\alpha N_0 N_{\text{SiO}_2}}{N_0 (1 + N_{\text{SiO}_2}) - n_{0-\epsilon}}.$$
(166)

Отсюда и из (105):

$$1 = \sum \omega_{i, c} \frac{[2\alpha N_{\rm O} N_{\rm SiO_2}]^{l+c-1} [N_{\rm O} (1+N_{\rm SiO_2}) - n_{\rm O^2} - 2\alpha N_{\rm O} N_{\rm SiO_3}]^{2l-2c+1}}{[N_{\rm O} (1+N_{\rm SiO_2}) - n_{\rm O^{-2}}]^{2l-c}}.$$

Выражения (158), (165) и (167) позволят вычислить активность МО, если даны $N_{SiO_{i}}$, k_{TS} и связь i_m с c.

Вопрос о том, какая из реакционных схем (равновесие между анионами или различного вида атомами кислорода) ближе к действительности, вряд ли может быть решен только сопоставлением уравнений (112), (113) или (158), (165), (167) с опытными значениями активностей. Расчетные формулы достаточно сложны и несомненно в обоих случаях опишут сравнительно простые экспериментальные кривые.

Вероятно, решению вопроса могли бы способствовать независимые методы оценки констант K_{11} и k_{TS} , надежные экспериментальные данные, относящиеся непосредственно к распределению анионных структур, а также расчет других свойств расплава, например теплот и энтропий смешения, плотности, поверхностного натяжения и вязкости.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Есин О. А. Электролитическая природа жидких шлаков. Свердловск, Изд. Дома Техники Уральск. индустр. ин-та, 1946.
- 2. Lentz Ch. W. «Inorg. Chem.», 1964, 1, 159.
- 3. Masson C. R. «J. Iron Steel Inst.», 1972, 210, 89. 4. Franks E., Mukherjee A. «J. Appl. Electrochem.», 1973, 3, 179.
- 5. Темкин М. И. «Ж. физ. химии», 1946, 20, 105. 6. Masson C. R. «Proc. Roy. Soc.», 1965, A287, 201.
- 7. Masson C. R. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1968, 51, 134.
- 8. Saito H., Goto K., Someno M. «Testu-to-Hagane», 1969, 55, 539.
- 9. Есин О. А. В сб. № 204 Трудов Уральского политехнического института, Свердловск, 1972, с. 66. 10. Есин О. А. «Изв. АН СССР, Металлы», 1973, № 6, 25.
- 11. Gaskell D. R. «Metallurg. Trans.», 1973, 4, 185.
- Есин О. А. «Ж. физ. химии», 1973, 47, 2320.
 Эллиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия стале-плавильных процессов. М., «Металлургия», 1969.
- 14. Yokokawa Thoshio, Niwa Kichizo. «Trans. Jap. Inst. Metals», 1969, 10, 3, 81.
- 15. Lahiri A. K. «Trans. Farad. Soc.», 1971, 67, 2953.

- 16. Pretnar B. «Ber. Bunsen Ges. phys. Chem.», 1968, 72, 773.
- 17. Baes C. F. «J. Solid State Chem.», 1970, 1, 159.
- 18. Есин О. А. «Ж. Всесоюзн. Хим. общества им. Д. И. Менделеева». 1971. 16. 504.
- 19. Есин О. А. Сб. Трудов Института металлургии Уральского Научного Центра АН СССР. Свердловск, 1972, вып. 27, с. 27.
- 20. Callow R. J. «Trans. Farad. Soc.», 1950, 46, 663.
- 21. Есин О. А. «Ж. физ. химии», 1973, 47, 2110.
- 22. Hess C. R. «Geochim. cosmochim. acta», 1971, 35, 289.
- 23. Masson C. R., Smith J. B., Whiteway S. G. «Canad. J. Chem.», 1970, 48, 1456.
- 24. Smith I. B., Masson C. R. «Canad. J. Chem.», 1971, 49, 683.
- 25. Distin P. A., Whiteway S. G., Masson C. R. «Canad. Metallurg. Quart.», 1971, 10, 73.
- 26. Есин О. А. «Ж. физ. химии», 1973, 47, 2108. 27. Goto K. S., Pluschkell W. Physic of electrolytes. Vol. 2. London— New-York, Acad. Press, 1972, p. 539.
- 28. Carbo Nóver J., Richardson F. D. «Inst. Min. Metall Trans.». 1972, Sec C. 81, 131.
- 29. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, 1953.
- 30. Есин О. А. «Докл. АН СССР», 1973, 211, 341.
- 31. Срывалин И. Т., Есин О. А., Корпачев В. Г. «Успехи химии», 1966, 35, 3.
- 32. Срывалин И. Т., Есин О. А. «Известия ВУЗов, Черная металлургия», 1965, № 10, 14.
- 33. Charles R. J. «J. Amer., Ceram. Soc.», 1967, 50, 631.
- 34. Frohberg M. G., Egils Caune, Macdan Lal Kapoor. «Arch. Eisenhüttenwes.», 1973, 44, 585.
- 35. Крестовников А. Н., Владимиров Л. П., ГуляницкийВ.С., Фишер А. Я. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. М., Металлургия, 1969.
- 36. Toop G. W., Samis C. S. «Trans. Metallurg. Soc. AIME», 1962, 224, 878.
- 37. Whiteway S. G., Smith I. B., Masson C. R. «Canad. J. Chem.», 1970, 48, 33.
- 38. Анфилогов В. Н. «Геохимия», 1973, № 2, 1793.

УДК 541.131

ФАРАДЕЕВСКИЙ ИМПЕДАНС

А. В. Городыский, Э. В. Панов, В. В. Потоцкая

Электрохимические системы, иначе говоря, контакты проводников I и II рода (электроды), в электрических цепях ведут себя как сопротивления. Это было впервые показано в опытах Де-Ля-Рива [1, 7]. Между двумя медными электродами в растворе медного купороса помещались медные пластины, отчего ток в цепи падал. Очевидно, что увеличение сопротивления системы относилось к межфазовой границе.

Описанные явления относятся к общим свойствам электрохимических систем. С точки зрения электрических цепей все электрохимические системы могут быть охарактеризованы как двухполюсники [2], т. е. как системы, связанные с электрической цепью двумя контактами. Двухполюсник может содержать внутри себя источник энергии (активный двухполюсник) или только сопротивления (пассивный двухполюсник). Связь между параметрами двухполюсника — током *i* и напряжением U может быть линейной (линейный двухполюсник) или нелинейной (нелинейный двухполюсник).

Опыты Де-Ля-Рива указывали только на то, что граница проводников I и II рода является двухполюсником. Затем Ленцом и Савельевым [3] было указано на нелинейность связи между током и напряжением в электрохимических системах.

Напряжение η, расходуемое на преодоление сопротивления межфазовой границы р, получило название поляризации:

$$\eta = i\rho = U - iR \tag{1}$$

(*R* – сопротивление проводников в системе).

Формула (I) может быть записана в двух вариантах:

$$i = \frac{U}{R+\rho}, \quad i = \frac{U-\eta}{R}.$$
 (II)

Это давало возможность описания электрохимических систем как активного двухполюсника. В настоящее время достаточно четко показано, что электрохимические системы (если отвлечь-

ся от материальных превращений) являются пассивными двухполюсниками, а возможность измерения величины поляризации η после выключения тока обусловлена реактивным характером сопротивлений двухполюсника [2, 4].

Экспериментальное изучение поведения электрохимических систем в электрических цепях показывает только то, что они представляют собой комплексную проводимость. Реактивная составляющая этой проводимости представляет собой либо чистую емкость (рис. 1, a), либо, по непроверенным данным [5], содержит еще и индуктивность. Хотя возможность появления индуктивности может быть обоснована теоретически [6], мы в данном обзоре не будем касаться этого вопроса.



Рис. 1. Схемы замещения ячейки в измерительных цепях

Рис. 2. Возможная эквивалентная схема электрохимического импеданса

Рис. 1 отражает лишь поведение электрода в электрических цепях. В действительности, электрод может представлять собой самое различное сочетание емкостей и сопротивлений (рис. 2), однако все они могут быть сведены к схемам рис. 1 и с точки зрения внешней цепи неразличимы. В отсутствие постоянной составляющей неразличимы и схемы рис. 1.

1. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОДНОГО ИМПЕДАНСА

Основу современных теоретических исследований по электродному импедансу составляет раскрытие сущности происходящих на электроде процессов и разработка методов определения элементов, составляющих схему электрода. Теоретические вопросы электродного импеданса изучены в классических работах Фрумкина [3, 8, 9, 10], Эршлера [12, 11], Укше и Лейкис [2, 13, 14], Графова [4, 15], Делахея [16—18].

За последние двадцать лет теория электродного импеданса заметно продвинулась в своем развитии. Высокая экспериментальная техника [19] позволила провести прецизионный эксперимент, послуживший основанием для теоретических заключений [2, 4].

В настоящее время принято отличать [4] так называемый классический импеданс, характеризующий (с известным приближением) наиболее простые процессы на электроде: активационную поляризацию (сопротивление реакции), концентрационную поляризацию (главным образом, контролируемую диффузией), зарядку емкости двойного слоя.

Согласно схеме классического импеданса, активационная поляризация выражается чисто активным [3] частотно независимым [8] сопротивлением, двойнослойные процессы представлены чистой емкостью [9], которая также является частотно независимой [11].

Замедленность диффузии описывается частотно зависимым импедансом, который аддитивно складывается [12] с активационным импедансом.

В последнее время появились исследования, усложняющие схему классического импеданса. В этих исследованиях фарадеевский и двойнослойный импеданс рассматриваются как единые, связанные процессы [4, 16—18], активационному импедансу приписывается реактивная составляющая [20], двойнослойный импеданс ведет себя как комплексное сопротивление [21]. Большие осложнения вносятся сопряженными химическими и сорбционными процессами [2, 4].

Основные законы электродного импеданса достаточно четко описаны в монографиях Укше и Графова [2, 4]. В настоящем рассмотрении мы также сосредоточимся, главным образом, на «неклассических» вариантах описания импеданса. Эти варианты пока не создают достаточно стройной теории, но представляют интерес для дальнейших разработок.

1.1. Диффузионный импеданс

1.1.1. Импеданс Варбурга

Диффузия вещества к электроду определяется законом Фика.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$
 или $\frac{\partial \delta c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \delta c}{\partial x^2}$ (1)

(с-концентрация, t-время, х-расстояние от электрода)

Для гармонических процессов с частотой ω изменение концентрации во времени не несет информации, поэтому можно воспользоваться [2] более простым выражением

$$j\omega\delta c = D \frac{d^2\delta c}{dx^2}.$$
 (2)

Решение этого уравнения при условиях (для $\delta c(x)$)

$$c(0) = \frac{nFc}{RT} \,\delta\varphi,\tag{3}$$

дает

 $\delta c(\infty) = 0$

(4)

 $\frac{d\,\delta c\,(0)}{d\,x} = \frac{I}{nFD} = \frac{\sqrt{D}\,\delta c\,(0)}{\sqrt{j\omega}}.$ (5)

Из уравнений (3) и (5) получаем импеданс

$$Z_{W} = \frac{RT}{(nF)^{2}c \sqrt{j\omega D}}$$
или $Z_{W} = (1-j) \frac{RT}{(nF)^{2}c \sqrt{2\omega D}}.$ (6)

Величина Z_W носит название импеданса Варбурга. Здесь интересно то, что зависимость $Z_W(\omega)$ дает

 $Z_W(0) = \infty, \tag{7}$

$$Z_W(\infty) = 0. \tag{8}$$

Если уравнение (8) соответствует реальному положению вещей, т. е. с увеличением частоты Z_W падает, то уравнение (7) противоречит здравому смыслу. Это обстоятельство связано с тем, что условие (4) бесконечной диффузии верно лишь для достаточно коротких промежутков времени—относительно больших частот.

1.1.2. Реальный диффузионный импеданс

Условие (4) исключает всякое влияние конвекции на процесс, отрицает существование конечного диффузионного слоя. Тогда в стационарных условиях ($t = \infty$) сила тока (градиент концентрации) может быть только нулевой.

На самом же деле

 $\delta c\left(d\right) = 0, \tag{9}$

таким образом нулевое отклонение от равновесной концентрации достигается уже на некотором конечном расстоянии *d* от электрода. Уравнение (2) при условиях (3) и (9) было решено Дроссбахом и Шульцем [22]. Комплексная проводимость *Y*_d электрода в этом случае равна

$$Y_{a} = \frac{x}{2k} \cdot \frac{(\operatorname{ch} x + \cos x)(\operatorname{sh} x + \sin x)}{\operatorname{sh}^{2} x + \sin^{2} x} +$$

$$+ j \frac{x}{2k} \cdot \frac{(\operatorname{ch} x + \cos x) (\operatorname{sh} x - \sin x)}{\operatorname{sh}^2 x + \sin^2 x} \,. \tag{10}$$

Здесь

$$\mathbf{x} = 2d \sqrt{\frac{\omega}{2D}},\tag{11}$$

$$k = \frac{RTd}{(nF)^2 cD}.$$
 (12)

110

Зависимость $Y_d(\omega)$ дает

$$Y_d(0) = \frac{(nF)^2 cD}{RT d},\tag{13}$$

$$Y_d(\infty) = 0. \tag{14}$$

При x > 4 величина $1/Y_d$ переходит в импеданс Варбурга Z_W .

1.2. Активационный импеданс

1.2.1. Сопротивление переноса заряда

Выражение для «классического» активационного импеданса можно получить несколькими способами.

Уравнение замедленного разряда (без концентрационной поляризации)

$$i = i_0 \left[\exp \frac{\alpha n F \eta}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right]$$
(15)

после его линеаризации

$$i = i_0 \frac{nF\eta}{RT} \tag{16}$$

(i_0 — ток обмена, η — поляризация) легко приводит к выражению для сопротивления реакции

$$\frac{\eta}{i} = \theta = \frac{RT}{nFi_0}.$$
(17)

Уравнение (16) является частным случаем соотношения Онзагера линейной неравновесной термодинамики

$$i = H \Delta \tilde{\mu}$$
 (18)

(Δµ—разность электрохимических потенциалов веществ, равная в отсутствие концентрационной поляризации *nF*η; *H* коэффициент), которое тоже приводит к выражению (17). Грем [23] получал выражение (17), исходя из формулы

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{\partial\eta}{\partial i} \cdot \frac{dt}{dt} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\partial\eta}{\partial c_k} \cdot \frac{dc_k}{dt}.$$
 (19)

Здесь $d\eta$ объявляется полным дифференциалом только по независимым переменным тока *i* и концентрации реагирующих веществ c_k . Естественно, что в отсутствие концентрационной поляризации

$$\frac{dc_k}{dt} = 0, \tag{20}$$

$$l\eta = \frac{\partial \eta}{\partial i} di, \qquad (21)$$

что аналогично уравнению (15).

Выражение (17) и все способы его вывода являются верными. Они, однако, дают выражение не для активационного импеданса, а только для активной составляющей этого импеданса. В самом деле, и уравнение (15), и формулы (18) и (21) являются кинетическими законами стационарного состояния. Эти законы не оперируют понятием времени, поэтому они заранее описывают только активную проводимость.

1.2.2. Диффузионная модель активационного импеданса

Если считать, что любым изменениям потенциала будут соответствовать мгновенные изменения тока с мгновенным достижением стационарного состояния без всякой релаксации, то активационный импеданс может быть только активным. На электроде, однако, протекает достаточное количество «немгновенных» процессов, куда можно отнести адсорбцию, деформацию реагирующих частиц, взаимодействие с растворителем. Количество частиц, способных участвовать в переносе заряда, определяется распределением Больцмана. Это распределение будет локально нарушаться при разряде, восстановление его (перераспределение энергии между частицами) будет происходить «немгновенно».

Можно [20] рассмотреть восстановление распределения Больцмана как теплопередачу между частицами. Теплопередача описывается уравнениями типа Фурье—Фика, т. е. теплопередачу можно считать эквивалентной диффузии «горячих» частиц. Это приводит нас к уравнению

$$\frac{\delta c_a}{\delta t} = D \frac{\partial^2 \delta c_a}{\partial x^2}, \qquad (22)$$

которое отличается от уравнения (1) диффузии тем, что в него вместо общей концентрации c входит концентрация активных, т. е. реакционноспособных частиц c_a . Эти величины связаны между собой статистикой Больцмана:

$$c_a(x) = c(x) \exp \frac{-w}{RT}.$$
(23)

На поверхности электрода

$$c_a(0) = c(0) \exp \frac{-\omega_0 + \alpha n F \eta}{RT}$$
(24)

 w_0 — энергия активации при $\eta = 0$), в глубине электролита

$$c_a(\infty) = c(\infty) \exp \frac{-w_0}{RT},$$
(25)

причем $c(0) = c(\infty)$, поскольку концентрационная поляризация отсутствует, и dc(x)/dx = 0, хотя $dc_a(x)/dx \neq 0$.

Уравнение (22) при условиях (24) и (25) для гармонических процессов в линейной области импеданса приводит к выражению

$$Z_a = \frac{\eta}{i} = \frac{RT \exp \frac{\omega_0}{RT}}{(nF)^2 c\alpha \sqrt{2\omega D}} (1-j).$$
(26)

Уравнение (26) содержит емкостную составляющую, хотя dc/dx = 0.

Уравнение (26) приводит к постоянству фазового угла импеданса. Это постоянство, действительно, можно экспериментально наблюдать [24, 25], но, с другой стороны, во многих случаях $\operatorname{Re}(Z) > \operatorname{Im}(Z)$, причем разница между активной составляющей Re и мнимой Im импеданса Z является частотно независимой [26].

По уравнению (26), фазовый угол импеданса равен единице. Этот вывод вообще не подтверждается большинством экспериментов. С другой стороны, механизм, положенный в основу уравнения (26), т. е. влияние процессов в объеме электролита на активационный импеданс, может быть подтвержден экспериментально. Медный электрод в концентрированном медном купоросе обнаруживает влияние скорости вращения (толщины пограничного слоя) на соотношение между током и перенапряжением [27].

1.2.3. Разряд через сорбцию

В работах Делахея [16—18, 28, 29] фарадеевский ток i_{Φ} рассматривается не как простой поток V_+ вещества к электроду

$$i_{\Phi} = nFV_{+}, \qquad (27)$$

а как сумма потока V_+ и расхода избытка поверхностной концентрации Γ_+ этого вещества на электроде

$$i_{\Phi} = nFV_{+} + nF \frac{d\Gamma_{+}}{dt}.$$
 (28)

Уравнение (28), независимо от конкретного содержания величины Γ + обозначает наличие емкостной составляющей в фарадеевском импедансе.

Сотников и Есин [30] моделируют поверхность электрода в виде параллельных RC-цепочек, принимающих значение от $C_{\rm M}$ до C_6 и от $R_{\rm M}$ до R_6 :

 $C = C_{\rm M} \exp\left[kS\right],\tag{29}$

$$R = R_{\rm M} \exp\left[mS\right],\tag{30}$$

$$C_6 = C_{\rm M} \exp\left[kS_{\rm P}\right],\tag{31}$$

$$R_6 = R_{\rm M} \exp\left[mS_{\rm P}\right],\tag{32}$$

где поверхность S может принимать значение от нуля до фактической поверхности электрода S_9 . Уравнения (29)—(32) исходят из изотермы Темкина. Расчет импеданса электрода интегрированием цепочек, определяемых уравнениями (29)—(32) дает фазовый угол

$$\Phi = \frac{m}{k+m} \frac{\pi}{2}, \qquad (33)$$

который не зависит от частоты. Величины k и m характеризуют неоднородность поверхности.

1.3. Двойнослойный импеданс

Система, которая содержит только индифферентные ионы и в которой электрохимические реакции не происходят, называется идеально поляризуемым электродом. Заряд q этого электрода зависит [4] только от его потенциала

$$q = q(\varphi). \tag{34}$$

Ток заряжения этого электрода

$$i_{c} = \frac{dq}{dt} = \frac{dq}{d\phi} \cdot \frac{d\phi}{dt} = C_{\pi} \cdot \frac{d\phi}{dt}.$$
(35)

Очевидно, что дифференциальная емкость электрода

$$C_{\mathfrak{A}} = C_{\mathfrak{A}}(\varphi). \tag{36}$$

Интегральная емкость электрода определяется как

$$C_i = q/\varphi. \tag{37}$$

Очевидно, что в зависимости от $\varphi(q)$

$$C_{i} = \frac{\displaystyle \int_{\phi(0)}^{\phi(q)} C_{\pi} d\phi}{\phi(q) - \phi(0)}.$$
(38)

Под $\varphi(0)$ во многих исследованиях понимают потенциал нулевого заряда. Это будет неверным, если под зарядом *q* понимать [4] то количество электричества, которое необходимо сообщить электроду через внешнюю цепь. С этой точки зрения для $\varphi(0)$ лучше подходит равновесный потенциал [34]:

$$\varphi(q) - \varphi(0) = \eta, \qquad (39)$$

$$C_i = \frac{1}{\eta} \int_0^{\mu} C_{\mu} d\eta.$$
 (40)

Емкостный ток идеально поляризуемого электрода определяется уравнением (35). Это определение, само по себе, однако, не указывает на отсутствие активной составляющей двойнослойного тока и на независимость емкости $C_{\rm д}$ от частоты переменного тока.

При добавлении в электролит электроактивных веществ, наряду с зарядкой двойного слоя, появляется фарадеевский процесс. Эти процессы часто моделируют параллельным соединением фарадеевского импеданса и емкости двойного слоя. При этом, однако, нет никакой гарантии, что емкость электрода будет равна его емкости в чистом индифферентном электролите.

В последнее время получают распространение взгляды, согласно которым двойнослойный импеданс имеет, помимо емкостной, и активную составляющую. Сотников, Есин и Топорищев [21] объясняют это с точки зрения релаксации двойного слоя, Делахей [16—18, 28, 29] — с точки зрения процессов адсорбции. В этих работах интересно также то, что двойнослойный импеданс рассматривается в едином процессе с фарадеевским. Последняя точка зрения обосновывается также Графовым и Укше [4].

Фарадеевский и двойнослойный импеданс моделируют в виде двух параллельных комплексных проводимостей. Эта модель имеет физическое соответствие в том, что, хотя и один и тот же вид ионов может принимать участие в накоплении заряда и в переносе его, только активные, «горячие» частицы переходят через межфазовую границу. Процесс переноса заряда требует [21, 28, 29] определенного времени, так же как и релаксация двойного слоя. Поэтому с ростом частоты возможно перераспределение тока между фарадеевским и двойнослойным процессом в пользу последнего [35].

2. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОДНОГО ИМПЕДАНСА

Для получения информации о свойствах электрода необходимо разделить вклад фарадеевских и нефарадеевских процессов в суммарный измеренный импеданс (или адмитанс). Так как соответствующие этим процессам доли импеданса по-разному изменяются с частотой, то оказывается полезным анализ экспериментальных частотных характеристик. Последний хорошо разработан для электрических цепей [36]. Отсюда в анализ электродного импеданса перенесены многие методы и терминология. Особенностью электродного импеданса является зависимость его от потенциала и концентрации электроактивных веществ. Эти его свойства также привлекаются к рассмотрению, когда один частотный анализ не дает однозначного ответа.

Из расчетных методов теории электрических цепей при обработке электродного импеданса наиболее распространен метод эквивалентных схем. Формализация механизма электродного процесса эквивалентной схемой его импеданса имеет два преимущества: обеспечивает наглядность и позволяет применять для расчета теорию цепей. Эквивалентная схема составляется на основании предположения о механизме электродного процесса. Структура схемы и способы включения ее элементов соответствуют вкладу отдельных стадий процесса в данном частотном диапазоне. Такой подход был предложен Эршлером [12]. Методика анализа эквивалентной схемы проста [36]. Применяя теорию цепей, из экспериментальных данных аналитически или графически определяют величины элементов схемы. В решении используется частотная зависимость диффузионного импеданса.

В последнее время получил распространение графический анализ уравнений эквивалентной схемы. При этом, как правило, рассматривают амплитудно-фазовую характеристику: экспериментальный график в координатах мнимая — действительная составляющие электродного импеданса или производные этого графика [37-40, 123]. Для параллельного соединения емкости и сопротивления амплитудно-фазовая характеристика в диапазоне частот от 0 до ∞ имеет вид окружности. При более сложной схеме окружность вырождается в кривую. В любом случае эта кривая пересекает действительную ось при $\omega =$ $=\infty$. В точке $\omega = \infty$ схема всегда проще, так как не содержит диффузионных элементов. Поэтому для несложных схем из графика амплитудно-фазовой характеристики можно определить величины их составляющих. Методы анализа простых эквивалентных схем по амплитудно-фазовым характеристикам импеданса или адмитанса в гальвано- или потенциостатических условиях рассматривались также советскими авторами [41—44]. Обратная задача, т. е. синтез эквивалентной схемы по результатам измерения электродного импеданса, в общем виде не решена. По форме экспериментальной амплитудно-фазовой диаграммы можно иногда [37-40, 123] составить эквивалентную схему. Часто полезен подбор координат, позволяющий получать прямолинейные зависимости составляющих импеданса от частоты [12, 45]. Хороший результат дает обсуждение различных зависимостей фазового угла импеданса от частоты [46, 47]. При этом, если двухэлементная схема определяется всегда [46], то приемы распознавания схемы с большим числом элементов основаны на использовании метода проб и ошибок [47]. В общем случае функциональные графики импеданса трехэлементных (и более) эквивалентных схем с одними и теми же элементами, но при разном их соединении, идентичны [48], т. е. экспериментальные частотные характеристики таких схем неразличимы. Поэтому при сложных реакционных механизмах привлекаются к рассмотрению несколько возможных схем. В результате анализа экспериментальных частотных характеристик в графиках уравнений этих схем, а также изменения графиков с потенциалом и концентрацией [39, 45, 47] выбирают искомую эквивалентную схему.

Необходимо отметить еще одно достоинство метода эквивалентных схем. Использование его значительно упрощает программирование, появляется возможность автоматизации кинетических расчетов с применением ЭВМ.



Рис. 3. Эквивалентные схемы «классического» импеданса (S — емкость двойного слоя, θ — сопротивление реакции m и W — составляющие импеданса Варбурга, r — сопротивление электролита)

«Классический» импеданс описывают схемами рис. 3. Здесь рис. 3, а моделирует отсутствие концентрационных изменений. Величина θ в схемах рис. 3 определяется уравнением (17), S емкость двойного слоя, m и W определяются уравнением (6):

$$-jm = \frac{-ja}{\sqrt{\omega}},\tag{41}$$

$$W = \frac{a}{\sqrt{\omega}}, \qquad (42)$$

$$a = \frac{RT}{(nF)^2 c_0 \sqrt{2D}}, \qquad (43)$$

r — сопротивление электролита.

Импеданс Z схемы рис. 3, б описывается выражением

$$Z = r + \frac{1}{\frac{1}{-jN} + \frac{1}{\theta + W - jm}},$$
 (44)

$$N = \frac{1}{\omega S}.$$
 (45)

Для случая низких частот уравнение (44) дает [39]

$$\lim_{\omega \to 0} Z = r + \theta + \frac{a}{\sqrt{\omega}} - j \left(\frac{a}{\sqrt{\omega}} + a^2 S \right), \tag{46}$$

для высоких частот [39]

$$\lim_{\omega \to \infty} Z = r + \frac{\theta}{\theta^2 \omega^2 S^2 + 1} - j \frac{\omega S \theta^2}{\theta^2 \omega^2 S^2 + 1}.$$
 (47)

В координатах $\operatorname{Re}(Z)$, $\operatorname{Im}(Z)$ уравнения (46) и (47) соответственно дают

$$\operatorname{Re}(Z) - r - \theta = \operatorname{Im}(Z) - a^2 S, \qquad (48)$$

$$y^2 + [\operatorname{Im}(Z)]^2 = \frac{\theta^2}{4},$$
 (49)

где

$$=\operatorname{Re}\left(Z\right)-r-\frac{\theta}{2}.$$
(50)

Уравнение (48) является уравнением прямой с тангенсом угла наклона, равным единице. Прямая отсекает на осях Re и Im отрезки $r+\theta$ и a^2S . Уравнение (49) является уравнением. окружности с радиусом $\theta/4$, центр которой находится на оси Re(Z) на расстоянии $r+\theta/2$ от нуля координат. Таким образом, уравнение (49) описывается кривой рис. 4. Эта кривая при низких частотах переходит в прямую (48), при высоких — в окружность (50).



Приведенные расчеты являются полезными, однако совпадение экспериментальных данных с кривой рис. 4 нельзя [49] рассматривать как доказательство [39] справедливости схемы рис. 3,6.

Рассмотрим схему (рис. 5), где и двойнослойная (элементы N, P, ρ, n, P_0, N_0) и фарадеевская (элементы θ, R, M, m, W) проводимости являются комплексными и где рост частоты вызывает перераспределение тока в пользу двойнослойного импеданса. Для этого в схему введены следующие элементы.

$$\rho = \frac{b}{V\bar{\omega}},\tag{51}$$

$$-jn = \frac{-jb}{V\bar{\omega}},\tag{52}$$

$$R = c \sqrt{\omega}, \tag{53}$$

$$-jM = -jc \sqrt{\omega} \tag{54}$$

(b и с — постоянные). И схемы рис. 5, и уравнения (51) — (54) довольно произвольны. Они несут единственную нагрузку — обеспечить выключение фарадеевского импеданса при высоких частотах и выключение двойнослойного импеданса на постоян-





ном токе. Схема рис. 5,6 эквивалентна схеме 5,а. Импеданс этих схем соответственно равен

$$Z = r + \frac{1}{\frac{1}{P + \rho - jN - jn} + \frac{1}{\theta + R + W - jM - jN}},$$
 (55)
$$Z = r + \frac{1}{\frac{-jN_{0}P_{0}}{-jN_{0} + P_{0}} + \rho - jn} + \frac{1}{\theta + R + W - jM - jm}.$$
 (56)

Уравнение (55) дает

$$\lim_{\omega \to 0} Z = r + \theta + \frac{a}{\sqrt{\omega}} - j \left(\frac{a}{\sqrt{\omega}} + a^2 S \right).$$
 (57)

Уравнение (56) дает

$$\lim_{D \to \infty} Z = r + \frac{P_0}{P_0^2 \omega^2 S_0^2 + 1} - j \frac{P_0^2 \omega S_0}{P_0^2 \omega^2 S_0^2 + 1}.$$
 (58)

Таким образом, мы получили зависимости, аналогичные уравнениям (46) и (47).

Метод комплексной плоскости $\operatorname{Re}(Z)$, $\operatorname{Im}(Z)$ широко применяется для анализа, однако он не слишком удачно справляется со сложными процессами. Наиболее результативным методом анализа электродного импеданса, дающим возможность различать сложнейшие варианты электродных процессов, является метод эквивалентного многополюсника, предложенный Графовым и Пекар [15]. Этот метод подробно рассмотрен в известных монографиях [4, 2].

3. ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНОГО ИМПЕДАНСА

Вектор импеданса Z может быть задан через модуль Z и фазовый угол φ [34], через проекции R и X вектора на активную и мнимую оси [50], путем сравнения с другим вектором или комбинацией векторов [51].

Наиболее доступно измерение модулей импедансов: достаточно сравнить модули напряжений на измеряемом объекте и на каком-нибудь последовательно включенном эталоне. Если измерить модули импедансов ячейки Z, активного эталона R_9 и их суммы Z_{Σ} ($\dot{Z}_{\Sigma} = \dot{Z} + \dot{R}$), то легко рассчитать [34] составляющие импеданса по формулам

$$R = \frac{Z_{\Sigma}^2 - Z^2 - R_{\vartheta}^2}{2R_{\vartheta}},$$
 (59)

$$X = \sqrt{Z^2 - R^2} \,. \tag{60}$$

Такой способ измерения называется методом трех вольтметров [50]. Метод использует стандартную аппаратуру; измеримы любые величины *R* и *X* в широком диапазоне частот. Метод трех вольтметров позволяет получить данные для количественного анализа и особенно перспективен в случае сверхнизких частот. Другие измерения здесь или вообще невозможны, или связаны с большой ошибкой. Все три измерения выполняются одним вольтметром с одинаково большой погрешностью. Применимость метода до частот 0,001 ги установлена Тягайем и Колбасовым [51]. Метод успешно применялся при изучении систем с расплавами [52, 53].

Для увеличения точности здесь можно вместо измерения напряжения применять его компенсацию заданным на известном сопротивлении r падением напряжения. При компенсации модулей импеданса напряжение с сопротивления r подается в цепь сравнения, с ячейки и сопротивления R_9 — в измерительную цепь. Обе цепи содержат идентичные усилители и амплитудные детекторы. Напряжение на выходе детекторов записывается самописцем.

При малых фазовых углах для увеличения точности следует компенсировать напряжения на выходе детекторов [34, 54]. Измерения выполняются при $R_9=0$ и $R_9\neq 0$ при условии r=Z и $r=Z_{\Sigma}$. Отличие этих измерений от мостовых — отсутствие компенсации по фазовому углу.

120

Импедансный мост — наиболее точный из приборов. работающих по принципу сравнения двух импедансов. Методика измерений мостом общеизвестна. Теория импедансных мостов, их схемы, особенности работы подробно изучены [50, 55-591. Основной недостаток применяемых для электрохимических измерений мостов — невозможность раздельной компенсации по модулю и фазовому углу. Одновременное поочередное уравновешивание обоих параметров существенно увеличивает время измерения на мосте по сравнению с другими методами. Другой недостаток — сравнительно узкий диапазон измеряемых величин R и X — иногда удается устранить выбором конструкции электродов. Кроме того работа моста значительно ухудшается при частотах, меньших 200-500 ги. При некоторых исследованиях (адсорбция, ячейки с большими R_Ω) необходимы измерения в низкочастотной области. В последнее время удалось разработать схемы мостов, работоспособные при частотах до 20 ги [60] и даже до 1 ги [61]. Перспективны низкочастотные мосты и в переменнотоковой полярографии, например, для уравновешивания фаз измерительного и опорного каналов [62].

Затраты времени на измерения значительно уменьшаются при применении автоматических импедансных мостов. Но они работают обычно на фиксированной частоте 1 кгц вблизи $\varphi = 90^{\circ}$ при амплитуде 1 в. В этом плане перспективны исследования по разработке мостов с автоматическим измерением одновременно на нескольких частотах при малой амплитуде напряжения на измеряемом объекте [63].

Очень прост и достаточно точен осциллографический метод измерения. Ячейка соединена последовательно с R_9 , C_9 — эталоном, в котором регулируется R_9 . Эталон включается на одну пару пластин осциллографа, ячейка на другую. Когда уравновешены с помощью R_9 фазовые углы импедансов ячейки и эталона, эллипс на экране осциллографа переходит в прямую. При этом верны формулы

$$R = UR_{\mathfrak{d}}/U_{\mathfrak{d}},\tag{61}$$

 $C = U_{\rm p} C_{\rm p} / U \tag{62}$

 $(U_{\vartheta}, U$ — отклонения луча по вертикали и горизонтали). В зависимости от соотношения R и C применяют последовательное или параллельное соединение R_{ϑ} и C_{ϑ} . Преимущества метода — его доступность, быстрота измерения (уравновешивается только сдвиг фаз), широкий частотный диапазон измерения. При использовании современных высокочувствительных осциллографов возможны [64] измерения при очень малых φ . Впервые метод был применен Рэндлсом [65]. Пригодность метода в широком диапазоне частот (5 $eu \div 32 \kappa eu$) показана Бритцем и Бауэром [66].

Наиболее точный способ измерения, основанный на компенсации вектора \dot{U} эталонным \dot{U}_{ϑ} , реализуется потенциометрами переменного тока. Вектор \dot{U}_{ϑ} получается с помощью прецизионного фазовращателя. Качество последнего в основном определяет погрешность измерений. Момент компенсаций фиксируется гальванометром, а значения составляющих напряжения считываются с показаний декад потенциометра. Потенциометр особенно полезен при измерении систем с малым φ . Однако заводские приборы непригодны для электрохимических измерений из-за низкой чувствительности (0,5 в) и ограниченного диапазона частот.

Метод фазочувствительного детектирования позволяет получить зависимости $R(\varphi, \omega)$ и $X(\varphi, \omega)$ в аналоговой или дискретной форме. Фазочувствительное детектирование реализуется умножающими или суммирующими цепями. Для рассматриваемых измерений пригодны только электронные цепи.

Умножитель можно представить в виде электрической цепи, проводимость которой $\chi(t)$ изменяется во времени по заданному закону независимо от напряжения на ячейке.

Для

$$u(t) = U_{\rm M} \sin(\omega t + \Phi), \qquad (63)$$

$$\chi(t) = G_{\rm M} \sin \omega_{\rm c} t \tag{64}$$

ток в цепи умножителя при

$$\omega_{c}$$
 (65)

равен

$$i(t) = ku(t)\chi(t) = k \frac{U_{\rm M}G_{\rm M}}{2} \cos \Phi - k \frac{U_{\rm M}G_{\rm M}}{2} \cos (2\omega_{\rm c}t + \Phi)), \quad (66)$$

где $U_{\rm M}$, $G_{\rm M}$ — амплитудные значения напряжения и проводимости. В формуле (66) величина

(I) ===

$$I_{-}=k\frac{U_{\rm M}G_{\rm M}}{2}\cos\Phi\tag{67}$$

есть постоянная составляющая.

Если вектор проводимости повернуть на 90°, то получим

$$i(t) = k \frac{U_{\mathrm{M}}G_{\mathrm{M}}}{2} \sin \Phi - k \frac{U_{\mathrm{M}}G_{\mathrm{M}}}{2} \sin (2\omega_{\mathrm{c}}t + \Phi), \qquad (68)$$

где постоянная составляющая

$$I^{\underline{p}} = k \frac{U_{\mathrm{M}} G_{\mathrm{M}}}{2} \sin \Phi.$$
 (69)

Как видно из (67) и (69), постоянная составляющая тока на выходе фазочувствительного детектора при условии (65) и

$$G_{\rm M} = {\rm const}$$
 (70)

122

пропорциональна активной (67) или реактивной (69) составляющей напряжения на ячейке. Блок-схема детектора содержит два канала: опорный и измерительный. Условие (65) означает. что результаты по (67) и (69) получаются лишь при равенстве частот опорного и измеряемого напряжений. Таким образом, выпрямляется только напряжение, изменяющееся синхронно с опорным (синхронное детектирование). Это свойство обеспечивает высокую частотную избирательность метода синхронного детектирования. В соответствии с (70) во время измерения необходимо строго поддерживать постоянство амплитуды опорного напряжения. Это основной источник погрешности при синхронном детектировании. Согласно блок-схеме фазочувствительного детектора, опорное напряжение проходит через усилитель, фазовращатель (0° для R и 90° для C) и управляет работой умножителя; часть опорного напряжения подается на ячейку. Падение напряжения на ячейке усиливается и тоже поступает на умножитель. Ток после выпрямителя проходит через фильтр для удаления переменной слагаемой удвоенной частоты. усиливается и измеряется или регистрируется. При наложении на электрод поляризующего импульса импеданс его изменяется по какому-то закону, изменяя так же синусоидальное напряжение на ячейке, т. е. последнее становится амплитудно-модулированным. При измерении с поляризацией находят огибающую модулированного синусоидального колебания. Независимо от схемы, реализующей способ электронного умножения [67], на выходе прибора получают величины согласно (67) и (69). Приборы работают в широком частотном диапазоне, обладают хорошими динамическими характеристиками, высокой частотной избирательностью. Последнее качество особенно важно для электрохимических измерений, так как электрохимические системы в общем случае нелинейны. Отклик ячейки обогащен высшими гармониками. Нелинейные искажения сигнада возможны и в измерительной цепи. В этом случае синхронный детектор является выпрямителем лишь первой (основной) гармоники несинусоидального напряжения u(t), синхронной по частоте синусоидальному вектору $\chi(t)$.

Избирательные фазочувствительные детекторы бывают двух типов (по виду изменения $\chi(t)$) — гармонические и релейные. Оба типа применяются в электрохимических установках. Выше рассмотрена работа и приведено функциональное уравнение (64) гармонического детектора. Релейный детектор ($\chi(t)$ изменяется скачком) отличается плохой частотной избирательностью, но у него проще устройство и выше быстродействие.

Функцию пассивной суммирующей цепи выполняет обычный однополупериодный диодный выпрямитель, работой которого управляет опорное напряжение. Ток на выходе его в зависимости от фазы опорного напряжения пропорционален [50] активной или реактивной составляющей напряжения на ячейке.

При электрохимических измерениях использовались также суммирующие цепи из термосопротивлений (фазочувствительный вольтметр В5-1). Здесь термосопротивления включены так, что через одно из них протекает разность, через другое — сумма токов опорного и измеряемого. Милливольтметр, измеряющий разность термо- э. д. с., проградуирован в единицах составляющей напряжения на ячейке. Прибор имеет два стрелочных указателя и фазовращатель для одновременного измерения активной и реактивной составляющих. Ячейка включается в измерительный канал, последовательное с ней активное сопротивление — в опорный канал. Точность измерений и частотный диапазон прибора В5-1 достаточные для электрохимических измерений. Прибор также указывает знак составляющей. Недостаток прибора — большая инерционность и чувствительность к перегрузкам.

Основное достоинство фазочувствительных выпрямителей это возможность использования их для автоматической записи импеданса во времени или с поляризацией. В этом плане обсуждались [68, 69] условия функционирования схем фазочувствительного выпрямления и использования их в экспериментальных установках для ав-

томатической регистрации.

Фазочувствительные вольтметры использовались для измерений при одном потенциале [5, 70] или с разверткой [71].

Фазочувствительный детектор был использован для импедансных измерений многими авторами [72-79]. Блок-схема установки [79], максимально использующей узлы стандартных приборов, приведена на рис. 6.

На четырехэлектродную ячейку 1 от генератора 2 через задающую и разделительную цепи 3 и усилитель 4 поступает линейно изменяющийся поляризующий ток. Переменный ток подается с генератора 5 на последовательно включенную ячейку и активное сопротивление 6 и одновременно на фазовращатель 7. Напряжение на ячейке после усиления 8



Рис. 6. Блок-схема автоматической регистрации изменения составляющих импеданса с потенциалом: 1-ячейка, 2-генератор импульсов, 3-1-ячеика, 2-генератор импульсов, 3-разделительная цепь, 4, 8, 10, 13, 15-усилители, 5-генератор, 6-сопротив-ление, 7-фазовращатель, 9-детектор, 11-фазоинвертор, 12-фильтр, 14-самописец

поступает на фазочувствительный детектор 9. Работой детектора управляет опорное напряжение через усилитель 10 и фазоинвертор 11. Выделенная фильтром 12 постоянная составляющая выходного тока детектора усиливается 13 и подается на самописец 14. На вторую координату его через усилитель 15 поступает потенциал. При съемке поляризационной кривой вместо 13 к 14 подключается усилитель 4. Установка позволяет за 1 мин записать зависимости R, φ : C, φ ($\omega/2\pi = 20 - 30 \ \kappa z \mu$) и i, φ . Установка проста и надежна в работе, так как использует стандартные заводские приборы или их блоки: НГПК-3(2), ПДС-021М (4, 15, 13); ГЗ-33 или ГЗ-18 (5), Р-517 (6), К2-3 (7), В5-1 (8, 10), К2-3 (9, 11) ПДС-021М (14). Фазовращатель не нужен, если в позиции 5 применить генератор Г4-43, вырабатывающий два напряжения со сдвигом П/2 в диапазоне частот 0,1—10 $\kappa z \mu$. Похожие принципы измерения используются во многих работах [72-79].

В установках для автоматической регистрации комплексной проводимости с линейной разверткой потенциала (полярографах переменного тока [80-90, 124]) также применяются фазочувствительные детекторы. Последние выполнялись электромеханическими электронными релейными или гармоническими. При низкой частоте (50 ги) и большой амплитуде сигнала (~50 мв) как релейный детектор надежно работает обычный вибропреобразователь. Во многих приборах [79, 84-86] в качестве детекторов используются управляемые выпрямители. Детекторы полярографов работоспособны обычно при одной частоте или в диапазоне низких частот. Наиболее распространены частоты 5, 20, 50 или 60÷1000 гц. К полярографическим данным, как правило, нельзя применять частотные методы анализа. При низких частотах (5 ги) возможны измерения только с очень медленной разверткой, так как в противном случае действие на ячейку поляризующего и измерительного напряжений идентично. Амплитуда переменного напряжения на полярографической ячейке обычно выше допустимой из условия линейности зависимости і, ф.

Стремлением повысить точность полярографических измерений объясняется применение неуравновешенного моста [90]. Разбаланс моста детектируется и регистрируется по обычной методике. Большинство полярографов имеют высокую частотную избирательность. Последняя обеспечивается синхронным детектированием. Селективные усилители дают худший результат из-за дрейфа по частоте и поэтому используются в основном для выделения второй гармоники. В низкочастотных приборах вместо инерционных фильтров после детектора включены интеграторы. Это оправдано, так как при низких частотах проще [67] интегрировать среднее значение выходного тока, а не измерять ток. Характеристики выпускаемых промышленностью приборов приведены в работе Салихджановой и Брыксина [91].

При кинетических исследованиях анализируются также данные о фазовом сдвиге Φ в ячейке. Из многих методов измерения Φ в электрических цепях [56, 92] для электрохимических измерений с автоматической регистрацией данных пригодны лишь методы непосредственной оценки. Наиболее избирательный из них — рассмотренный выше метод синхронного детектирования.

Из формул (67) и (69) следует, что при постоянстве $U_{\rm M}, G_{\rm M}$ выходной ток детектора определяется величиной фазового сдвига между опорным и измеряемым напряжениями. Если исключить нелинейность измерительной цепи, то Ф соответствует фазовому сдвигу ячейки. Для измерения Ф применяются фазочувствительные выпрямители. Выполнение постоянства U_м, G_м во время измерения обеспечивается включением в оба канала детектора усилителей-ограничителей. Амплитуды измеряемого и опорного напряжений ограничиваются ими на заданном уровне. Для обеспечения линейности соотношений (67) и (69) оба напряжения преобразуются в прямоугольные с сохранением фазы. Основными источниками погрешности являются: нестабильность параметров схемы в частном диапазоне. Непостоянство амплитуд U_м и G_м, неточность фазоинверсии. Максимальная точность измерений — при 90 и 270° С. Погрешность суммирующей цепи также зависит от величины фазового угла. Малые углы наиболее точно определяются из разности, большие — из суммы измеряемого и опорного напряжений. При искаженном измеряемом напряжении умножающая цепь реагирует только на фазу основной гармоники. Большинство фазометров работает по принципу ключевых цепей. Здесь фазовый сдвиг преобразуется в интервал времени. Фиксируется либо длительность совпадения, либо интервал времени между переходами через нуль измеряемого и опорного напряжений. Для точности оба напряжения преобразуются с сохранением фазового сдвига в прямоугольные импульсы. Последние управляют работой электронного ключа. Время замкнутого состояния ключа пропорционально фазовому сдвигу между измеряемым и опорным напряжениями и не зависит от частоты или амплитуды. Постоянный ток на выходе замкнутого ключа равен

 $I_{-} = \frac{\Phi}{360^{\circ}} I_{\mathrm{M}}.$

Дальнейшие усложнения этого способа измерения направлены на повышение точности.

Таким образом, выпрямляющие суммирующие, умножающие и ключевые цепи преобразуют фазовый угол электродного импеданса в удобный для измерения и регистрации постоянный ток.

В электрохимических исследованиях [93] применялась установка для измерения и регистрации Ф в зависимости от потенциала или частоты. Поляризация — гальванодинамическая с записью кривой не быстрее, чем за полминуты. Поляризующий импульс подается с генератора 1 (рис. 7) через разделительную цепочку 2 и усилитель постоянного тока 3 на ячейку 4. Сюда же поступает переменный ток от генератора 5 через безиндукционное сопротивление 6. Напряжение на ячейке после усилителя 7 подается в измерительный канал фазометра 8. Последний работает по принципу измерения времени между переходами напряжений через нуль. В опорный канал через фазодвигающую цепочку 9 поступает напряжение с генератора 5. Ток на выходе фазометра 8 после усиления 10 регистрируется самописцем 11. При записи зависимости Ф, ф на вторую координату самописца 11 через усилитель 12 поступает с ячейки



Рис. 7. Блок-схема автоматической регистрации изменения модуля и фазы импеданса с потенциалом и частотой:

1-генератор импульсов, 2-раздельная цепь, 3, 7, 10, 12, 13усилители, 4-ячейка, 5-генератор, 6-сопротивление, 8фазометр, 9-фазовращатель, 11, 16-самописец, 14-преобразователь, 15-амплитудный детектор

разность потенциалов, при записи зависимости Ф, ω через усилитель 13 — частота *w*, превращенная в постоянный ток преобразователем 14. В установке предусмотрена запись модуля импеданса во времени (усилитель-амплитудный детектор 15. самописец 16 и гальванодинамический вольтамперной кривой (усилители 3, 12, самописец 11). Установку [93] легко собрать и настроить, так как в ней используются стандартные приборы или блоки из них (см. рис. 7): НГПК-3 (1), Ф-359 (3, 10, 12, 13), ГЗ-33 или ГЗ-18 (5), Р517 (6), В5-1 (7, 15), Ф2-1 (8), B5-1 (9), H-359 (11), ЧЗ-7 (14), КСП-4 (16). В другой установке [94] двухканальная фазоизмерительная схема фиксирует моменты перехода через нуль квадратно-волновых переменных напряжений, сформированных из исследуемых. Применение операционных усилителей для плавного сдвига фаз в опорном канале и для суммирования токов на выходе триггеров, а также селективных усилителей после генератора и в обоих каналах обеспечивает высокую точность измерений в диапазоне частот и позволяет исследовать высшие гармоники тока ячейки. Фазовый угол записывается [94] автоматически в зависимости от потенциала, задаваемого операционным усилителем.

Для определения фазового угла и модуля проводимости при потенциостатической поляризации используется также принцип фазочувствительного детектирования [95]. Прибор [96] работает на частоте 180 гц при фиксированном поляризующем напряжении. Фазометр работает по ключевой схеме.

Задав поляризацию от полярографа постоянного тока, прибор можно применять для измерений с разверткой ф в узком низкочастотном диапазоне.

4. ИМПЕДАНС ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ В РАСПЛАВАХ

Ниже кратко излагаются результаты исследования электрохимических систем с расплавами в основном за последние 10 лет. Обсуждаются опытные данные только по фарадеевскому импедансу. Приведенные в цитированной литературе величины его элементов, а также вычисленные по ним кинетические параметры рассматриваемых электродных реакций помещены в табл. 1. Указываются использованные авторами методика измерений и способы расчета.

4.1. Жидкие металлические электроды

Среди жидких электродов лучше других изучен свинцовый [97—101]. Исследовались системы с расплавами PbCl₂, KCl—NaCl и PbCl₂, KCl—LiCl с поляризацией и без нее.

Бек и Лифшиц [97] измеряли составляющие электродного импеданса Х и R неуравновешенным мостом переменного тока с фазочувствительным вольтметром в качестве нуль-индикатора. Опытные данные анализировались графически в координатах X, $R - \omega^{-1/2}$ и 1/C - R. Сопротивление потерь r определялось экстраполяцией на $\omega \rightarrow \infty$ и вычиталось из R для получения фарадеевской составляющей. Емкость С_л не вычиталась из C_p. Предполагалось, что в условиях измерений (очень низкие частоты) ее вклад невелик. Установлено, что фарадеевский импеданс состоит из сопротивления перехода в и диффузионного импеданса Zw. Определены: из в-ток обмена; из Zw-коэффициент диффузии иона свинца D. Подтверждена экспоненциальная зависимость D от 1/T (Tтемпература) и найдена теплота активации диффузии Е_D. График $(\lg i_0 - 1/T)$ — также прямая линия, что позволило определить теплоту активации тока обмена E_{ia}. По зависимости в от постоянного тока і найден коэффициент переноса α. При этом выбиралась такая область поляризаций $\Delta \varphi$ (0-15 мв), форма графиков X, $R - \omega^{-1/2}$ остается неизменной. гле

Постоянная а диффузионного импеданса при равновесии и малых поляризациях ($\Delta \phi < 15$ мв) определялась из X, при больших поляризациях (∆ф≥100 мв) — по формуле, полученной для эквивалентной схемы из емкости Сд и диффузионного импеданса. Графически определялась толщина диффузионного слоя б на свинцовом электроде. Полученное значение является приближенным, так как предполагалась прямолинейная зависимость между 1/а и і, что противоречит теории. Полученные фарадеевские параметры [97] несколько отличаются от истинных по следующим причинам. При определении в не учитывался вклад емкости двойного слоя, а при определении а -- влияние Ө. Для уменьшения ошибки пишь подбирались благоприятные условия измерения (ω, Δφ), когда влиянием С_д или θ можно пренебречь, и для определений использовались измеренные величины. Площадь электрода изменялась во время поляризации. При высоких частотах, по-видимому, имела местодисперсия X и R из-за несимметрии пары электродов «капля лно».

Более надежные результаты для свинцового электрода получены Укше и Букун [89]. Здесь в эксперименте и при расчете приняты меры, исключающие возможность рассмотренных ошибок. Кроме того выяснены условия, при которых мениск свинца не экранируется капилляром, что не дает дополнительной «нефарадеевской» дисперсии X и R. Фарадеевские составляющие X_{Φ} , R_{Φ} находились исключением r и C_{π} из измеренных мостом Р 568 Х и R. Величины сопротивления электролита и емкости двойного слоя определялись экстраполяцией по графикам X—R и C_p—1/ ω R_p [39, 123]. Выполненный анализ [98] показал, что фарадеевский импеданс границы раздела свинецхлоридный расплав состоит из последовательного соединения θ . Z_w и импеданса адсорбции Z_a. Адсорбционный импеданс Z_a представляется здесь в виде параллельного соединения емкости C_a и сопротивления r_a , не зависящих от частоты. Уравнения такой эквивалентной схемы подтверждаются экспериментальными графиками для данных вблизи нулевой точки свинца. В связи с этим сделано предположение об адсорбции ионов Pb⁺ или PbCl_nⁿ⁻². Вдали от нулевой точки экспериментальные графики $C_{\rm p} - 1/\omega R_{\rm p}$ имеют вид прямых с наклоном 45°. Таким образом, при этих потенциалах величина Za уже неизмерима. Аналогичные результаты в области потенциалов от равновесного до-—0,8 в получены Делимарским [99].

Свинцовый электрод изучался также в расплаве хлоридов калия и лития при 450° С [100]. Методика исследования ничем не отличалась от описанной [97]. Полученные данные также согласуются по порядку величин. Авторы [97, 100] считают, что некоторое изменение состава растворителя, т. е. замена хлорида натрия хлоридом лития, не должно существенно влиять на кинетику электродного процесса. Действительно, экстраполяция величин i_0 на температуру 800° С дает близкие результаты. Теми же методами определены D и δ при 450° С.

Этими же авторами исследовался [101] фарадеевский импеданс висмута, цинка и кадмия в расплаве хлоридов калия и лития (450° С). Результаты приведены в табл. 1. Все замечания, сделанные по работе [97], справедливы для работ [100, 101], так как методики здесь идентичны.

В работе [102] по методике работы [98] изучены электроды из индия, галлия и сурьмы в расплаве хлоридов и лития (450° C). Для первых двух металлов определяется только диффузионный импеданс. В случае сурьмы появляются в и Са. При этом последняя величина имеет отрицательное значение (Ca= =-300 мкф/см²) и практически не зависит от потенциала. Причины возникновения отрицательной емкости не обсуждаются. Из-за малого вклада в и Са в фарадеевский импеданс определить их величины удалось лишь приближенно. Значение а в импедансе Варбурга изменяется с потенциалом антибатно емкости двойного слоя Сл. Возникновение фарадеевского импеданса у индия, галлия и сурьмы объясняется присутствием в электролите продуктов взаимодействия металлов с расплавом, т. е. их ионов. Последнее подтверждается предельными токами на вольтамперных кривых. Величина предельного тока зависит от природы металла.

4.2. Твердые металлические электроды

Большое число работ выполнено с платиновым электродом в хлоридных и нитратных расплавах [103—108].

Сделана попытка [103] определения фарадеевских параметров системы Pt/Pt^{II}, KCl—LiCl (400° C). Однако из-за неверной методики количественные результаты не были получены. Безукоризненное исследование этого электрода (450° C) выполнено Букун, Ткачевой и Укше [104]. Методика определения схемы замещения электродного импеданса одинакова для всех цитированных здесь работ этих авторов и подробно излагается в работе Укше [109]. Из полученных данных следует, что фарадеевский импеданс содержит лишь θ и Z_W . Этими величинами определяется течение единственной электродной реакции. Полученные результаты приведены в табл. 1. Коэффициент α определялся из зависимости θ от концентрации.

В работе [108] иллюстрируется применимость уравнения связи между двойнослойной и фарадеевской проводимостью к платиновому электроду в хлоридном расплаве.

Систематическое исследование серебряного электрода в хлоридных расплавах выполнено в [110]. Поведение электродного импеданса как с добавкой в расплав хлорида серебра, так и без добавки — идентично. Обменная реакция на серебряном электроде протекает по простой схеме и очень быстро, т. е. изТаблица 1

							·				Tab	nuta 1
Электрохимическая сис- тема	<i>T</i> , °C	с. 105, моль.с.м ³	lo, a/c.M ²	к _s , см/сек	α	Е ₁ . ккал /моль	ЕD, ккал/ моль	в, в	а, ом.см²/ /сек1/2	D, cm ² / /cek	ð-10ª, сж	Jlare- parypa
b/Pb ¹¹ , KCI—NaCl	800	2,0	$2, 3\pm 0, 3$	3,1. .10-4	$^{0,7\pm}_{\pm 0,05}$	7,2	11,1		•	$^{4,6+}_{\pm 0,3}$	$1,3\pm 10,15$	[97, 100]
bb/Pb ^{II} , KCl—NaCl	200	1,2.10-2						0,13	40,6			[88]
ob/Pb ^{II} , KCI—LiCl	450	2,7	$^{0,69\pm}_{\pm0,07}$	1,2. .10-3	$0,45\pm 10,03$	6,2	8,9			$0,93\pm 0,12$	$^{2,0\pm}_{\pm 0,15}$	[100 , 101]
3i/Bi ¹¹¹ , KCI—LiCl	450	1,2	$^{1,45\pm}_{\pm0,18}$	5,7. .10-3	$0,38\pm \pm 0,04$	5,4	7,6			$^{1,38\pm}_{\pm0,14}$	$^{0,92\pm}_{\pm0,08}$	[100, 101]
cd/cd ^{II} , KcI—LiCl	450	2,2	3,0土0,8	1,8. .10-3	$0,56\pm \pm 0,12$	l	6,6			$^{1,4\pm}_{\pm0,16}$	$^{1,4\pm}_{\pm,0,2}$	[100, 101]
zn/Zn ^{II} , KCI-LiCl	450	4,7	4,6 ±1,5	0,19	$^{0,1\pm}_{\pm 0,04}$		9,4			$^{1,07\pm}_{\pm0,1}$	$^{3,0+}_{\pm 0,2}$	[100, 101]
Pt/Pt ^{II} , KCI—LiCI	450		(45)*		0,35					$^{3,02\pm}_{\pm0,5}$		[104]
Pt/Pt ^{II} , KCI−LiCI	450	0,1÷9,0			0,065	0,28± ±0,01				-		[107]
ag/ag ¹ , KCI	820	4,06	·					15,6	9,36			[110 ¹
	<u> </u>							•	-		×	

_	•••						 				
Ag/Ag ^I ,KC1—NaCl	826	5,89					11,5	8,25			[110]
Ag/Ag ^I , KCl—LiCl	450	0,1-6,0		0,68	0,34+		 				[107]
Ag/Ag ¹ , KNO ₃	350	1,89	3,0	0,55	то ʻ о́Н		 0,018	5,8			[112]
Ag/Ag ^l , KNO3	350	0,92	2,2				 0,025	11,8			[112]
Ag/Ag ^I , KNO ₃ + +5,1·10 ⁻⁵ моль/см ³ КСI	350	0,81					 0,04	12,7		<u>,, </u>	[113]
Ag/Ag ¹ , KNO ₃ —NaNO ₃	250	2,1	0,49						· .		[26]
То же	350	2,1	1,35				 				[26]
Ag/Ag ^I , KCI—LiCI	450	3,2	3,13				 				[26]
Ni/Ni ^{II} , KCI—NaCI	700	0,7	2,1 (113)		0,23		0,02	5,7	1,4		[115]
Mo/Mo ^{III} , NaCI—KCI	703	ļ					0,07	43,6			[116]
Pt/Bi ^I , BiCl ₃	420	1,2	>6,0		<u></u>	ວ. 	 <0,01	~ 3,0	$^{1,2+}_{\pm 0,3}$	13土3	[119]

* В скобках даны значения тока обмена Io при co-1 моль/я

132

мерим только диффузионный импеданс. Все вольтамперные кривые с предельным током. В случае систем с хлоридами щелочных металлов возникновение диффузионного импеданса объясняется переходом серебра в расплав за счет растворения на электроде окисной пленки или окисления его примесями из расплава. Величины D и a для 820° С имеются в табл. 1. Там же есть значения k_s и α при 450° С, взятые из работы [107].

Менее надежные результаты получены для серебра в нитратных расплавах. В работе [111] данные завышены и плохо воспроизводились. В [112] исследование выполнено корректно, но плохо удаляемые из расплава примеси значительно затруднили интерпретацию результатов импедансных измерений. Для систем Ag/Ag^I, NaNO₃ и Ag/Ag^I, KNO₃—NaNO₃ фарадеевский импеданс состоит лишь из импеданса диффузии, для Ag/Ag^I, КNO₃ — к нему добавляется сопротивление θ. При малых концентрациях серебра частотная дисперсия Х и R не соответствовала этой эквивалентной схеме. По [112], отличие а от расчетного и криволинейность графика $\omega C_{\rm p} = R_{\rm p} - \omega^{1/2}$ связаны с влиянием органических примесей, содержащихся в исходных реактивах и частично оставшихся в расплаве, несмотря на предпринятые меры по очистке последнего. Небольшие добавки ионов хлора не изменяют [113] ни структуру эквивалентной схемы, ни величину θ и *а*. При этом образование комплексных ионов с нитратным расплавом исключено, так как не изменяется величина Z_w.

В работе [26] применялась ячейка с изменяемым сопротивлением электролита. Такой прием позволил исключить последнее, повысив тем самым точность определения скорости обмена на серебре в нитратном и хлоридном расплавах.

Система Ni/Ni^{II}, KCl—NaCl (700° C) исследована в [114, 115]. В [114] из-за окислов на поверхности никеля экспериментальные графики имели сложную форму и однозначный ответ о механизме не удалось получить. Если окислов нет, то зависимости X_{Φ} , $R_{\Phi} - \omega^{-11/2}$ уверенно указывают [115] на θ и Z_W для реакции Ni^{II}+2e=Ni (n=2 получено из потенциометрии). По величине D (вдвое меньше, чем у такого же по размеру иона свинца) высказано предположение о существовании в расплаве комплексных ионов никеля.

Фарадеевский импеданс системы Mo/KCl—NaCl (~ 700° C) состоит [116] из последовательного соединения θ , Z_W и C_a . Причем последняя величина имеет отрицательное значение. Физический смысл отрицательной емкости не обсуждается. Возникновение фарадеевского импеданса объясняется [116] коррозией молибдена в расплаве. Последнее необходимо принимать во внимание, так как молибден часто используют в качестве индифферентного индикаторного электрода. Образующиеся при коррозии ионы молибдена различной валентности участвуют в обменных реакциях друг с другом и с электродом (молибденом). В эксперименте это проявляется возникновением в электродном импедансе величин θ и Z_W и зависимостью от потенциала. Причем низшие формы молибдена могут адсорбироваться на электроде (— C_a). Для расплава KCl—NaCl в области изученных потенциалов найдено $1/C_a = 0$.

Анализом опытных графиков «котангенс фазового угла электродного импеданса — потенциал (или частота)» установлено [117], что восстановление молибдена в хлоридном расплаве (700° С) происходит с большой скоростью, одностадийно и контролируется не только диффузией, но и сопряженной химической реакцией. Последняя, по-видимому, обусловлена предшествующей разряду диссоциацией комплексного иона.

Вольфрам в расплавах щелочей (350° С) корродирует, и его импеданс определяется диффузией вольфрамсодержащих ионов [118]. Никель и платина в щелочах (350° С) покрыты плотным слоем окислов и их импеданс обусловлен диффузионными затруднениями реагирующих частиц в слое окислов [118].

Висмут растворяется в расплаве BiCl₃ (420° C) с образованием ионов Bi⁺. Импеданс электрода Pt/Bi^I, BiCl₃ — чисто диффузионный [119]. Из зависимостей lg 1/a— $\Delta \varphi$ и 1/a—i найдены соответственно n=2 и $\delta = (1,3\pm0,3)\cdot10^{-2}$ см. Непонятно однако отсутствие зависимости δ от *i*. Объяснение ее конвективной диффузией неубедительно. По-видимому, просто велика ошибка при определении δ .

4.3. Хлорный электрод

В [120—121] изучен хлорный электрод в расплавах хлоридов щелочных металлов. Рабочий электрод выполнялся из стеклоуглерода. Из анализа опытных данных при равновесном потенциале вытекает, что импеданс для всех систем сводится к концентрационному, обусловленному диффузией только растворенного в расплаве хлора. Электродная реакция (n=2) очень быстрая ($i_0>10$ а/см²) и, возможно, сопряжена с гетерогенной химической реакцией рекомбинации адсорбированных атомов хлора. Если существенно уменьшить диффузионный импеданс переводом электродной реакции на трехфазную границу, то при катодных потенциалах обнаруживается сопряженная химическая реакция [122]. Экспериментально это проявляется как резкое увеличение котангенса фазового угла электродного импеданса при низких частотах.

Как вытекает из изложенного выше, процессы в расплавах часто протекают по наиболее простой схеме: диффузия — перенос электрона. Для таких процессов обработка опытных данных и истолкование полученных результатов — наиболее убедительны. Несмотря на это имеются значительные расхождения в величинах кинетических параметров, полученных различными авторами (см. табл. 1). Кроме ошибок в применении некоторых измерительных и расчетных методик, это обусловлено трудностью постановки в электрохимии расплавов и плохой воспроизводимостью самого эксперимента. Последний по чистоте иногда не может быть поднят до уровня эксперимента в водных растворах из-за отсутствия химически инертных термостойких материалов для ячеек.

Помимо простых, здесь рассматривались процессы, которые не моделируются только элементами в и Zw (подключение адсорбционной или химической стадии). Для этих случаев имеется лишь полуколичественная информация.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. De La Rive A. «Compt. rend.», 1841, 12, 910
- 2. Укше Е. А. Синтез электрохимических цепей переменного тока. ВИНИТИ, № 10-70 Деп., 1970.
- 3. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. М., Изд-во МГУ, 1952.
- 4. Графов Б. М., Укше Е. А. Электрохимические цепи переменного тока. М., «Наука», 1973.
- 5. Городыский А. В., Панов Э. В. «Укр. хим. ж.», 1963, 29, 883.
- 6. Armstrong R. D., Edmonson K. «Electrochim. acta», 1973, 18, 937
- 7. De La Rive A. «Compt. rend.», 1843, 16, 772
- 8. Фрумкин А. Н., Мелик-Гайназян В. И. «Докл. АН СССР», 1951, 77, 585.
- 9. Гохштейн А. Я., Фрумкин А. Н. «Докл. АН СССР», 1960, 132,
- 10. Гохштейн А. Я., Фрумкин А. Н. «Докл. АН СССР», 1962, 144,
- 11. Долин Б. И., Эршлер Б. В. «Ж. физ. химии», 1940, 14, 886.
- 12. Эршлер Б. В. «Ж. физ. химии», 1948, 22, 683.
- 13. Укше Е. А., Букун Н. Г., Лейкис Д. И. «Ж. физ. химии», 1962, 36. 2322
- 14. Укше Е. А., Букун Н. Г., Лейкис Д. И. Тр. Всес. совещ. физ. химии распл. солей и шлаков. М., Металлургиздат, 1962, с. 236.
- 15. Графов Б. М., Пекар Э. В. «Электрохимия», 1970, 6, 1111.
- 16. Delahay P. «J. Phys. Chem.», 1966, 70, 2067.
- 17. Delahay P. «J. Phys. Chem.», 1966, 70, 2373.
- Delahay P., Susbielles G. «J. Phys. Chem.», 1966, 70, 3150.
 Будницкая Е. А., Лейкис Д. И., Севастьянов Э. С., Шурпач А. И. «Электрохимия», 1966, 2, 501.
- 20. Городыский А. В., Делимарский Ю. К., Панов Э. В., Омецинский Б. Ф., Потоцкая В. В. «Укр. хим. ж.», 1973, 39, 115.
- 21. Сотников А. И., Есин О. А., Топорищев Г. А. «Электрохимия», 1973, 9, 243.
- 22. Drossbach P., Schulz J. «Electrochim. acta», 1964, 9, 1391
- 23. Graham D. C. «J. Electrochem. Soc.», 1952, 99, 370C.
- 24. Делимарский Ю. К., Городыский А. В., Кихно В. С. «Теор. экспер. химия», 1968, 4, 554. 25. Городыский А. В. Сб. «Физической химии и электрохимии рас-
- плавленных солей и шлаков». Киев, «Наукова думка», 1969, с. 42.
- 26. Делимарский Ю. К., Панов Э. В., Городыский А. В. «Укр. хим. ж.», 1965, 31, 782.
- 27. Омецинский Б. Ф. Автореф. дисс. канд. хим. н., Киев, 1972.

- 28. Holub K., Tessari G., Delahay P. «J. Phys. Chem.», 1967, 71, 2612.
- 29. Delahay P. «J. Electroanalyt. Chem.», 1968, 19, 61.
- 30. Сотников А. И., Есин О. А. «Укр. хим. ж.», 1973, 39, 1112.
- 31. Городыский А. В. «Теор. экспер. химия», 1967, № 5, 628—632.
- 32. Matsuda H., Ayabe J. «Z. Elektrochem.», 1955, 59, 494.
- 33. Гохштейн Я. Б. «Докл. АН СССР», 1959, 126, 598.
- 34. Городыский А. В., Панов Э. В. Сб. «Физ. химия и электрохимия распл. солей». Киев. «Наукова думка», 1965, с. 47.
- 35. Городыский А. В., Панов Э. В., Делимарский Ю. К. «Теор. экспер. химия», 1968, 4, 766.
- 36. Матханов Н. П. Основы анализа электрических цепей. Линейные цепи, М., «Высшая школа», 1972.
- 37. Chalin C., Picard E. «C. r. Acad. sci.», 1957, 245, 1419.
- 38. Euler I., Dehmelt K. «Z. Elektrochemie», 1957, 61, 1200
- 39. Sluyters I. H. «Rec. trav. chim.», 1960, 79, 1092.
- 40. Гнусин Н. П., Фомин А. Г. «Изв. СО АН СССР, сер. хим.», 1965. в. 1, № 3, 120.
- 41. Новосельский И. М. «Электрохимия», 1968, 4, 1077.
- 42. Егоров Л. Я., Новосельский И. М. «Электрохимия», 1969, 5, 274.
- 43. Фетистов Ю. И., Новосельский И. М. «Электрохимия», 1972, 8, 555.
- 44. Крапивный Н. Г., Пташник Г. А., Черненко В. И. «Электрохимия», 1973, 9, 77.
- 45. Лейкис Д. И. «Электрохимия», 1965, 1, 472.
- 46. Гнусин Н. П., Новицкий С. П. «Электрохимия», 1968, 4, 949.
- 47. Укше Е. А. «Электрохимия», 1968, 4, 1116.
- 48. Новосельский И. М., Гудина Н. Н., Фетистов Ю. М. «Электрохимия», 1972, 8, 565.
- 49. Городыский А. В., Панов Э. В., Потоцкая В. В. В сб. «Ионные расплавы», Киев, «Наукова думка», 1974, в. 2, с. 65.
- 50. Карандеев К. Б., Штамбергер Г. А. Обобщенная теория цепей переменного тока. Новосибирск, Изд. СО АН СССР, 1961.
- 51. Тягай В. А., Колбасов Г. Я. «Электрохимия», 1972, 8, 59.
- 52. Drossbach P. «Z. Elektrochem.», 1955, 59, 512.
- 53. Городыский А. В., Делимарский Ю. К., Панов Э. В. «Докл. АН СССР», 1962, 146, 129.
- 54. Городыский А. В., Панов Э. В. «Докл. АН УССР», 1962, 205.
- 55. Укше Е. А. Техника измерений электрохимического импеданса. ВИНИТИ, 1973, № 5718—73, Деп.
- 56. Термин Ф., Петтит Дж. «Измерительная техника в электронике. М., ИЛ, 1955, с. 70.
- 57. Будницкая Е. А., Лейкис Д. И., Севастьянов Э. С., Шурпач А. И. «Электрохимия», 1966, 2, 501.
- 58. Брыскин И. Е., Петрий О. А., Щигорев И. Т., Вейс В. И. «Электрохимия», 1969, 5, 482. 59. Рыбалка А. Е., Лейкис Д. И., Дамаскин Б. Б. «Электрохи-
- мия», 1973, 9, 82.
- 60. Тедорадзе Г. А. «Ж. физ. химии», 1964, 38, 334.
- 61. Соколов Ю. М., Тедорадзе Г. А., Аракелян Р. А. «Электрохимия», 1973, 9, 554.
- 62. Tanaka N. Progress in polarography. V. II. 1962, p. 523.
- 63. Гриневич Ф. Б., Новик И. А., Шеремет Л. П. Тезисы докладов Респ. конф. по научн. прибор. Киев, «Наукова думка», 1973.
- 64. Городыский А. В., Панов Э. В. «Укр. хим. ж.», 1964, 30, 1060.
- 65. Randles I. E. B. «Disc. Faraday Soc.», 1947, 1, 11.
- 66. Britz D., Bauer H. H. «J. Sci. Instr.», 1967, 44, 843.
- 67. Дехтяренко П. И. Синхронное детектирование в измерительной технике и автоматике. Киев, «Техника», 1965.

- 68. Городыский А. В., Панов Э. В., Тараненко В. И. Тр. I Укр. респ. конф. электрохим. Киев, «Наукова думка», 1973, ч. II., с. 57.
- 69. Городыский А. В., Панов Э. В., Омецинский Б. Ф. Тр. I Укр. респ. конф. электрохим. Киев, «Наукова думка», 1973, ч. I. с. 4.
- 70. Sluyters I. H., Oomen I. I. «Rec. Trav. Chim.», 1960, 79, 1101.
- 71. Нечаев Е. А., Бек Р. Ю., Кудрявцев Н. Т. «Электрохимия», 1965, 1, 1325.
- 72. Schön J., Mehl W., Gerischer H. «Z. Elektrochem.», 1955, 59, 144.
- 73. Cobrecht H., Schaldach M., Hein F. «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1965, 69, 338.
- 74. Фетисов Ю. И., Новосельский И. М. Авт. свид. № 294109.
- 75. Новицкий С. П., Шкаруба А. М., Бек Р. Ю. Устройства и элементы систем автоматизированного научного эксперимента. Новосибирск, «Наука», 1970, с. 466.
- бирск, «Наука», 1970, с. 466. 76. Новицкий С. П., Буренков И. И., Кензин В. И. «Изв. СО АН СССР, сер. хим.», 1972, в. 1, № 2, 31.
- 77. Грилихес М. С., Соколов М. А., Андреев А. Д. «Электрохимия», 1973, 9, 1613.
- 78. Демьяновский О. Б., Мансуров Г. Н., Петрий О. А. «Электрохимия», 1973, 9, 1718.
- 79. Городыский А. В., Панов Э. В., Тараненко В. И. «Укр. хим. ж.», 1973, 39, 863.
- 80. Цфасман С. Б., Брыскин И. Е. «Заводск. лаборатория», 1960, 26, 1064.
- 81. Цфасман С. Б. Электронные полярографы. М., «Металлургиздат», 1960.
- .82. Горелкинский Ю. В., Гринман И. Г., Козлов Г. С. «Заводск. лаборатория», 1960, 26, 1141.
- 83. Hayes I. W., Bauer H. H. «J. Electroanalyt. Chem.», 1962, 3, 336.
- 84. Kowalsky Z., Srednicky J. «J. Electroanalyt. Chem.», 1964, 8, 399.
- 85. Hayes J. W., Reilley C. N. «Analyt. Chem.», 1965, 37, 1322.
- 86. Smith D. E. Electroanalyt. Chem. Vol. 1. Ed. Bard. New York, Marcel Dekker, Inc., 1966, p. 1.
- . 87. Valeriote E. M. L., Barradas R. G. «J. Electroanalyt. Chem.», 1966, 12, 67.
- 88. Retajczyk T. F., Roe D. K. «J. Electroanalyt. Chem.», 1968, 16, 21.
- 89. De Levie R., Husovsky A. A. «J. Electroanalyt. Chem.», 1969, 20, 181.
- 90. Tamamuschi R., Matsuda K. «J. Electroanalyt. Chem.», 1969, 21, 123.
- 91. Салихджанова Р. М., Брыскин И. Е. «Заводск. лаборатория», 1972, 38, 26.
- 92. Вишенчюк И. М., Котюк А. Ф., Мизюк Л. Я. Электромеханические и электронные фазометры. М.-Л., Госэнергоиздат, 1962.
- 93. Городыский А. В., Панов Э. В., Омецинский Б. Ф. «Укр. хим. ж.», 1972, 38, 380.
- 94. Smith D. E. «Anal. Chem.», 1963, 35, 1811.
- 95. Nemec L. «J. Electroanalyt. Chem.», 1968, 18, 467.
- 96. Зарецкий Л. С. Импульсный полярографический концентратомер. М., «Энергия», 1970.
- 97. Бек Р. Ю., Лифшиц А. С. «Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим.», 1967, в. 6, № 14, 70.
- 98. Укше Е. А., Букун Н. Г., Ткачева Н. С. «Электрохимия», 1970, 6, 787.
- 99. Делимарский Ю. К., Панов Э. В., Тараненко В. И., Городыский А. В. Сб. «Физ. хим. и электрохимии расплавленных солей и твердых электролитов». Свердловск, Изд. УНЦ АН СССР, 1973, ч. II, 21.
- 100. Бек Р. Ю., Лифшиц А. С. «Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим.», 1970, в. 3, № 7, 53.

- 101. Бек Р. Ю., Лифшиц А. С., Там же, 58.
- 102. Алексеева Р. А., Букун Н. Г., Кузнецов В. А., Укше Е. А., «Электрохимия», 1971, 7, 1357.
- 103. Hills G., Johnson K. E. «J. Electrochem. Soc.», 1961, 108, 1013.
- 104. Букун Н. Г., Ткачева Н. С., Укше Е. А. «Электрохимия», 1968, 4. 1231.
- 105. Укше Е. А., Букун Н. Г., Ткачева Н. С. «Электрохимия», 1969, 12, 1421.
- 106. Hills G. J., Power P. D. «Trans. Farad. Soc.», 1969, 65, 3042.
- 107. Hill D. L., Hisich S., Fung K. W., Lee H. L. «J. Electroan. Chem.», 1972, 38, 57.
- 108. Делимарский Ю. К., Городыский А. В., Панов Э. В., Тараненко В. И. «Укр. хим. ж.», 1974, 40, 339.
- 109. Укше Е. А. «Электрохимия», 1968, 4, 1116.
- 110. Букун Н. Г., Укше Е. А., Ткачева Н. С. «Электрохимия», 1968, 4, 1409.
- 111. Hills G., Hill D., Goung L., Bockris I. O'M. «J. Electroanal. Chem.», 1960, 1, 79.
- 112. Леонова Л. С., Укше Е. А., Евтушенко В. В. «Электрохимия», 1972, 8, 1596.
- 113. Леонова Л. С., Укше Е. А. «Электрохимия», 1973, 10, 1550.
- 114. Делимарский Ю. К., Шаповал В. И., Городыский А. В. «Укр. хим. ж.», 1964, 30, 677.
- 115. Ткачева Н. С., Букун Н. Г., Укше Е. А. «Электрохимия», 1971, 7, 725.
- 116. Букун Н. Г., Ткачева Н. С., Укше Е. А. «Электрохимия», 1970, 6, 1215.
- 117. Городыский А. В., Омецинский Б. Ф., Панов Э. В. Труды I Укр. республ. конф. по электрохим. Киев, «Наукова думка», ч. II, 1973, с. 11.
- 118. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г. «Укр. хим. ж.», 1968, 34, 1108.
- 119. Лаврова Т. А., Бек Р. Ю. «Электрохимия», 1969, 5, 60.
- 120. Леонова Л. С., Укше Е. А., Букун Н. Г. «Электрохимия», 1970, 6, 249.
- 121. Леонова Л. С., Укше Е. А. «Электрохимия», 1970, 6, 1923.
- 122. Городыский А. В., Родионов А. И., Панов Э. В., Омецинский Б. Ф. Сб. «Физ. хим. и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», Свердловск, Изд-во УНЦ АН СССР, ч. II, 1973, с. 117.
- 123. De-Levy R. «Electrochim. acta», 1965, 10, 395.
- 124. Nemec L. «Collection», 1962, 31, 1162.

УДК 541.135.6

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ И НУЛЕВЫЕ ТОЧКИ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

Е. А. Укше, Н. Г. Букун

В двойном электрическом слое (ДЭС), который возникает на границе металл—электролит, протекают все электрохимические процессы: перенос заряда, адсорбция, реакции обмена и коррозии и т. п. Поэтому кинетика и механизм электродных процессов зависят от свойств ДЭС, а изучение строения ДЭС составляет одну из кардинальных проблем современной теоретической электрохимии. Цель настоящей работы состоит в анализе экспериментальных и теоретических результатов изучения ДЭС в расплавленных солях.

Отличительной особенностью расплавленных солей по сравнению с растворами является отсутствие диэлектрического растворителя. В водных растворах, например, молекулы воды участвуют в образовании ДЭС наряду с ионами электролита [1, 2]. В ионных расплавах ДЭС построен только из заряженных частиц, концентрация которых достигает очень больших значений (обычно 20—60 г-ион/л). Это обстоятельство ведет к появлению ряда специфических закономерностей, присущих только ионным жидкостям.

1. ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЙ ЭФФЕКТ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Под электрокапиллярным эффектом понимается зависимость поверхностного натяжения границы металл—электролит (σ) от электродного потенциала (φ). Явление электрокапиллярности впервые было исследовано Липпманом [3]. Как основные положения термодинамической теории Липпмана, так и разработанный им прибор — капиллярный электрометр — до настоящего времени не претерпели принципиальных изменений [4—7]. Широкое применение электрокапиллярного метода для исследования границы ртути и амальгам с водными растворами электролитов в работах Фрумкина [8—10] и Грэма [11] позволило сформулировать основы современной теории ДЭС. Первой попыткой изучения электрокапиллярных явлений в расплавах солей была работа Лугина [12], который исследовал влияние потенциала на межфазное натяжение ртути в расплавах ZnCl₂ и KNO₃ и свинца в расплаве LiBr—KBr. В 1910 г. Хевеши и Лоренц [13] исследовали электрокапиллярный эффект в системах Pb/NaJ, NaCl; Pb/KJ, KCl; Sn/LiCl, KCl; Hg/LiNO₃, KNO₃ и др. Однако эти измерения носили скорее качественный характер.

Систематические количественные электрокапиллярные исследования в расплавленных солях были выполнены Карпачевым, Стромбергом и сотр. в 1936—49 гг. [14—22], а затем продолжены Кузнецовым и сотр. [23—40]. Эти измерения проводились с использованием в качестве электролита, главным образом, эвтектической смеси LiCl—KCl.

1.1. Заряд электродов и электрокапиллярный эффект

Зависимость поверхностного натяжения границы металл электролит от потенциала обусловлена наличием по обе стороны границы электрических зарядов. Наиболее проста эта зависимость для идеально-поляризуемого электрода, основное свойство которого состоит в невозможности переноса электрических зарядов через границу между металлической и ионной фазами. В этом случае граница электрод—электролит обладает свойствами совершенного электрического конденсатора. Одна из обкладок такого конденсатора (т. е. двойного слоя) расположена в металле и заряд ее составляется за счет притока или удаления электронов. Другая обкладка находится в электролите. Ее заряд физически связан с ионами. Таким образом, если Q электронный заряд металлической обкладки двойного слоя, то

$$Q = -\sum n_{\rm K} F \Gamma_{\rm K} + \sum n_{\rm a} F \Gamma_{\rm a}, \tag{1}$$

где Γ_{κ} , Γ_{a} — гиббсовы адсорбции катионов и анионов, входящих в состав ионной обкладки двойного слоя; а n_{κ} , n_{a} — их зарядности. Если бы мы захотели увеличить поверхность электрода на единицу (например, выдавливая каплю ртути из стеклянного капилляра в раствор), то, чтобы сохранить потенциал электрода неизменным, нам пришлось бы, с одной стороны, ввести в электролит некоторое количество катионов, анионов и незаряженных молекул, чтобы скомпенсировать уменьшение их концентрации в объеме вследствие адсорбции*, а с другой стороны, подвести к электроду через внешнюю цепь количество электричества, равное Q.

Межфазное натяжение идеально-поляризуемого электрода — непрерывная и однозначная функция потенциала. Эта функция

* Если металлическая фаза содержит несколько компонентов, то необходимо также скомпенсировать изменение их концентраций, обусловленное поверхностной активностью.
имеет максимум, соответствующий ситуации, при которой электронный заряд металла равен нулю (потенциал нулевого заряда, ПНЗ, φ_N) и описывается дифференциальным уравнением Липпмана:

 $(\partial \sigma / \partial \varphi)_{\mu} = -Q, \qquad (2)$

в котором частная производная берется при постоянстве химических потенциалов всех компонентов системы (индекс μ) и, разумеется, при постоянстве давления и температуры.

На практике не так уж много электродов могут рассматриваться как идеально-поляризуемые. Гораздо чаще приходится считаться с возможностью протекания на границе электрод электролит электрохимических реакций, сопровождаемых переносом заряда:

$$Ox + ne \neq Re.$$
 (3)

Если в системе присутствует электрохимически активное вещество, между окисленной (Ox) и восстановленной (Re) формами которого существует равновесие, то ток, проходящий через электрод, лишь частично тратится на заряжение конденсатора — другая часть тока расходуется на фарадеевскую реакцию (3). Моделью такого электрода является уже не совершенный конденсатор, а конденсатор с утечкой.

Теория заряда обратимых электродов была развита Фрумкиным, Петрием и Дамаскиным [41]. Чтобы увеличить поверхность обратимого электрода без изменения его потенциала, нет необходимости вводить в систему добавочные количества всех компонентов. Это обусловлено появлением новой связи между химическими потенциалами электрохимически активных компонентов, выражаемой уравнением Нернста

$$nFd\varphi = d\mu_{\rm Ox} - d\mu_{\rm Re}.$$
 (4)

Поэтому можно, например, ввести в раствор окисленную форму и подвести к металлу электрический заряд Q' так, чтобы электрический потенциал φ и химический потенциал μ_{Ox} оставались неизменными при увеличении поверхности электрода на единицу. Химический потенциал μ_{Re} автоматически установится за счет реакции (3). В этом случае заряд Q' будет удовлетворять соотношению

$$(\partial \sigma / \partial \varphi)_{\mu_{\text{OX}}} = -Q'. \tag{5}$$

Аналогичным образом можно при образовании новой поверхности поддерживать постоянными φ и μ_{Re} . Тогда постоянство μ_{0x} будет обеспечено за счет реакции (3), а заряд электрода будет определяться соотношением

$$(\partial \sigma / \partial \varphi)_{\mu_{\mathsf{Re}}} = -Q''. \tag{6}$$

Так как заряды Q' и Q'' различны, то рассматриваемая система характеризуется двумя электрокапиллярными уравнениями, двумя ПНЗ и т. п.

Заметим, что заряды Q' и Q'' уже нельзя приравнивать плотности электронного заряда (q_M) металлической обкладки ДЭС. Чтобы пояснить это, рассмотрим металлический электрод в растворе своих ионов, т. е. систему M/M^{n+} . Для такой системы μ_{Re} = const и, следовательно, она ведет себя как идеально-поляризуемый электрод в том отношении, что описывается только одним электрокапиллярным уравнением. При увеличении поверхности электрода на единицу без подвода электричества извне новая поверхность захватит из раствора некоторое количество ионов M^{n+} . Часть этих ионов адсорбируется в двойном слое (A), а часть соединится с электронами в металле

$M^{n+} + ne \rightarrow M$,

сообщая ему положительный заряд $q_{\rm M}$. Таким образом, общий заряд, выведенный из раствора, будет равен

$$Q'' = q_{\rm M} + nFA. \tag{7}$$

Если адсорбция в двойном слое пренебрежимо мала (A=0), то $Q''=q_M$, т. е. поведение рассматриваемого электрода в электрокапиллярных измерениях не отличается от идеально-поляризуемого (см. также [42]). К таким электродам относится, например, ртуть в водном растворе KCl. Реакция разряда-ионизации водорода в этом случае сильно заторможена, а участием в заряжении двойного слоя ионов Hg_2^{2+} можно пренебречь ввиду малости их концентрации.

1.2. Поляризуемость электродов в расплавленных солях

В ионных расплавах токи, протекающие через границу электрод—электролит, оказываются довольно существенными. Если ток поляризации ртутного электрода в водных растворах при снятии электрокапиллярных кривых имеет порядок $10^{-8} a/cm^2$ [41], то стационарные токи поляризации в расплавленных хлоридах даже при самой тщательной очистке солей достигают 10^{-4} — $10^{-3} a/cm^2$ [43—46]. Для объяснения больших токов Хевеши и Лоренц [13] предположили, что благодаря обменной реакции типа

$$Pb+2KCl \neq PbCl_2+2K(Pb)$$
 (8)

в приэлектродном слое свинцового электрода, находящегося в расплаве KCl, накапливаются ионы Pb²⁺, которые затем разряжаются при катодной поляризации. Если к расплаву KCl постепенно добавлять PbCl₂ в возрастающих количествах, то растет и ток поляризации. Однако, это не сказывается на электрокапиллярных кривых, которые удается получать вплоть до концентрации PbCl₂ порядка 0,01 мол. %. Позже Редди [47] нашел, что при экспозиции серебряного электрода в расплаве LiCl—KCl при 450°C на его поверхности образуется интерметаллид Li·Ag, идентифицируемый электронографически. Таким образом гипотеза Хевеши и Лоренца получила прямое подтверждение.

Возможность протекания обменных реакций при сравнительно положительных потенциалах обусловлена высокой энергией образования сплавов щелочных металлов. Величина деполяризации может быть определена из вольтамперных кривых или из измерений коэффициентов активности. Например, оценка деполяризации при выделении натрия на свинце при 850° С дает около 0,67 в [48]. Стационарный потенциал Pb/NaCl составляет ---1,6 в против хлорного электрода сравнения. Так как стационарный потенциал можно рассматривать как равновесный по натрию, то

$$\varphi_{\rm cr} = \varphi_0 + \Delta \varphi - (RT/F) \ln x_{\rm Na}, \tag{9}$$

где $\varphi_0 = -3.22 \ s$, $\Delta \varphi = 0.67 \ s$ [49] и значению $\varphi_{\rm cr} = -1.60 \ s$ отвечает «равновесная» концентрация натрия в свинце $x_{\rm Na} \approx 5.6 \cdot 10^{-5}$ ат. доли. Соответственно «равновесная» концентрация PbCl₂ в расплаве NaCl может быть вычислена с учетом значения формального стандартного потенциала —1.05 s по уравнению

$$\varphi_{\rm cr} = -1.05 + (RT/2F) \ln x_{\rm PbCl_2}$$
 (10

и равна $x_{PbCl_2} \simeq 1, 1 \cdot 10^{-5}$ мольной доли или $c_{PbCl_2} \simeq 2, 9 \cdot 10^{-7}$ моль/см³. Рассматривая стационарный катодный ток при поляризации свинцового электрода в расплаве NaCl как предельный ток разряда ионов свинца, можно оценить его величину по формуле:

$$i_d = 2F c_{\rm PbCl_2} D_{\rm Pb+} / \delta, \tag{11}$$

где $D_{Pb^{2+}} = 5,95 \cdot 10^{-5} \ cm^2/cek \ [50]; \delta \simeq 2 \cdot 10^{-3} \ cm \ [51].$ Оценка дает $i_d \simeq 1,7 \cdot 10^{-3} \ a/cm^2$ в хорошем согласии с опытом.

Наряду с выделением ионов исследуемого металла, которое не влияет на результаты электрокапиллярных измерений*, при катодной поляризации должен идти разряд ионов щелочного металла. Накопление щелочного металла в поверхностном слое электрода может явиться причиной ряда эффектов, искажающих электрокапиллярную кривую. Прежде всего это взаимодействие щелочного металла со стеклянными стенками капилляра, ведущее к изменению условий смачивания и к потере подвижности мениска [13]. Далее, если концентрация щелочного

металла становится значительной, следует считаться с тем, что результаты измерений относятся уже не к чистому металлу, а к сплаву. Этот эффект еще усиливается вследствие поверхностной активности щелочных металлов, проявляющейся, в частности, в понижении поверхностного натяжения [52, 53], уменьшении работы выхода электрона [54, 55] и смещении ПНЗ [56, 57]. Эти эффекты зависят как от природы исследуемого электрода, так и от природы щелочного металла. Поверхностная активность щелочных металлов возрастает от натрия к цезию. Так, при содержании натрия 0,0068 ат. % работа выхода из ртути уменьшается на 0,63 в [58], а поверхностное натяжение ртути снижается с 463 до 447 дин/см при 22° С [53]. В то же время добавление к ртути только 5.10-5 ат. % цезия снижает работу выхода на 1,5 эв [58] и поверхностное натяжение на 51 дин/см [53]. Влияние примеси натрия на свойства свинца иллюстрируется данными табл. 1.

Таблица 1 .

Влияние натрия на поверхностное натяжение (σ) и работу выхода (W_e) свинца при 330°C

<i>х_{Na}</i> , ат. %	σ, дин/см [52]	W _e , эв [54]	<i>х_{Na}, ат. %</i>	σ , дин/см [52]	W _e , эв [54]
0,0 0,04 0,07	451	4,00 3,67 3,60	0,18 0,48 0,96	448 442	3,56 3,50 3,46

Таким образом, разряд ионов щелочных металлов неизбежно должен влиять на ход электрокапиллярных кривых. При больших катодных потенциалах это может повести к появлению второго максимума, аналогично наблюдавшемуся Фрумкиным и Поляновской [59] при исследовании амальгам таллия в водных растворах.

1.3. Методика электрокапиллярных измерений в расплавленных солях

Для получения электрокапиллярных кривых в расплавах солей использовался почти исключительно метод капиллярного электрометра. На рис. 1 показаны конструкции электрометров, применявшихся разными авторами. Электрометр Хевеши и Лоренца [13] (рис. 1,*a*) представлял собой U-образную трубку, одно из колен которой заканчивалось капилляром. В трубке находился жидкий металл и она погружалась в пробирку с расплавленной солью. Вспомогательным электродом и одновременно электродом сравнения служил графитовый стержень. Токи поляризации в расплавах хлоридов достигали 2—6 ма/см². В электрометрах Карпачева и Стромберга (рис. 1,*в*) мениск ме-

10-4914

^{*} Если поверхиостная активность этих ионов в электролите велика, то следует считаться с влиянием их адсорбции на электрокапиллярную кривую и положение Фмакс.

талла в капилляре удерживался на постоянном уровне путем регулирования давления инертного газа [14], что позволяло исключить ошибку, связанную с непостоянством радиуса капилляра. Вспомогательным электродом служила лужа жидкого



Рис. 1. Устройство капиллярных электрометров: a — [13]; б — [60]; з — [15]; с — [25]: 1-токоподвод, 2-капилляр с исследуемым электродом, 3вспомогательный электрод, 4-электрод сравнения

свинца. Токи поляризации вблизи максимума электрокапиллярной кривой достигали 7—35 ма/см². Природа этих токов не обсуждалась, учитывалась лишь поправка на омические потери напряжения в капилляре. Отмечалось разъедание стенок капилляра вблизи границы металл—соль ([14—16], а также [13]), но предполагалось, что оно не сказывается на результатах измерений.

В работах Кузнецова и сотр. [23—40] использовался электрометр аналогичного типа, но в некоторых измерениях электродом сравнения служила не лужа свинца, а полуэлемент Pb/2,5 мол.% PbCl₂ (рис. 1,*e*). Разность потенциалов такого электрода и «лужи» свинца при 450—750° С сохранялась постоянной и равной ~0,18 в в расплаве KC1—LiC1. Токи поляризации вблизи потенциала максимума достигали 5—20 ма/см². В работе [60] использовался графитовый вспомогательный электрод и электрод сравнения Pb/2,5 мол.% PbX₂. Токи поляризации в расплавах NaC1, NaBr, KC1 и KBr составляли 1—2 ма/см². При длительной катодной поляризации отмечалась потеря подвижности мениска. Конструкция электрометра показана на рис. 1,6.

Применение капиллярных электрометров основано на зависимости между поверхностным натяжением и поднятием столба жидкости в узком капилляре [4—7, 61—63]:

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{(\rho_1 - \rho_2)gr}, \qquad (12)$$

где r — радиус кривизны мениска, практически равный радиусу капилляра; ρ_1 и ρ_2 — плотности металла и электролита; g — ускорение силы тяжести; θ — угол смачивания внутри металла. При увеличении размеров капилляра в формулу (12) вводится поправка, учитывающая различие радиуса кривизны мениска и радиуса капилляра.

Особенностью капиллярного электрометра является то, что он дает правильные результаты лишь при условии хорошего смачивания электролитом металла и стенок капилляра. При работе с ртутью, например, между ртутью и стеклом, как правило, существует тонкий слой раствора, так что при всех потенциалах $\theta = 180^\circ$, т. е. $\cos \theta = 1$. Если это условие не выполняется, электрокапиллярная кривая искажается [63, 64]. Например, при электрокапиллярных измерениях в разбавленных водных растворах отличие краевого угла от 180° и его зависимость от потенциала приводят к понижению положительной ветви электрокапиллярной кривой и смещению потенциала максимума [65—67].

При измерениях с расплавленными солями вопрос о величине краевого угла не исследовался. Известно, что смачивание окислов и стекол расплавленными солями и металлами меняется в зависимости от состава солевой и металлической фаз, наличия примесей, температуры и т. п. [61, 68]. В частности, смачивание кварца расплавами солей улучшается в присутствии О²⁻ [69]. Угол смачивания кварца оловом близок к 130°, но уменьшается в присутствии расплава КСІ [70, 71]. Такие металлы, как индий и галлий, хорошо смачивают кварц и стекло в расплавах хлоридов, причем угол смачивания заметно зависит от потенциала. Наконец, сильное влияние на угол смачивания может оказать накопление щелочного металла в поверхностном слое мениска. Указанные обстоятельства вносят неопределенность в результаты измерений, осуществленных с помощью капиллярного электрометра. Более надежные результаты могли бы быть получены с помощью метода максимального давления в капле [65-67] или метода лежащей капли [72]. К сожалению эти методы почти не применялись для электрокапиллярных измерений в солевых расплавах (см., однако, [73]).

1.4. Результаты электрокапиллярных измерений

Большая часть электрокапиллярных кривых была получена в расплаве LiCl—KCl эвтектического состава [14—40]. Как и в случае водных растворов, эти кривые имеют форму, близкую к параболической (рис. 2, 3). Величина межфазного натяжения в максимуме электрокапиллярной кривой ($\sigma_{\text{макс}}$), как правило, оказывается несколько ниже поверхностного натяжения того же металла в вакууме ($\sigma_{\text{вак}}$) (табл. 2).



Рис. 2. Электрокапиллярные кривые сплавов T1-Ві в LiC1-КСІ при 450°С [33] и содержании Ві, ат. %: 1-0; 2-8,1; 3-42,4; 4-75,5; 5-100; электрод сравнения-«лужа» Рь

Рис. З. Электрокапиллярные кривые Pb в расплаве LiCl-KCl [36, 37] при температурах °С: 1-400; 2-500; 3-600; 4-700; электрод сравнения-Рb/2,5 мол.⁰/о PbCl₂

3.11

Таблица 2

Металл	Cđ	In	Sn		Bi	•••
σ _{вак} , дин/см	599	539	530	452	378	•
σ _{макс} , дин/см	577	529	517	434	354	
Δσ, дин/см	22	20	13	18	26	

Сопоставление с. ... и с. при 450°С [23-49]

По известному уравнению Дюпре [5] работа адгезии двух жидкостей равна

 $W_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}$. (13)

Так как поверхностное натяжение эквимолярного расплава LiCl—KCl при 450° C равно $\sigma_1 = 125 \ \partial u n/c M$, а $\Delta \sigma = \sigma_2 - \sigma_{12}$ составляет в среднем 20 дин/см, то работа адгезии большинства металлов к хлоридному расплаву $W_{12} = 145 \pm 6 \ \partial u \mu / c M$. Аналогичная величина для ртути на границе с водой составляет $W_{12} =$ =72+480-421=131 дин/см*. Таким образом, взаимодействие незаряженных металлических поверхностей с расплавом соли и с водой достаточно близко, на что указал Фрумкин. Из этого

* Значение од взято из работы [74]. Заметим, что для «гидрофильного» галлия $W_{12} = 72 + 735 - 650 = 177 \ \partial u H/CM$.

правила. однако, есть исключение — для теллура $\Delta \sigma \simeq$ $\simeq -20 \ \partial u \mu/cm$ и $W_{12} \simeq 105 \ \partial u \mu/cm$, что свидетельствует об относительной лиофобности теллура.

Величины ф_{макс} (с учетом сказанного в предыдущем разделе) могут быть отождествлены с ПНЗ соответствующих металлов. Результаты измерений, полученные в работах [13-40], собраны в табл. 3-5.

Таблица З

Значения Ф_{макс} в расплаве LiCl-KCl по Карпачеву и Стромбергу (электрод сравнения свинцовая «лужа»)

M ·	<i>t</i> , °C	^ф макс, в	м	<i>t</i> , °C	Ф _{макс} , в	м	<i>t</i> , °C	Ф _{макс} , в
Hg Sn Bi Ga	420 450 450 450	$\begin{array}{c}0,10 \ [17-21] \\ -0,19 \ [20, 22] \\ -0,29 \ [22] \\ +0,40 \ [19] \end{array}$	Pb » Zn Cd Tl	450 1050 450 450 420	$\begin{array}{c} -0,47 \ [17-19] \\ -0,38 \ [19] \\ -0,49 \ [20] \\ -0,58 \ [20] \\ -0,65 \ [17-19] \end{array}$	Te Sb » Al Ag	550 750 1050 750 1050	+0,60 [19] +0,10 [19] +0,20 [19] -0,30 [19] -0,30 [19]

Таблица 4

Значения Фмакс в расплаве LiCl-KCl при 450°С по данным Кузнецова и сотр. (электрод сравнения свинцовая «лужа»)

м	Ф _{макс} , в	м	Ф _{макс} , в	м	Ф _{Макс} , в
Te ¹ Sb ² Bi	$\begin{array}{cccc} +0,60 & [24,27,32] \\ 0,0 & [34] \\ -0,18 & [39] \\ -0,20 & [25,33] \end{array}$	Sn Au ³ Ag ⁴ Ga ⁵ Pb ⁵	$\begin{array}{cccc} -0,20 & [23] \\ -0,28 & [26] \\ -0,30 & [32] \\ -0,34 & [36] \\ -0,50 & [36] \end{array}$	In Cd » Tl Zn	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

1 475° C;

чо ценка из данных для сплава Sb—Tl;
зо ценка из данных для сплава Au—Tl;
оценка из данных для сплава Ag—Te, 475° C;
интерполяция по данным для 400 и 500° C.

В работах Кузнецова и др. [35, 36, 38] электрокапиллярные кривые были получены при изменении температуры в интервале от 380 до 750° С (табл. 5). Оказалось, что зависимости ф_{макс}, t для всех металлов имеют вид параллельных прямых, т. е. температурный коэффициент dq_{макс}/dt практически не зависит от природы металла. Увеличение температуры ведет также к снижению межфазного натяжения в максимуме электрокапиллярной кривой (отмакс) примерно на 0,10-0,15 дин/см. град (рис. 3). Это снижение превышает уменьшение поверхностного натяжения металла на границе с вакуумом.

Таблица 5

t. °C 380 400 500 550 600 700 Sп -0.42-0.39-0.33-0.24____ Bi -0.48-0,41--0.36 -0.33____ Ga --0,58 -0,49-0,43----____ Pb --0,65 -0.71-0.59-0.54----In -0,76-0.72------0.71-0,61T1 -0,80 -0,75------0,70 -0.65Sb +0,08

Значения Фмакс в зависимости от температуры в LiCI-KCI

(электрод сравнения Pb/2,5% PbCl, [36-38])

В работе Стромберга и Чукиной [20] исследовано влияние добавок КЈ на ход электрокапиллярных кривых Рb, Cd, Zn и Sn в расплаве LiCl—KCl. Добавка снижала омакс на 30—



Рис. 4. Электрокапиллярные кривые Pb в расплавах LiCl—KCl—KJ при 450° C [20] и содержании KJ, мол.%: 1-0; 2-2.4; 3-4.3; 4-6.4; электрод сравнения-«лужа» Pb 50 $\partial u h / c m$, но не влияла на положение $\varphi_{\text{макс}}$ (рис. 4). Это означает, что ионы K⁺ и J⁻ адсорбируются в эквивалентных количествах, независимо от заряда поверхности металла.

Наконец, электрокапиллярные измерения проводились с бинарными металлическими сплавами [21—34]. Типичные результаты показаны на рис. 2. Кузнецов и сотр. [23—34] подтвердили, что в этих случаях выполняется соотношение Фрумкина для сеещения $\phi_{макc}$:

$$\Delta \varphi_{\mathbf{M}^{a}\mathbf{k}\mathbf{c}} = (\varphi_{\mathbf{M}^{a}\mathbf{k}\mathbf{c}}^{"} - \varphi_{\mathbf{M}^{a}\mathbf{k}\mathbf{c}}^{'}) \cdot \theta_{2}, \quad (14)$$

где $\varphi_{\text{макс}}^{"}$, $\varphi_{\text{макс}}^{'}$ — потенциалы электрокапиллярных максимумов чистых металлов 2 и 1, а θ_2 доля поверхностного моноатомного слоя сплава, занятая частицами металла 2. Соотношение

это было выведено в предположении, что емкость ДЭС в максимуме электрокапиллярной кривой не зависит от состава сплава. С помощью (14) были оценены значения $\varphi_{M^{3}kc}$ для некоторых твердых металлов (см. табл. 4).

Сделаны также попытки исследовать электрокапиллярные явления в индивидуальных расплавах галогенидов щелочных

металлов — свинца в NaCl, NaBr, KCl и KBr [60] и свинца, индия и висмута в LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl и CsCl—NaCl [75— 77]. Результаты работ [60] и [75] согласуются между собой для системы Pb/NaCl, но заметно расходятся для системы Pb/KCl. Причины этих расхождений неясны, но могут быть связаны с ненадежностью метода капиллярного электрометра при повышенных температурах.

1.5. Потенциалы нулевого заряда и работы выхода электрона

Согласно Фрумкину [1,9], разность ПНЗ двух металлов (φ'_N, φ'_N) приближенно равна контактной разности потенциалов (вольта-потенциалу) между ними V_{12} , т. е. $\varphi'_N - \varphi'_N \simeq V_{12}$. Это соотношение вытекает из того соображения, что э. д. с. ячейки, составленной из двух металлов, имеющих потенциалы φ'_N и φ''_N , может быть записана в виде алгебраической суммы скачков гальвани-потенциалов:

$$\Delta \varphi_N = \varphi'_N - \varphi''_N = \chi_1 + \delta \chi_1 - \chi_2 - \delta \chi_2 - g_{12} - g_{1s} + g_{2s}, \qquad (15)$$

где χ_1 , χ_2 —скачки потенциалов на границе металл—вакуум; $\delta\chi_1$, $\delta\chi_2$ —изменения этих скачков при контакте незаряженной поверхности металла с растворителем; g_{12} —скачок потенциала между металлами 1 и 2; g_{1s} , g_{2s} —скачки потенциала в поверхностном слое растворителя, контактирующего с незаряженными поверхностями металлов. Если бы взаимодействие всех металлов с растворителем было одинаковым, т. е. $\delta\chi_1 = \delta\chi_2$, а $g_{1s} = g_{2s}$, мы имели бы

$$\Delta \varphi_N = \chi_1 - \chi_2 + g_{12} = V_{12}. \tag{16}$$

В работах [28, 31, 78] соотношение Фрумкина проверялось путем сопоставления разностей $\varphi'_{\text{макс}} - \varphi'_{\text{макс}}$, полученных для двух металлов в расплаве LiCl — KCl при 450° C, с результатами прямых измерений контактных разностей потенциалов жидких металлов методом смещения вольтамперных характеристик диода [79]. Как видно из табл. 6, равенство (16)

Таблица б

Вольта-потенциалы и $\Delta \phi_{\text{макс}}$ при 450°С [28, 31, 78]

Металл 1	Металя 2	V ₁₂ , e	Δφ _{Μακ} ς, 8
Sn Bi Sn Sn Sn Bi T1	Pb Tl Sn—Te (15%) Sn—Tl (24%) Sn—Cd (53%) Bi—Te (9%) Tl—Te (50%)	+0,28+0,36-0,15+0,17+0,25-0,35-0,65	$ \begin{array}{c c} +0,28\\+0,40\\-0,18\\+0,24\\+0,27\\-0,33\\-0,67\end{array} $

в большинстве случаев выполняется достаточно удовлетворительно. Так как контактная разность потенциалов V_{12} равна разности работ выхода электрона из двух металлов ($W'_e - W''_e$), то из соотношения (16) может быть получено уравнение [80, 81]:

$$\varphi_N = W_e - \text{const.} \tag{17}$$

Основная трудность, которая возникает при сопоставлении ПНЗ с работами выхода — ненадежность и большой разброс в определении последних.

В табл. 7 значения $\varphi_{\text{макс}}$ исследованных металлов, отнесенные к $\varphi_{\text{макс}}$ свинцового электрода, сопоставлены с разностями работ выхода $W_e^M - W_e^{\text{Pb}}$ и с разностями ПНЗ в водных растворах. Работы выхода взяты из сводки Трасатти [82, 83], причем $W_e^{\text{Pb}} = 4,18$ эв.

Таблица 7

Сопоставление	: Дфмакс	в распл	аве L	iCI—K	СІ при	450°C
Δφ _N в в	одных рас	створах	[1] и	∆We	[82, 83].

Металл	φ ^М _{макс} −φ ^{Рь} макс	Литература	$\varphi_N^{\mathrm{M}} - \varphi_N^{\mathrm{Pb}}$ [1]	$W_{e}^{M} - W_{e}^{Pb}$ [82, 83]
Te Hg Sb Bi Sn Ag Ga Pb In Cd Tl Zn	$\begin{array}{r} +1,10\\ +0,37\\ (+0,5)\\ +0,18\\ +0,30\\ +0,30\\ (+0,20)\\ +0,07\\ 0,00\\ -0,02\\ -0,15\\ -0,07\\ -0,08\\ -0,15\end{array}$	[32] [21] [34] [22] [33] [32] [19] [19, 36] [39] [25] [23] [34] [35]	$\begin{array}{c} +1,07\\ +0,37\\ +0,41\\ +0,20\\ +0,17\\ -0,14^{**}\\ -0,13\\ 0,00\\ -0,09\\ -0,19\\ -0,14\\ -0,14^{***}\end{array}$	$\begin{array}{r} +0,82^{*} \\ +0,32 \\ +0,38 \\ +0,18 \\ +0,17 \\ +0,12 \\ +0,07 \\ 0,00 \\ -0,10 \\ -0,06 \\ -0,16 \\ +0,12 \end{array}$

Анализ табл. 7 показывает, что в большинстве случаев имеется удовлетворительное согласие между сопоставляемыми величинами. Однако имеются и определенные расхождения. При переходе от раствора электролита к расплавленной соли следует учитывать два типа эффектов [1, 87]. Первый связан с температурной зависимостью работы выхода электрона, а также с возможным ее изменением при плавлении металла. Оценка показывает, что вклад этих эффектов в сдвиг ПНЗ не должен превышать 0,50—0,10 в [87]. Другая группа эффектов обусловлена тем, что взаимодействие незаряженной поверхности металла с растворителем в принципе является специфическим, т. е. зависит от природы металла. Это обстоятельство обусловливает заведомую неточность соотношения (16), поскольку сумма

$\delta\chi_1 - \delta\chi_2 - g_{1s} + g_{2s}$

в уравнении (15) в общем случае не равна нулю. В последнее время [1] было убедительно показано, что следует различать гидрофобные (например, ртуть) и гидрофильные (например, галлий) металлы. Для последних характерна сильная ориентация молекул воды, адсорбируемых на незаряженной поверхности (т. е. вблизи ПНЗ), ведущая к сдвигу нулевой точки. В принципе, аналогичные различия — лиофобность и лиофильность возможны и по отношению к солевым расплавам за счет различной адсорбции и ориентации дипольных ионных пар типа К⁺—СІ-, К⁺—Ј- на незаряженной поверхности. Поэтому ряды ПНЗ в растворах и расплавах могут существенно различаться.

Согласно [87], разность нулевых точек двух металлов в растворе электролита и в расплаве может быть в общем случае выражена соотношением:

$$\Delta \varphi_N = \Delta T \, \frac{d\Delta W_e}{dT} + \Delta W_{\pi\pi} + \Delta V_{\epsilon=0}^{\text{MH}_2\text{O}} - \Delta V_{\epsilon=0}^{\text{ML}}. \tag{18}$$

Здесь dW_e/dT — температурный коэффициент работы выхода электрона, ΔW_{nn} — скачок работы выхода при плавлении металла, $V_{\varepsilon=0}^{ML,O}$ и $V_{\varepsilon=0}^{ML}$ — контактные скачки потенциала на границе металл—раствор и металл—расплав в нулевой точке.

Как видно из табл. 7, заметные расхождения между $\Delta \phi_{\text{макс}}$ и $\Delta \phi_N$ характерны лишь для серебра и галлия, причем в последнем случае они явно могут быть отнесены на счет гидрофильности.

2. ЕМКОСТЬ ДВОЙНОГО СЛОЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Из уравнения Липпмана (2) следует

$$-\left(\frac{d^2\sigma}{d\varphi^2}\right)_{\mu} = \left(\frac{dQ}{d\varphi}\right)_{\mu} = C_{\mu}.$$
 (19)

Производная заряда по потенциалу представляет собой емкость, поэтому величина C_{π} называется емкостью ДЭС. От емкости обычного конденсатора емкость ДЭС отличается тем, что она может зависеть от величины заряда электрода Q (или от потенциала φ). Чтобы подчеркнуть это различие, емкость, определяемую уравнением (19), иногда называют дифференциальной емкостью.

Экспериментальные измерения емкости ДЭС, осуществленные Фрумкиным, Грэмом и др. [10, 88], послужили, наряду с

электрокапиллярными исследованиями, базой для создания теории ДЭС на границе металл-раствор электролита. Первые измерения емкости ДЭС в расплавленных солях были осуществлены Рэндлзом и Уайтом на примере легкоплавких систем Hg/LiNO₃—KNO₃, Hg/LiClO₄—NaĊlO₄ и др. [89]. Впоследствии емкость ртутного капельного электрода в нитратных расплавах измерялась в работах Багоцкого, Хиллса и др. [90-94]. Делались также попытки измерения емкости ДЭС платины [95-99] и серебра [100-102] в расплавленных нитратах. Исследования ДЭС на платиновом электроде в расплавленных хлоридах (LiCl—KCl) были впервые предприняты Лейтиненом и сотр. [103—105]. Однако, в связи с неидеальной поляризуемостью платины, полученные результаты носили качественный характер. Систематические количественные измерения емкости ДЭС в расплавленных галогенидах на границе с жидкими и твердыми металлами были получены в работах Укше, Букун и др. [45, 46, 106—134]. В последующем такие измерения проводились также Алексеевой и Кузнецовым [46, 133—139], Грейвзом и Инманом [140-144], Делимарским, Городыским и сотр. [145-152] и другими исследователями [153-161].

2.1. Методика определения емкости ДЭС в расплавленных солях

В основе метода измерения емкости ДЭС лежит определение импеданса электрохимической ячейки Z_n , которая обычно представляется как последовательное соединение емкости C_s и активного сопротивления R_s (рис. 5,*a*) [162, 163]. В этом случае

$$Z_{\pi} = R_s + (j\omega C_s)^{-1}.$$
 (20)

Если исследуемый электрод является идеально-поляризуемым, а поверхность вспомогательного электрода намного превышает поверхность исследуемого, емкость C_s не зависит от частоты и тождественна емкости ДЭС $C_{\rm д}$. Сопротивление R_s при этом также не должно зависеть от частоты и определяется как сумма сопротивления электролита и активного сопротивления проводов и токоподводов, соединяющих ячейку с измерительным устройством.

Конструкция ячейки для измерения емкости ДЭС должна удовлетворять следующим требованиям:

а) простота и возможность длительной работы с солевым расплавом при температурах до 1000°С;

б) возможность герметизации, создания вакуума и атмосферы инертного газа;

в) симметричность и гоморезистивность электродов [164, 165].

Для измерения емкости жидких электродов в расплавленных хлоридах применялся в основном менисковый электрод [132, 133, 136]. Рабочей поверхностью такого электрода служит мениск жидкого металла в кварцевом или стеклянном капилляре. Делались также попытки измерений с висячей свинцовой каплей [144] и с капающим свинцовым электродом [153]. Измерения на твердых металлах проводились с торцевыми дисковыми [104] и цилиндрическими [45, 127—132] электродами, впаянными в стекло или свободно опущенными в расплав. При выборе формы электрода принципиальное значение имеет равномерное распределение линий тока по поверхности [164, 165]. В противном случае появляется паразитная дисперсия составляющих импеданса, как в случае, например, дисковых электродов или менисковых электродов малого радиуса. Наиболее надежные результаты, по-видимому, дают измерения с цилиндрическими электродами или с менисковыми электродами, радиус которых превышает 2,5 мм, что позволяет пренебречь экранирующим действием стенок стеклянной трубки [45, 46].

При измерениях с твердыми электродами возможна паразитная дисперсия, обусловленная шероховатостью поверхности. В первых работах [107, 146] это обстоятельство игнорировалось и измерения велись на электродах с коэффициентом шероховатости (т. е. отношением истинной и геометрической поверхности) около 3. Затем было показано, что при измерениях в водных растворах применение электрохимической и химической полировки и оплавления в водородной атмосфере [166, 167] позволяет получать твердые поверхности с коэффициентом шероховатости 1,05-1,10, не дающие паразитной дисперсии емкости ДЭС. Для измерений в расплавах солей гладкие электроды удается получить путем тщательной механической полировки с последующей электрохимической поляризацией — катодной [127, 130, 131] или анодной [128, 129]. Интерферометические измерения показали, что в этих условиях поверхность приобретает слабо волнистый профиль с высотой неровностей не более 0,1-0,3 мкм и шагом 0,4-0,6 мкм, что отвечает коэффициенту шероховатости 1,02-1,10.

Результаты прямых измерений подтверждаются определением импеданса равновесных электродов Ag/Ag⁺ [127], Pt/Pt²⁺ [168, 169], Ni/Ni²⁺ [170], C/Cl₂, Cl⁻ [171]. Во всех этих случаях фарадеевский импеданс определяется реакцией разрядаионизации и включает сопротивление переноса заряда R_F и диффузионный импеданс Z_W (рис. 5,*г*). Значения постоянной Варбурга могут быть вычислены по формуле [162]:

$$W_F = RT/(nF)^2 c_i \sqrt{2D_i}, \qquad (21)$$

если известна концентрация c_i и коэффициент диффузии D_i электрохимически активных частиц. Расчетные значения W_F во всех случаях хорошо согласуются с экспериментальными. Поскольку длина распространения диффузионной волны равна $\sqrt{D_i/\omega}$ (где ω — круговая частота переменного тока), это означает, что профиль поверхности исследованных электродов существенно мал по сравнению с $\sqrt{D_i/\omega}$. При $D_i \simeq 10^{-5} \ cm^2/ce\kappa$, $\omega \simeq 10^5 \ ce\kappa^{-1}$ (т. е. около 20 кгц), получаем $\sqrt{D_i/\omega} = 1 \ m\kappa m$.

Несмотря на исключение эффектов асимметрии и экранирования и тщательную подготовку поверхности, емкость и сопротивление электродов в расплавленных солях оказываются в большинстве случаев зависящими от частоты. Причины этой дисперсии, очевидно, следует искать в уже обсуждавшейся возможности протекания обменных реакций и деполяризации при образовании сплавов щелочных металлов. На это указывает ряд обстоятельств:

1) сильное ослабление дисперсии емкости при измерениях на электродах из стеклографита в области малой анодной поляризации [128, 129, 161];

2) анализ импеданса твердого серебряного электрода [127].

Последний вопрос рассмотрим подробнее. Дело в том, что эквивалентная цепь переменного тока при измерениях как с равновесным, так и с поляризуемым серебряным электродом отвечает простейшей схеме рис. 5, ∂ , т. е. помимо емкости C_{π} и сопротивления электролита включает только диффузионный импеданс Z_W . В этих условиях можно предположить, что серебряный электрод ведет себя как обратимый и его потенциал связан с концентрацией ионов Ag⁺ у поверхности уравнением Нернста [127]:*

$$\varphi = 0,866 + (RT/F) \ln c_{Ag^+}, \qquad (22)$$

тогда постоянная Варбурга как функция потенциала при 820° С может быть записана в виде (см. [172, 173]):

$$W_F = 7,133 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{4,611(\varphi-0,866)} o_{\mathcal{M}} \cdot c_{\mathcal{M}^2} \cdot c_{\mathcal{K}^{-1/2}}, \tag{23}$$

причем значение D_{Ag^+} , согласно [174], принято равным 9,36 $\cdot 10^{-5} \ cm^{2}/ce\kappa$. На рис. 6 сопоставлены расчетные и экспериментальные значения W_F . В области равновесных потенциалов (левее φ_{cr}) и при небольших катодных поляризациях совпадение удовлетворительное. Однако, по мере смещения потенциала в отрицательную сторону опытные точки все сильнее отклоняются от уравнения (22) и при $\varphi = -0.75 \ s$ значения W_F начинают уменьшаться. Это несомненно связано с тем, что при достаточно отрицательных потенциалах все большее значение приобретает разряд ионов щелочных металлов с образованием интерметаллидов типа AgK**. Импеданс этого процесса становится

* Электрод сравнения Pb/2,5% мол. PbCl₂, KCl, t=820° C.

** Возможно также образование растворов щелочного металла в соответствующем расплаве с образованием, например, димеров типа K₂²⁴ [175]. Однако, характеристики этого процесса изучены недостаточно. Сильная зависимость наблюдаемых эффектов от природы металла электрода заставляет считать образование интерметаллидов более вероятной их причиной. меньше импеданса разряда ионов Ag⁺, так что измеряемая постоянная Варбурга отвечает уже не столько диффузии ионов Ag⁺ в солевой фазе, сколько диффузии атомов калия в металле.



Рис. 5. Цепи переменного тока: R_{g} -сопротивление электролита; C_{II} -емкость ДЭС.; R_{F} -сопротивление переноса заряда; Z_{IV} -импеданс Варбурга; C_{a} , R_{a} -емкость и сопротивление адсорбционного процесса

Рис. 6. Емкость ДЭС ($C_{\rm A}$), постоянная Варбурга (W_F) и ток поляризации (i) для системы Ag/KCl при 800°С [127]. Сплошная линия W_F — расчет по уравнению (22); электрод сравнения Pb/2,5 мол.% PbCl₂

В тех случаях, когда электрод не является идеально-обратимым, поведение его при наложении постоянного потенциала не может быть описано с помощью соотношений, полученных для малых отклонений от равновесия [162, 173], и зависимость параметров фарадеевского импеданса от потенциала не поддается пока теоретическому анализу. В этих случаях точное определение емкости ДЭС может быть основано на эмпирическом подборе эквивалентной электрической схемы путем исследования частотной зависимости импеданса, т. е. дисперсионного анализа [162]. В работах Букун, Алексеевой, Укше и др. такие вычисления были выполнены для ряда металлических электродов в хлоридных расплавах: Рb (схема рис. 5, σ) [45], Ag (рис. 5, ∂) [127], Pt (рис. 5, σ) [130], Mo (рис. 5, σ) [46], Ga (рис. 5, σ) [46], Sb (рис. 5, σ) [46] и для

сплава Ga-Sb (рис. 5,*г*) [134]. В других работах измерения импеданса осуществлялись при определенной достаточно большой частоте и предполагалось, что в этих условиях разница между измеренной емкостью и действительной емкостью ДЭС не слишком велика. В работах Грейвза и Инмана [140-144]

 $\varphi(t)$ -кривых.

согла-

[144]. Между ними имеется

сие. Несколько более высо-

кие значения C_{π} , полученные

капающем свинцовом электроде [153], скорее все-

удовлетворительное



Рис. 7. Зависимость смкости ДЭС Pb/LiCl—KCl при 450° С от потенциала: 1-капельный электрод, метод импеданса [153]: 2-менисковый электрод, метод импеданса [153]; 2-менисковый электрод, метод импеданса [157]; 3-менисковый электрод, метод импеданса [152]; 4-висящая капля, импульсный галь-ваностатистический метод [144]. Электрод сравнения Pt/1M PtCl₂

го связаны с неточностью определения поверхности электрода, поскольку дисперсия емкости не превышала 3% при изменении частоты от 1 до 20 кги.

на

В работе Делимарского и сотр. [152] была осуществлена быстрая автоматическая запись параметров импеданса границы Pb/NaCl—KCl—PbCl₂ при различных концентрациях PbCl₂. Это позволило измерять емкость при наложении на электрод тока, линейно меняющегося во времени со скоростью до 10 *ма/сек*. Результаты измерений практически не зависели от концентрации ионов свинца в расплаве и находились в хорошем согласии с данными работы [45].

2.2. Результаты емкостных измерений

Большая часть кривых Сд, ф, полученных с твердыми и жидкими электродами в расплавах LiCl-KCl и NaCl-KCl эквимолярного состава, имеют форму,близкую к параболической с четким минимумом. Потенциал минимальной емкости (Фмин) зависит от природы металла. Величина емкости ДЭС в минимуме для галогенидов шелочных металлов меняется в пределах от 20 до 70 мкф/см² при изменении температуры и состава солевой фазы. С ростом температуры С_{мин} увеличивается, следуя

зависимости, близкой к экспоненциальной [122]. Величины Смин для разных металлов при прочих равных условиях близки между собой, но можно отметить несколько меньшую величину емкости сурьмяного электрода [46. 134].

Типичные кривые емкости приведены на рис. 6-8. Обращает на себя внимание отклонение от параболического хода (ступенька на катодной ветви кривой), наблюдаемое в случае серебряного и платинового электродов (рис. 6, 8), а также в случае стеклографита [128] и олова [107]. В соответствии с уравнением (18) двойное интегрирование кривой Сд, ф должно, с точностью до постоянного слагаемого σмакс дать электрокапиллярную кривую о, ф. Попытки



Рис. 8. Емкость ДЭС при 700° С: I-Pt/NaCI-KCI [130]; 2-Sb/LiCI-KCI [46]; 3-Pb/NaCI-KCI [87]; 4-Ga/LiCI-KCI [46]; 5-In/LiCI-KCI [46]; электрод сравнения Pb/2,5 мол. % PbCl₂

сопоставления емкостных и электрокапиллярных кривых делались в работах [60, 106—108, 133, 155]. Такое сопоставление, как правило, приводит к качественному согласию расчетных и опытных данных. Фельнер и Матяшовски [155] показали, что результаты прямых измерений емкости свинцового электрода в расплаве LiCl-KCl при частоте 20 кгц выражаются (в согласии с [132]) уравнением вида

$$C_{\rm H} = C_{\rm MHH} + a\varphi^2, \tag{24}$$

где *а* — постоянная, а *ф* — отклонение потенциала от *ф*мин (т. е. $\varphi = \varphi - \varphi_{MUH}$). Например, при 400° C $C_{\pi} = 23,04 +$ +34,82 $\overline{\phi}^2$ мкф/см², откуда $\Delta \sigma = 115.2 \ \overline{\phi}^2 + 29.0 \ \overline{\phi}^4 \ \partial u \kappa/cm$. Из экспериментальных данных Присекиной и Кузнецова [37] $\Delta \sigma =$ = 118,25 $\overline{\phi^2}$. Учитывая малость слагаемого 29,0 $\overline{\phi^4}$, совпадение следует признать удовлетворительным. Однако, при повышении температуры растет асимметрия Сд, ф-кривых и ухудшается согласие емкостных и электрокапиллярных измерений. Это, по-видимому, объясняется тем, что с повышением температуры увеличивается вклад фарадеевского импеданса в измеряемую емкость.

На рис. 9 приведены электрокапиллярные кривые Pb, In, Sb и Ga, сопоставленные с результатами интегрирования кривых емкости ДЭС при 700°С (данные [36, 37, 46]). Разброс точек в электрокапиллярных измерениях гораздо больше, чем в емкостных. Тем не менее удается добиться удовлетворительного согласия, если принять, что фмин и фмакс совпадают. Однако, в действительности такое совпадение не всегда достигается.



Рис. 9. Сопоставление экспериментальных [36, 37] и вычисленных электрокапиллярных кривых [46, 87]; электрод сравнения Pb/2,5 мол. % PbCl₂; точки— прямые измерения, линии — расчет по C_д. Расплав LiCl—KCl, температура 700° C: 1-Sb; 2-Pb, 3-Ga. 4-In

Симметричная форма емкостных кривых получается также не во всех случаях. Мы уже отмечали наличие ступеньки или второго минимума на катодной ветви C_{π} , φ -кривых Ag, Pt, C и Sn в расплавах NaCl—KCl и LiCl—KCl. В серии работ Укше и Букун [115—125] исследовалась емкость свинцового электрода при 20 кгц в зависимости от состава электролита в бинарных солевых системах MgCl₂—MCl (M=Li, Na, K, Rb, Cs), CaCl₂— —MCl, SrCl₂—MCl и BaCl₂—MCl (M=Na, K), а также в Li-Cl—KCl, NaCl—KCl, LiCl—CsCl, NaCl—NaBr, NaCl—NaJ и др. Оказалось, что на изотермах $C_{\text{мин}}$ для бинарных систем отражаются как процессы комплексообразования в ионном расплаве (например, MgCl₂—MCl [115, 116, 118]), так и поверхностная активность компонентов (например, LiCl в смеси с KCl [119]). В то же время в некоторых расплавах (LiCl—CsCl [119], расплавы, содержащие CaCl₂, SrCl₂ и BaCl₂ [117, 120, 121]) наблюдается ступенька на одной из ветвей C_д, ф-кривой и даже отмечается появление двух минимумов (KCl—SrCl₂, KCl—BaCl₂). Этот эффект асимметрии несомненно связан с неидеальной поляризуемостью электродов в расплавах и может трактоваться в духе теории Фрумкина—Петрия—Дамаскина [41], рассмотренной в первой части (см. также [59]). В то же время, поскольку асимметрия проявляется специфически в зависямости от природы металла и электролита, ясно, что она отражает конкуренцию ионов электролита за участие в построении двойного слоя и в фарадеевском процессе.

Помимо галогенидных электролитов, достаточно подробно были изучены нитратные расплавы, где, однако, измерения велись главным образом на ртутном капельном электроде [89— 94]. Во всех случаях емкость практически не зависела от частоты, т. е. ртутный электрод в расплавленных нитратах ведет себя как идеально-поляризуемый в достаточно широкой области потенциалов. Кривая $C_{\rm д}$, φ имеет минимум, потенциал которого совпадает с ПНЗ [89, 90].

Первая попытка описания структуры двойного слоя в расплавах была сделана Есиным [178]. По Есину, избыточный заряд расплава не может быть весь сосредоточен в первом ионном слое на границе с металлом, так как в этом случае пришлось бы допустить, что второй слой содержит избыток ионов противоположного знака, третий слой — снова исходный заряд и т. д., что отвечало бы ориентации электролита. Наличие свободного объема и деформируемость электронных оболочек должны приводить к постепенному затуханию избыточного заряда от слоя к слою. Иными словами, Есин предположил возможность диффузной структуры двойного слоя в расплаве, несмотря на очень высокую концентрацию ионов.

Разумеется, емкость обычного диффузного слоя не может быть большой. В разбавленных водных растворах, как известно, она составляет от 5 до 15 $m\kappa \phi / cm^2$ [6, 10, 88]. Чтобы объяснить высокие величины емкости ДЭС в расплавленных солях, приходится допустить возникновение особой диффузности, при которой избыточный заряд в каждом ионном слое, чередуясь, меняет знак, а абсолютная величина «перезаряда» постепенно затухает при удалении от поверхности металла [114]. Догонадзе и Чизмаджев [179, 180] показали, что осциллирующее (знакопеременное) распределение заряда в ДЭС может быть получено, исходя из вида бинарной коррелятивной функции ионной жидкости K_{12} , также, как известно, носящей осциллирующий затухающий характер [181]. Если аппроксимировать коррелятивную функцию выражением

 $\Delta K_{12} = e^{-\lambda x} \cos(\pi x/a)/2a^2 cx,$

то для емкости ДЭС можно найти

 $C_{\rm A} = \frac{\lambda a^2 \kappa^2}{8\pi^4},\tag{25}$

где а — толщина первого ионного слоя (расстояние до первого максимума корреляции); $1/\lambda$ — длина коррелирования; $x^2 = 8\pi e^2 c/kT$ — дебаевский параметр; e — заряд электрона; c — концентрация ионов; x — координата. Принимая $c \simeq 2 \cdot 10^{22}$ ион// $/cm^3$, $a \simeq 2 \cdot 10^{-8}$ см, $1/\lambda \simeq 6 \cdot 10^{-8}$ см, получим $C_{\rm H} \simeq 50$ мкф/см². Причем, поскольку длина коррелирования уменьшается с температурой, $C_{\rm H}$ должно возрастать.

Идея об осциллирующем двойном слое в какой-то степени нашла подтверждение при изучении поведения плавающих магнитных дисков [183] и была использована в работах [182, 183] для объяснения экспериментальных результатов. В частности, расчеты, проведенные в работе [183], показывают, что при небольших перезарядах основное значение имеют два первых ионных слоя: непосредственно прилегающий к металлу (заряд q_1) и последующий, несущий заряд того же знака, что и металл (q_2) . В этом случае

$$C_{\mathtt{A}} = \frac{\varepsilon}{4\pi a \, (1-\beta)} \,,$$

где 6 — перезаряд, определяемый соотношениями

$$\beta = \frac{q_2}{q_M} = -(1 + \frac{q_1}{q_M}),$$

ε — диэлектрическая постоянная. Величина перезаряда вероятно зависит не только от структуры ионной жидкости, но и от адсорбции ионов на границе фаз.

Сотников и Есин [182], связывая избыточные заряды в двойном слое с ионными вакансиями, установили, что функция $C_{д*}$ $\overline{\varphi}$ должна иметь минимум при $\varphi = 0$ (т. е. при ПНЗ), причем

$$C_{_{\rm MH}}^{-1} = C_0^{-1} - \frac{4\pi\kappa}{z-2},$$

где C_0 — емкость плоского конденсатора ($\varepsilon/4\pi a$), а z — координационное число ионов в расплаве. Вычисленные значения $C_{\text{мин}}$ довольно близко совпадают с экспериментальными, если в выражении для \varkappa в качестве концентрации c использовать концентрацию вакансий, определяемую свободным объемом расплавленной соли.

2.3. Потенциалы минимальной емкости

При сопоставлении значений $\phi_{\text{мин}}$ с потенциалами максимума электрокапиллярных кривых в расплавленных солях следует иметь в виду сказанное выше относительно возможных

ошибок в определении ПНЗ методом капиллярного электрометра. При сравнении $\phi_{\text{мин}}$ с нулевыми точками в водных растворах необходимо учитывать сдвиг ПНЗ вследствие ориентации дипольных молекул воды на гидрофильных металлах.

Сказанное относится к анализу результатов проводимого ниже сопоставления фмин с фмакс, фл и с работами выхода. При сопоставлении используются величины фмин, полученные при температуре 450° С в расплаве LiCl--КСl и при 700° С в расплаве NaCl-KCl (в некоторых случаях LiCl-KCl) эквимолярного состава. Помимо значений фмин, найденных из кривых Сл, ф, которые вычислялись с применением дисперсионного анализа [45, 46, 127-132], использовались также результаты измерений при конечных частотах [114, 145-149]. Чтобы избежать неопределенности, вносимой различием электродов сравнения, все результаты отнесены к фмин свинцового электрода. Многократные измерения емкости свинца в расплаве LiCl-KCl дали значение фмин = -0,70 в против электрода сравнения Рb/ /2,5 мол. % PbCl₂ [114, 144, 153] при 450° С. Аналогично в расплаве NaCl-KCl или LiCl-KCl при 700° С Фмин=-0,55 в [45, 107, 152]. Эти значения близко совпадают с потенциалами максимумов электрокапиллярных кривых свинца при соответствующих температурах [87], т. е. указанные выше величины можно рассматривать как ПНЗ свинцового электрода.

Значения $\varphi_{\text{мин}}$ для разных металлов приведены в табл. 8. Здесь же даются работы выхода по [82] и ПНЗ для водных растворов, которые (кроме специально отмеченных случаев) взяты из работы Фрумкина и сотр. [1]. Величина φ_N^{Pb} принята равной —0,56 в по водородному электроду.

Анализ представленных результатов свидетельствует о том, что потенциал минимальной емкости в расплавленных солях является характерным параметром, зависящим от природы металла. В большинстве случаев разность ф_{мин} двух металлов близко совпадает с разностью их ПНЗ или разностью работ выхода электрона (см. также [148]). Отклонения относятся либо с «гидрофильным» металлам (индий, галлий), либо к металлам, для которых ПНЗ в водных растворах установлены недостаточно надежно. Отклонения от разности работ выхода не следует переоценивать, ввиду ненадежности определения последних. Анализируя значения ф_{мин}, следует также учитывать различную «лиофильность» металлов по отношению к расплаву хлоридов или возможность различной адсорбции компонентов бинарного расплава на разных электродах, поскольку эти явления в принципе могут влиять на свойства ДЭС.

Табл. 8 в сопоставлении с табл. 3 и 4 свидетельствует также о близости $\phi_{\text{мин}}$ и $\phi_{\text{макс}}$ электрокапиллярных кривых. Расхождения между этими величинами в большинстве случаев невелики и, по крайней мере частично, могут быть отнесены на счет неточностей эксперимента в особенности из-за влияния

Сравнение	Фмин	B	pa	сплавах	с	работами	выхода	И	пнз	
		Д	ля	водных	pa	створов				

Ме- талл	м _{Фмин} —	РЬ Ф _{МИН} , в	We,	$W_e^{M} - W_{e}^{Pb}$	$\varphi_N^{\mathrm{M}} - \varphi_N^{\mathrm{Pb}}$,
	700°C	450°C	38	эв	8
C Te Pt	+1,11 [128] +0,73 [130]	+1,10* [114] +0,88 [130] +0.95 [140]	4,70 5,03	+0,52 +0,85	+0,72*** [185] +1,16 [186] +0,76 [187]
Sb Bi	+0,38 [46] +0,23 [114] +0,35 [139]	+0,35 [139]	4,56 4,36	$^{+0,38}_{+0,18}$	$ \begin{array}{c} +0,41 \\ +0,20 \\ [82] \end{array} $
Ta Sn	+0,30 [148] +0,23 [114] +0.15 [139]	+0,19** [139]	4,22 4,35	$^{+0,04}_{+0,17}$	+0,18 [82]
Ni Ag Mo Ga	$\begin{array}{c} +0,13 & [148] \\ +0,06 & [114] \\ 0,00 & [135] \\ -0,06 & [46] \end{array}$		4,73 4,30 4,30 4,25	+0,55 +0,1 2 +0,1 2 +0,07	$\begin{array}{ccc} +0,26 & [188] \\ -0,14 & [82] \\ -0,13 & [82] \end{array}$
Co Fe In Cd Cr Zr Tl Ti Al Mn Mg	$\begin{array}{c} -0,05 & [148] \\ -0,13 & [148] \\ -0,23 & [46] \\ -0,25 & [114] \\ -0,29 & [148] \\ -0,31 & [148] \\ -0,32 & [114] \\ -0,50 & [148] \\ -0,57 & [107] \\ -0,85 & [148] \\ \end{array}$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} 4,70\\ 4,65\\ 4,08\\ 4,12\\ 4,40\\ 4,00\\ 4,02\\ 4,10\\ 4,19\\ 3,90\\ 3,66\end{array}$	$\begin{array}{c} +0,52\\ +0,47\\ -0,10\\ -0,06\\ +0,22\\ -0,18\\ -0,16\\ -0,08\\ +0,01\\ -0,28\\ -0,52\end{array}$	$\begin{array}{ccccccc} - & - & - \\ + 0, 16 & [187] \\ - 0, 09 & [82] \\ - 0, 19 & [82] \\ + 0, 11 & [189] \\ - & - \\ - 0, 14 & [82] \\ - 0, 49 & [190] \\ - & - \\ - & - \\ - & - \\ - & - \end{array}$

* 500°C: ** 550°C:

*** Значение ф_{мин} относится к стеклоуглероду, а ф_N-к активированному углю.

различных примесей на угол смачивания в электрокапиллярных измерениях. Величины фмин для твердых электродов, как и при измерениях емкости ДЭС в водных растворах, могут существенно зависеть от загрязнения металлических поверхностей окислами, адсорбированными газами и т. п. Возможно, что именно эти причины обусловили заметные расхождения между Δφ_{мин} и ΔW_e для таких металлов, как железо, кобальт, марганец и т. п. Кроме того, нет полной ясности относительно возможного влияния примесей разряжающихся щелочных металлов на положение фин. Возможно, в некоторых случаях — особенно для «отрицательных» металлов, таких как алюминий, магний, марганец и т. п. — загрязнение щелочным металлом ведет к смещению фмин. В целом, однако, вывод о близости фмин и ПНЗ металлов можно рассматривать как достаточно надежно установленную эмпирическую закономерность.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Frumkin A., Damaskin B., Grigorjev N., Bagotskava I. «Electrochim. acta», 1974, 19, № 2, 69-82.
- 2. Frumkin A., Damaskin B. «Electrochim. acta», 1974, 19, Nº 4. 173-176.
- 3. Lippman G. «Ann. chim. phys.», 1875, 5, 494-526.
- 4. Райдил Э. К. Химия поверхностных явлений. Л., ОНТИ, 1936.
- 5. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. М.-Л., Гостехиздат, 1947.
- 6. Кройт Г. Р. Наука о коллондах. М., ИЛ, 1955.
- 7. Mohilner D. M. In «Electroanalytical chemistry». Ed. A. J. Bard. Vol. 1. New-York, M. Dekker, 1966, p. 241-270.
- 8. Фрумкин А. Н. Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы. Одесса, 1919.
- 9. Frumkin A., Gorodezkaja A. «Z. phys. Chem.», 1928, 136. 451-462.
- 10. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. М., Изд-во МГУ, 1952.
- 11. Grahame D. C. «Chem. Rev.», 1947, 41, № 3, 441-460.
- 12. Luggin H. «Z. phys. Chem.», 1895, 16, 677-707.
- 13. Hevesy G., Lorenz R. «Z. phys. Chem.», 1910, 74, 443—462. 14. Карпачев С., Стромберг А. «Ж. физ. химин», 1936, 7, № 5, 754-764
- 15. Karpatschoff S., Stromberg A. «Z. phys. Chem.», 1936, A176, 182-186.
- 16. Карпачев С. В., Стромберг А. Г. «Ж. физ. химии», 1937, 10, № 4-5, 739—746.
- 17. Карпачев А. Г., Стромберг А. Г. «Ж. физ. химии», 1939, 13, № 12, 1831—1**83**6.
- 18. Karpatschoff S., Stromberg A. «Acta physicochim. USSR», 1940, 12, № 4, 523—527. 19. Карпачев С. В., Стромберг А. Г.
- «Ж. физ. химии», 1944, 18, № 1-2, 47-52.
- 20. Стромберг А. Г., Чукина Т. В. «Ж. физ. химии», 1944, 18, № 5-6, 234-**246**.
- 21. Карпачев С. В., Кочергин В. П., Иордан Е. Ф. «Ж. физ. химии», 1948, 22, № 4, 521—528.
- 22. Карпачев С. В., Родигина Э. И. «Ж. физ. химии», 1949, 23, № 8, 953-958.
- 23. Кузнецов В. А., Кочергин В. П., Тищенко М. В., Позднышева Е. Г. «Докл. АН СССР», 1953, 92, № 6, 1197—1199.
- 24. Кузнецов В. А., Аксенов В. И., Клевцова М. П. «Докл. АН CČCP», 1959, 128, № 4, 763--766.
- 25. Кузнецов В. А., Дьякова Т. Д., Мальцева М. П. «Ж. физ. химии», 1959, 33, № 7, 1551—1559.
- 26. Кузнецов В. А., Загайнова Л. С., Клевцова М. П., Шеврина З. А. «Научн. докл. высш. школы», 1959, № 2, 268-272.
- 27. Кузнецов В. А., Загайнова Л. С., Иванова Г. П., Клевцова М. П. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 5, 1077—1082.
- 28. Кузнецов В. А., Клевцова М. П., Загайнова Л. С., Вайнтрауб Л. С., Коробова Т. А. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 6, 1345-1350.

- 29. Кузнецов В. А. В сб. «Поверхностные явления в металлах и их сплавах и их роль в процессах порошковой металлургии». Киев, Изд-во АН УССР, 1961, с. 111—122.
- 30. Кузнецов В. А., Загайнова Л. С. «Ж. физ. химии», 1961, 35, № 7, 1640.
- 31. Кузнецов В. А., Загайнова Л. С., Логинова Н. П., Любимцева И. Я., Оноприенко Н. С. «Докл. АН СССР», 1961, 138, № 1, 156—158.
- 32. Кузнецов В. А., Синянская Р. И., Портная Г. Н., Волынская М. П. «Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология», 1962, 5, № 3, 428—432
- 33. Кузнецов В. А., Попова И. Б., Дуплина Л. Н. «Ж. физ. химии», 1963, 36, № 4, 880-884.
- 34. Волынская М. П., Кузнецов В. А., Баланова С. Я. «Ж. физ. химии», 1963, 37, № 1, 186—189.
- 35. Кузнецов В. А., Загайнова Л. С., Дьякова А. А., Котегова А. А. «Электрохимия», 1965, 1, № 6, 676—681.
- 36. Присекина Т. Н., Кузнецов В. А., Нефедова А. М. «Электрохимия», 1967, 3, № 11, 1385—1389.
- 37. Присекина Т. Н., Кузнецов В. А., Малютина Н. П. «Электрохимия», 1966, 2, № 11, 1307—1311.
- 38. Присекина Т. Н., Кузнецов В. А. В сб. «Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах». Нальчик, Изд-во КБГУ, 1965, с. 358—366.
- 39. Конюхова Н. П., Кузнецов В. А., Дудина Н. А. «Электрохимия», 1970, 6, № 1, 108—110.
- 40. Конюхова Н. П., Кузнецов В. А., Карасева Г. Ф. «Электрохимия», 1970, 6, № 5, 716—719.
- 41. Фрумкин А. Н., Петрий О. А., Дамаскин Б. Б. «Электрохимия», 1970, 6, № 4, 614—630.
- 42. Frumkin A. «Philos. Mag.», 1920, 40, 363-380.
- 43. Laitinen H. A., Ferguson W. S., Osteryoung R. A. «J. Electrochem. Soc.», 1957, 104, № 4, 516-520.
- 44. Raynor J. B. «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1963, 67, № 3, 360-364.
- 45. Укше Е. А., Букун Н. Г., Ткачева Н. С. «Электрохнмия», 1970, 6, № 6, 787—792.
- 46. Алексеева Р. А., Букун Н. Г., Кузнецов В. А., Укше Е. А. «Электрохимия», 1971, 7, № 9, 1357—1361.
- 47. R e d d y T. «J. Electroanal. Chem.», 1966, 11, № 1, 77-83.
- 48. Чудаков И. П., Морачевский А. Г. В сб.: «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков». Л., «Химия», 1968, с. 281—286.
- 49. Феенберг И. Я., Морачевский А. Г., Алабышев А. Ф. «Электрохимия», 1968, 3, № 6, 719—722.
- 50. Рябухин Ю. М., Укше Е. А., Баймаков Ю. В. В сб.: «Физическая химия расплавленных солей». М., «Металлургия», 1965, с. 199—205.
- 51. Drossbach P., Petrick P. «Z. Elektrochem.», 1954, 58, № 1, 95—99.
- 52. Константинов В. А. В кн. «Справочник металлурга по цветным металлам». Т. 1. Ред. Н. Н. Мурач. М., Металлургиздат, 1953, с. 463.
- 53. Пугачевич П. П., Тимофеевичева О. А. «Ж. физ. химии», 1959, 33, № 10, 2196—2201.
- 54. Лазарев В. Б., Малов Ю. И. «Электрохимия», **1968**, **4**, № 6, 662—664.
- 55. Turner G. «Philos. Mag.», 1970, 21, 257-266.
- 56. Смирнов В. А., Антропов Л. И. «Докл. АН СССР», 1957, 113, № 5, 1098—1099.
- 57. Киселева И. Г., Лейкис Д. И., Кабанов Б. Н. «Электрохимия», 1972, 8, № 2, 250—253.

- 58. Лазарев В. Б., Малов Ю. И. **«Электрохимия»**, 1969, 5, № 2, 246—247.
- 59. Фрумкин А. Н., Поляновская Н. С. «Ж. физ. химии», 1958, 32, № 1, 157-163.
- 60. Укше Е. А., Томских И. В. «Докл. АН СССР», 1963, 150, № 2, 347—348.
- 61. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлургических расплавах. Киев, «Наукова думка», 1972.
- 62. Bickerman J. J. Physical surfaces. New-York London, Acad. Press, 1970.
- 63. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В. Адсорбция органических соединений на электродах. М., «Наука», 1968.
- 64. Городецкая А. В., Фрумкин А. Н., Титиевская А. С. «Ж. физ. химии», 1947, 21, № 6, 675—688.
- 65. Parsons R. «Rev. pure and appl. Chem.», 1968, 18, № 6, 91-102.
- 66. Lawrence J., Parsons R., Payne R. «J. Electroanalyt. Chem.», 1968, 16, № 1, 193-201.
- 67. Shiffrin D. «J. Electroanalyt. Chem.», 1969, 23, № 1, 168-173.
- 68. Попель С. И. Поверхностные свойства расплавов. Сб. «Итоги науки
- и техники». Металлургия. 1969., М., ВИНИТИ, 1971. 69. Wartenberg H. «Angew. Chem.», 1957, 69, № 8, 258—262.
- 70. Игнатова Т. С., Назарова Т. И., Булдаков А. А. В сб. «Фи зическая химия поверхностных явлений при высоких температурах».
- Киев, «Наукова думка», 1971, с. 162—165.
- 71. Atterton D., Hoar T. «J. Inst. Metals», 1953, 81, 541-552.
- 72. Іващенко Ю. М., Єременко В. Н. «Основи прецизійного вимірювання поверхневої енергії розплавів за методом лежачої краплі», Київ, «Наукова думка», 1972.
- 73. Нарышкин И. И. «Тр. Ленинград. политехн. ин-та им. М. И. Калинина», 1957, № 188, 106—109.
- нина», 1957, № 188, 106—109. 74. Вилсон Д. Р. Структура жидких металлов и сплавов. М., «Металлургия», 1972.
- 75. Смирнов М. В., Степанов В. П., Шаров А. Ф. «Докл. АН СССР», 1971, 197, № 3, 631—634.
- 76. Смирнов М. В., Степанов В. П., Шаров А. Ф., Минченко В. И. «Электрохимия», 1972, 8, № 7, 631—634.
- 77. Смирнов М. В., Степанов В. П., Шаров А. Ф. «Электрохимия», 1973, 9, № 2, 147—151.
- 78. Карпачев С. В., Смирнов М. В. «Ж. физ. химии», 1947, 21, № 10, 1205—1212.
- 79. Царев Б. М. Контактная разность потенциалов. М. Л., ГИТТЛ, 1949.
- 80. Новаковский В. М., Укше Е. А., Левин А. И. «Ж. физ. химии», 1955, 29, № 10, 1847—1853.
- 81. Frumkin A. «Svensk Kemisk Tidskrift», 1965, 77, № 6-7, 300-320.
- 82. Trasatti S. «J. chem. Soc. Faraday Trans.», 1972, Part 1, 68, № 2, 229-236.
- 83. Trasatti S. «J. Electroanal. Chem.», 1971, 33, № 2, 351-364.
- 84. Taft E., Apker L. «J. Opt. Soc. Amer.», 1953, 43, № 1, 81-86.
- 85. Будевски Е., Витанов Г., Севастьянов Э., Попов А. «Электрохимия», 1969, 5, № 1, 90—92.
- 86. Бартенев В. Я., Севастьянов Э. С., Лейкис Д. И. «Электрохимия», 1970, 6, 1197.
- 87. Укше Е. А., Букун Н. Г. В сб. «Двойной слой и адсорбция на твердых электродах». Т. З. Тарту, Изд-во ТГУ, 1972, с. 264—271.
- 88. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М., «Мир», 1967.
- 89. Randles J., White W. «Z. Elektrochem.», 1955, 59, № 7-8, 666-670.
- 90. Паланкер В. Ш., Скундин А. М., Багоцкий В. С. «Электрохимия», 1966, 2, № 6, 640—645.
- 91. Hills G., Power P. «Trans. Faraday Soc.», 1968, 64, № 6, 1629-1636.

- 92. Ара Т., Эда К. «Дэнки кагаку», 1965, 33, № 10, 728-732.
- 93. Ара Т., Эда К. «Дэнки кагаку», 1966, 34, № 8, 686—691.
- 94. Ара Т. «Дэнки кагаку», 1967, 35, № 1, 9-14.
- 95. Hills G., Johnson K. «J. Electrochem. Soc.», 1961, 108, № 11, 1013-1018
- 96. Pineaux R. «C. r. Acad. sci.», 1964, 258, № 6, 1790—1794.
- 97. Clavilier J., Pineaux R. «C. r. Acad. sci.», 1965, 260, № 3, 891-894.
- 98. Pineaux R. «C. r. Acad. sci.», 1968, C267, № 22, 1449—1953.
- 99. Pineaux R. «C. r. Acad. sci.», 1969, C268, № 9, 788—793.
- 100. Леонова Л. С., Укше Е. А., Евтушенко В. В. «Электрохимия», 1972, 8, № 11, 1596—1600.
- 101. Леонова Л. С., Укше Е. А. «Электрохимия», 1973, 9, № 10, 1550—1553.
- 102. Букун Н. Г., Леонова Л. С. В сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». Ч. 2, Свердловск, 1973, с. 102—103.
- 103. Laitinen H. A., Osteryoung R. A. «J. Electrochem. Soc.», 1955, 102, № 10, 598-604.
- 104. Laitinen H. A., Gaur H. C. «J. Electrochem. Soc.», 1957, 104, № 12, 730-735.
- 105. Laitinen H. A., Roe D. K. «Coll. czechoslov. chem. commun.», 1960, 25, № 12, 3065-3067.
- 106. Укше Е. А., Букун Н. Г., Лейкис Д. И. «Докл. АН СССР», 1960, 135, № 5, 1183—1186.
- 107. Укше Е. А., Букун Н. Г., Лейкис Д. И. «Ж. физ. химии», 1962, 36, № 11, 2322—2328.
- 108. Букун Н. Г., Укше Е. А. «Ж. физ. химии», 1963, 37, № 6, 1401—1403.
- 109. Укше Е. А., Букун Н. Г., Лейкис Д. И. «Изв. АН СССР. Отд. хим. наук», 1963, № 1, 31—36.
- 110. Укше Е. А., Букун Н. Г., Лейкис Д. И. В сб.: «Физическая химия расплавленных солей и шлаков». М., Металлургиздат, 1962, с. 236—242.
- 111. Букун Н. Г., Укше Е. А. В сб.: «Поверхностные явления в металлургических процессах». М., Металлургиздат, 1963, с. 139—146.
- 112. Букун Н. Г., Укше Е. А. «Ж. прикл. химии», 1963, 36, № 9, 1965—1969.
- 113. Укше Е. А., Букун Н. Г. «Ж. физ химии», 1963, 37, № 7, 1646—1649.
- 114. Ukshe E. A., Bukun N. G., Leikis D. I., Frumkin A. N. «Electrochim. acta», 1964, 9, 4, 431–439.
- 115. Укше Е. А., Букун Н. Г. «Ж. неорг. химии», 1964, 9, № 4, 944—948.
- 116. Укше Е. А. Букун Н. Г. «Ж. неорг. химии», 1964, 9, № 7, 1766—1767.
- 117. Укше Е. А., Букун Н. Г. «Ж. неорг. химии», **1964**, **9**, № 10, 2494—2495.
- 118. Укше Е. А., Букун Н. Г. «Ж. неорг. химии», 1965, 10, № 2, 551—552.
- 119. Укше Е. А., Букун Н. Г. «Ж. неорг. химии», 1965, 10, № 3, 731—732.
- 120. Букун Н. Г., Укше Е. А. «Ж. неорг. химии», 1965, 10, № 3, 729—730.
- 121. Укше Е. А., Букун Н. Г. «Ж. неорг. химии», **1965**, **10**, № **4**, 1008—1010.
- 122. Укше Е. А., Букун Н. Г. «Электрохимия», 1965, 1, № 1, 113—114.
- 123. Укше Е. А., Букун Н. Г., Лейкис Д. И. В сб. «Физическая химия расплавленных солей». М., «Металлургия», 1965, с. 206—209.
- 124. Букун Н. Г., Свалов Г. Н. «Электрохимия», 1965, 1, № 7, 880—881.
- 125. Букун Н. Г., Свалов Г. Н. «Ж. неорг. химии», 1966, 11, № 8, 1988—1989,

- 126. Букун Н. Г., Укше Е. А. В сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков». Л., «Химия», 1968, с. 214-222.
- 127. Букун Н. Г., Укше Е. А., Ткачева Н. С. «Электрохимия», 1968, 4, № 12, 1409—1413.
- 128. Букун Н. Г., Ткачева Н. С. «Электрохимия», 1969, 5, № 5, 596—598.
- 129. Букун Н. Г., Ткачева Н. С. В сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков». Ч. 2. Кнев, «Наукова думка», 1969. с. 28—35.
- 130. Укше Е. А., Букун Н. Г., Ткачева Н. С. «Электрохимия», 1969. 5. № 12, 1421—1426.
- 131. Букун Н. Г., Ткачева Н. С., Укше Е. А. «Электрохимия», 1970, 6. № 8. 1215—1218.
- 132. Úkshe E. A., Bukun N. G. «J. Electroanal. Chem.», 1971, 32, № 2, 283-291.
- 133. Укше Е. А., Букун Н. Г., Лейкис Д. И., Фрумкин А. Н. В сб.: «Основные вопросы современной теоретической электрохимии». Ред. А. Н. Фрумкин. М., «Мир», 1965, с. 239—249.
- 134. Алексеева Р. А., Букун Н. Г. «Электрохнымыя», 1972, 8, № 3, 474—475.
- 135. Алексеева Р. А., Кузнецов В. А., Озорнина Г. А. «Электрохимия», 1967, 3, № 10, 1244—1245.
- 136. Алексеева Р. А., Кузнецов В. А., Таланова М. И. «Электрохимия», 1968, 4, № 1, 95—97.
- 137. Алексеева Р. А., Кузнецов В. А. В сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков». Л., «Химия», 1968, с. 223—227.
- 138. Алексеева Р. А., Кузнецов В. А. «Электрохимия», 1968, 6, № 11, 1351—1353.
- 139. Алексеева Р. А., Кузнецов В. А. «Электрохимия», 1969, 5, № 12, 1475.
- 140. Graves A., Inman D. «Nature», 1966, 208, 481-482.
- 141. Graves A., Inman D. In «Advances in electrochemistry and electrochem. engng.» Vol. 4. Ed. P. Delahay. New-York—London—Sydney, Wiley, 1966, p. 117—130.
- 142. Graves A., Inman D. In «EMF measurements in high-temperature systems». Ed. C. B. Alcock. London, Inst. of Mining and Metallurgie, 1968, p. 183-197.
- 143. Graves A., Inman D. «J. Electroanal. Chem.», 1970, 25, № 3, 357-372.
- 144. Graves A. Private commun., Dec., 1972.
- 145. Делимарский Ю. К., Кихно В. С. «Укр. хим. ж.», 1964, 30, № 11, 1156—1158.
- 146. Делимарский Ю. К., Кихно В. С. «Укр. хим. ж.», 1965, 31, № 1, 116—117.
- 147. Делимарский Ю. К., Кихно В. С. «Укр. хим. ж.», 1965, 31, № 8, 872—873.
- 148. Делимарский Ю. К., Кихно В. С. «Электрохимия», 1969, 5, № 2, 145—150.
- 149. Делимарский Ю. К., Кихно В. С. «Укр. хим. ж.», 1969, 35, № 5, 468—471.
- 150. Городыский А. В., Панов Э. В., Делимарский Ю. К. «Теор. и эксп. химия», 1968, 4, № 6, 766—773.
- 151. Делимарский Ю. К., Городыский А. В., Кихно В. С. «Теор. и эксп. химия», 1968, 4, № 4, 554—556.
- 152. Делимарский Ю. К., Панов Э. В., Тараненко В. И., Городыский А. В. В сб.: «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». Ч. П. Свердловск, 1973, с. 21—23.

- 153. Heus R. J., Tidwell T., Egan J. J. In «Molten salts: characterization and analysis». Ed. G. Mamantov. New-York—London, M. Dekker, 1969, p. 499—508.
- 154. Hill D., Fung K. W., Hsieh S., Lee H. L. «J. Electroanal. Chem.», 1972, 38, № 1, 57-63.
- 155. Fellner P., Matiašovsky K. «Electrochim. acta», 1972, 17, № 2, 233-237.
- 156. Fellner P., Matiašovsky K. «Chem. zvesti», 1972, 26, № 1, 36—40.
- 157. Бек Р. Ю., Лифшиц А. С. «Изв. сиб. отд. АН СССР, сер. хим. наук», 1967, № 14, 70—74.
- 158. Бек Р. Ю., Лифшиц А. С. «Изв. сиб. отд. АН СССР, сер. хим. наук», 1968, № 12, 8—12.
- 159. Бек Р. Ю., Лифшиц А. С. «Изв. сиб. отд. АН СССР, сер. хим. наук», 1968, № 12, 13—16.
- 160. Бек Р. Ю., Лифшиц А. С. «Изв. сиб. отд. АН СССР, сер. хим. наук», 1969, № 14, 120—122.
- 161. Ветюков М. М., Акгва Франсис. В сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков». Ч. 2, Киев, «Наукова думка», 1969, с. 35—42.
- 162. Графов Б. М., Укше Е. А. Электрохимические цепи переменного тока. М., «Наука», 1973.
- 163. Укше Е. А. Техника измерений электрохимического импеданса ИНХП АН СССР, М., 1973. Деп. ВИНИТИ, № 5718—73.
- 164. Укше Е. А. «Электрохимические гетерорезистивные системы в переменном токе» ИНХП АН СССР, М., 1971. Деп. ВИНИТИ, № 3220—71.
- 165. Укше Е. А. «Электрохимия», 1971, 7, № 2, 207—211.
- 166. Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р. «Электрохимия», 1966, 2, № 5, 604—608.
- 167. Рыбалка К. В., Лейкис Д. И. «Электрохимия», **1967**, **3**, № **3**, 383—387.
- 168. Букун Н. Г., Ткачева Н. С., Укше Е. А. «Электрохимия», 1968, 4, № 10, 1231—1233.
- 169. Укше Е. А. «Электрохимия», 1968, 4, № 9, 1116—11119.
- 170. Ткачева Н. С., Букун Н. Г., Укше Е. А. «Электрохимия», 1971, 7, № 5, 725—728.
- 171. Леонова Л. С., Укше Е. А., Букун Н. Г. «Электрохимия», 1970, 6, № 2, 249—252.
- 172. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. М., ИЛ, 1957.
- 173. Iseki S., Ohashi K., Nagaura S. «Electrochim. acta», 1972, 17, № 12, 2239-2247.
- 174. Укше Е. А., Рябухин Ю. М., Волкова С. В. «Изв. АН СССР, сер. Металлы», 1965, № 4, 89-91.
- 175. Укше Е. А., Букун Н. Г. «Усп. химии», 1961, 30, № 2, 243—273.
- 176. Укше Е. А. «Синтез электрохимических цепей переменного тока», ИНХП АН СССР, М., 1970, деп. ВИНИТИ, № 1410—70.
- 177. Blomgren E., Inman D., Bockris J. O'M. «Rev. Sci. Instrum.», 1961, 32, № 1, 11-18.
- 178. Есин О. А. «Ж. физ. химии», 1956, 30, № 1, 3—19.
- 179. Чизмаджев Ю. А. В сб.: «Основные вопросы современной теоретической электрохимии». Ред. А. Н. Фрумкин. М., «Мир», 1965, с. 250—252.
- 180. Догонадзе Р. Р., Чизмаджев Ю. А. «Докл. АН СССР», 1964, 157, № 4, 944—947.
- 181. Леви Г. А., Данфорд М. Д. В кн. «Строение расплавленных солей». Ред. Е. А. Укше. М., «Мир», 1966, с. 301—318.
- 182. Букун Н. Г., Укше Е. А. В сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков». Л., «Химия», 1968, с. 214—223.

- 183. Сотников А. И., Есин О. А. В сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков». Л., «Химия», 1968, с. 209—214.
- 184. Graves A. «J. Electroanal. Chem.», 1970, 25, № 3, 349-357.
- 185. Фрумкин А. Н., Пономаренко Е. Г., Бурштейн Р. Х. «Докл. АН СССР», 1963, 149, № 5. 1123—1126.
- 186. Венстрем Е. К., Лихтман В. И., Ребиндер П. А. «Докл. АН СССР», 1956, 107, № 1, 105—107
- 187. Воропаева Т. Н., Дерягин Б. В., Кабанов Б. Н. «Изв. АН СССР, отд. хим. наук», 1963, № 2, 257—268.
- 188. Bockris J. O'M., Argade S. D., Gileadi E. «Electrochim. acta», 1969, 14, № 12, 1259-1283.
- 189. Укше Е. А., Левин А. И. «Докл. АН СССР», 1955, 105, № 1, 119—123.
- 190. Червяков П. И., Парфенов Г. С. «Уч. зап. Омский гос. пед. ин-т», 1967, вып. 26, 58—65.

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ

УДК 541.1-143:538

М. В. Смирнов, В. Я. Кудяков

1. ВВЕДЕНИЕ

Расплавленные соли широко применяются в качестве электролитов для получения целого ряда металлов и их сплавов, имеющих важное значение для современной техники. В последнее время они используются в качестве неводных сред для осуществления многих технологических процессов, где применение воды по каким-либо причинам исключается. Поэтому возрос интерес к глубокому, систематическому изучению свойств и структуры расплавленных солей и их смесей. С практической точки зрения наибольший интерес представляют галогениды щелочных и щелочноземельных металлов. Эти соединения являются особым классом ионных жидкостей с преобладанием дальнодействующего кулоновского взаимодействия между ионами и сохранением ближнего порядка.

Для всестороннего изучения физико-химических свойств солевых расплавов и выявления во всем многообразии характера взаимодействия их ионов привлекаются самые разнообразные методы, в том числе и магнитные.

Современные исследования показали, что магнетизм является универсальным свойством веществ, обусловленным спиновым и орбитальным магнитными моментами электронов в атомах, а также магнитными моментами их ядер [1—7]. По своим магнитным свойствам вещества делятся на диа-, пара-, ферри-, ферро- и антиферромагнетики. Наиболее распространенными из них, с которыми приходится чаще всего сталкиваться в практической деятельности и, в частности, при изучении расплавленных солей, являются диа- и парамагнетики.

Диамагнетизм присущ всем соединениям и элементам без исключения. Он связан с движением электронов вокруг ядер атомов и ионов. В отсутствие внешнего магнитного поля результирующий собственный магнитный момент диамагнитных веществ равен нулю. При наложении поля *H* движение электронов по орбиталям изменяется таким образом, что результирующий магнитный момент атома направлен противоположно вектору приложенного поля. В результате этого напряженность поля в объеме вещества, индукция *B*, будет отличаться на величину, определяемую его намагниченностью *I*: $B = H + 4\pi I$. Отношение намагниченности вещества к напряженности наложенного поля называется объемной магнитной восприимчивостью вещества: $\chi_{06} = I/H$. Обычно имеют дело не с объемной, а с удельной магнитной восприимчивостью χ_{ya} , равной $\chi_{ya} = \chi_{06}/\rho$, где ρ — плотность вещества. Магнитная восприимчивость диамагнетиков отрицательна и очень мала по величине (~ $10^{-6} cm^3$).

Классическая теория диамагнетизма была разработана Ланжевеном [8—9]. На основании теоремы Лармора [10] для орбитального движения электронов вокруг ядер Ланжевен получил выражение магнитного момента атомов, у которых все электроны спарены:

$$P_{M} = \frac{e^{2}H}{4mC^{2}} \sum_{i} \rho_{i}^{2}.$$

Здесь *е, т* и р — заряд, масса электрона и проекция радиуса орбиты его вращения на плоскость, перпендикулярную вектору внешнего магнитного поля; С — скорость света; *H* — напряженность внешнего магнитного поля. Так как намагниченность вещества *I* равна сумме магнитных моментов его атомов *P_M*, для магнитной восприимчивости моля атомов имеем

$$\chi_{M} = \frac{Ne^{2}}{6mC^{2}} \sum_{i} \overline{r_{i}^{2}},$$

где N — число Авогадро, а r_i — расстояние *i*-го электрона от ядра атома.

Приводимые выше уравнения справедливы лишь при сохранении сферической или осевой симметрии электронных оболочек атомов по отношению к вектору внешнего магнитного поля, когда применима теорема Лармора. Если такая симметрия отсутствует, то, как показывает квантовая механика [11], величина средней магнитной восприимчивости диамагнетиков выражается более сложным двучленным равенством:

$$\mathbf{x} = -\frac{Ne^2}{6mC^2} \sum_{l} \bar{r}_{l}^2 + \frac{2}{3N} \sum \frac{|(k|w|l)|^2}{E_l - E_k},$$

в котором k, w, и l — волновые функции электронов, а E_l и E_k — энергии электронов в основном и возбужденном состояниях атома. Добавочный член обратен по знаку первому, связанному с «чистым» диамагнетизмом. Поэтому его можно рассматривать как некий парамагнитный вклад, связанный не с наличием неспаренных электронов, а обусловленный наруше-

нием сферической или осевой симметрии плотностей электронных облаков в атоме. Оба слагаемых не зависят ни от температуры, ни от напряженности магнитного поля, что весьма затрудняет их экспериментальное определение в отдельности.

Точный расчет парамагнитной компоненты восприимчивости, к сожалению, также невозможен, ибо для этого необходимо знать все волновые функции ψ_k и ψ_l и их собственные значения в отсутствие возмущающего поля Н, которые практически никогда неизвестны. Однако его величину можно оценить в случае двухатомных молекул из экспериментальных данных об их вращательных спектрах [12, 13]. Для этого необходимо из спектроскопических измерений найти момент инерции молекулы относительно оси, проходящей через центр тяжести, а также произвести исследования эффекта Зеемана на молекулярных пучках. Вторым источником сведений о парамагнитной составляющей являются опытные данные о сверхтонком расщеплении в спектрах ЭПР соединений [14]. Парамагнитную компоненту диамагнетизма можно вычислить также, если известен диамагнитный вклад в суммарную измеряемую на опыте магнитную восприимчивость вещества. Этот вклад рассчитывают одним из предложенных методов [15-17] на основании уравнения Ланжевена, что было проделано для многих веществ рядом авторов [18-22], или из определяемых на опыте статических поляризуемостей а вещества, используя формулу Кирквуда [23]:

 $\chi_{M} = -\frac{Ne^{2}\sqrt{a_{0}}}{4mc^{2}} \cdot \sqrt{ka} = -3,11 \cdot 10^{-6} \sqrt{ka},$

где $a_0 = \frac{\hbar^2}{mC^2}$ — боровский радиус; k — полное число электронов.

Парамагнетизм присущ веществам, атомы которых обладают нечетным числом электронов или нескомпенсированными спиновыми магнитными моментами, поэтому атомы или ионы парамагнетиков в отличие от диамагнетиков имеют постоянный собственный магнитный момент. Во внешнем магнитном поле они ориентируются по направлению силовых магнитных линий поля и, в отличие от диамагнетиков, втягиваются в него.

В классической теории парамагнетизма, разработанной Ланжевеном [8, 9], предполагается, что атомы или ионы представляют собой элементарные постоянные магнитики, ориентирующиеся в направлении поля, а их тепловое движение нарушает эту ориентацию. При выводе не учитываются межатомные или межмолекулярные взаимодействия. Парамагнитная восприимчивость, зависит от температуры: $\chi_M = N\mu^2/3kT$ (N — число Авогадро; μ — постоянный магнитный момент; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура).

Квантово-механическое объяснение явления парамагнетизма, данное Ван-Флеком [11], приводит к практически аналогичному уравнению для температурной зависимости парамагнитной восприимчивости: $\chi_M = N\mu^2/3kT + N\alpha$. Здесь μ^2 — квадрат низкочастотной слагающей вектора магнитного момента, усредненной по времени и по различным основным состояниям, согласно больцмановскому распределению; $N\alpha$ — не зависящий от температуры член, объединяющий высокочастотные элементы магнитного вектора и диамагнитную часть. Магнитный момент атома парамагнетика складывается из орбитального и спинового; их соотношение меняется в зависимости от состояния атома. Обычно постоянный атомный магнитный момент выражают в единицах магнетона Бора, величина которого $\beta = = eh/4\pi mC = 0.917 \cdot 10^{-20}$ $gp \cdot g^{-1}$. Магнитная восприимчивость парамагнитных веществ имеет величины ~ 10^{-3} — 10^{-6} см³/моль, т. е., как правило, больше диамагнитной восприимчивости.

Все парамагнетики, естественно, обладают скрытым диамагнетизмом. Поэтому их магнитная восприимчивость складывается из диа- и парамагнитных составляющих: $\chi_M = \chi_p + \chi_d$. Расплавленные соли, существующие, как правило, при температурах выше точек Кюри и Нееля, являются диа- и парамагнетиками. Последняя группа включает соли, имеющие в своем составе ионы с неспаренными во внешних оболочках спинами электронов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Методы измерения диа- и парамагнитной восприимчивости веществ можно разделить на две группы. Первая из них охватывает способы, основанные на определении механической силы, с которой магнитное поле воздействует на исследуемый образец (выталкивает или втягивает ero [24-28]). Вторая группа включает радиочастотные или индукционные измерения, когда определяются изменения индуктивности или резонансной частоты высокочастотного колебательного контура соленоида при помещении в него исследуемого вещества [29, 30]. Наиболее широкое распространение в частоящее время получили методы первой группы: методы Фарадея и Гуи. Первый из них требует меньшее количество вещества: образец небольших размеров помещается в магнитное поле с максимальным значением произведения $H \frac{dH}{dx} \left(\frac{dH}{dx} - \text{градиент} \right)$ напряженности поля в направлении х), практически постоянным в определенном объеме. Во втором исследуемое вещество, находящееся в длинном однородном цилиндре, вводится в переменное магнитное поле с фиксированными значениями напряженности на концах образца. Оба метода сводятся к измерению силы, действующей на образец. Она равна

 $f = M \frac{dH}{dx}$. Так как $\chi_{o6} = I/H$, а величина магнитного момента М пропорциональна объему или массе вещества, то $f = v \chi_{o6} H \frac{dH}{dx}$ или $f = m \chi_{ya} \cdot H \frac{dH}{dx}$, где v-объем, m-масса, χ_{об} и χ_{ул}. — объемная и удельная магнитные восприимчивости образца; Н и $\frac{dH}{dx}$ — напряженность и градиент напряженности магнитного поля. При измерениях по методу Гуи магнитное поле воздействует на образец исследуемого вещества с силой $f = \frac{1}{2} (\chi_1 - \chi_2) S (H_1^2 - H_2^2)$, где χ_1 и χ_2 - магнитные восприимчивости вещества и среды; Н₁ и Н₂-напряженности магнитного поля на концах образца, а 5-площадь его сечения, которая должна быть одинаковой по всей высоте. Кроме того. в этом случае необходимо сохранять разность $H_1 - H_2$ постоянной, что не всегда легко сделать при исследованиях в широких температурных интервалах, когда часто происходят трудно контролируемые изменения геометрии и объема образцов.

Обычно при измерениях пользуются эталонными веществами с известной магнитной восприимчивостью χ_0 , по которой калибруют весы. Тогда, магнитная восприимчивость исследуемого вещества χ равна $\chi = \frac{m_0}{m} \chi_0 \frac{f}{f_0}$, где m_0 и m—массы эталона и исследуемого вещества, а f_0 и f—силы воздействия на них одинакового магнитного поля.

Конструкции магнитных весов, работающих по методу Фарадея и Гуи, могут быть весьма разнообразными в зависимости от природы исследуемого вещества и температур измерения. Они различаются устройством магнитной системы, конфигурацией и напряженностью поля, способом регистрации его воздействия на образец и т. п. Подробное описание магнитных весов различных вариантов можно найти в оригинальных и обзорных работах по магнетохимии и магнитным измерениям [31—57].

Мы остановимся детально лишь на описании экспериментальной установки, которая была использована при измерении методом Фарадея магнитной восприимчивости твердых и расплавленных солей в широком интервале температур от комнатной до 1100° C [58]. Схематически она изображена на рис. 1. Электромагнит создает поле напряженностью до ~20 кэ в межполюсном зазоре ~35 мм. Обмотки его катушек питаются постоянным током силой до ~30 а, которая поддерживается постоянной при задаваемых значениях с точностью до $\pm 10^{-3}$ а. Это осуществляется с помощью стабилизатора постоянного тока, собранного на транзисторах [59—61]. В системе контролирования и регистрации горизонтально направленной силы, действующей на образец, используется маятник. Он представляет собой легкую кварцевую трубку со сменными балансирами в горизонтальной и вертикальной плоскостях. Опора маятника крепится к подвеске, на которой располагаются два цилиндрических постоянных магнита из викалоя с разными по-

люсами в вертикальной плоскости, чтобы исключить влияние магнитных помех. Положение подвески по отношению к основанию весов фиксируется двумя тонкими натянутыми вольфрамовыми нитями диаметром ~ 0.06 мм. Они пропускаются через рубиновые подшипники: натяжение нитей осуществляется и регулируется специальным приспособлением. Перемещения маятника через систему рычагов передаются зеркалу, укрепленному на оси с корундовыми концами, вращающемуся на рубиновых подпятниках. В целом оптическая система, включающая зеркало, линзу, осветитель и шкалу, позволяет наблюдать смещение маятника на ~5. ·10-3 мм, что отвечает величине магнитной восприимчивости порядка ~ 3·10⁻⁸ см³. При измерениях маятник возвращается в исходное положение с помощью устройства, состоящего из четырех последовательно соединенных соленоидов, жестко укрепленных на основании весов. Для сглаживания малых пульсаций тока, возникающих в катушках весов в результате вибраций маятника, соленоиды шунтируются попарно диодами,



Рис. 1. Устройство маятниковых магнитных весов:

І-подвеска; 2-соленоиды компенсационные; З-магниты из викалоя; 4-балансиры; 5-система рычагов, вращающих зеркало; 6-подпатники агатовые; 7-зеркало; 8-пружины из бериллиевой бронзы; 9-нить вольфрамовая; 10-подшипники рубиновые; 11-приспособление натягивання нити; 12-опора маятника; 13штифт направляющий; 14-стержень кварцевый полый; 15-ампула кварцевая; 16-полюса матнита

имеющими малое время рассасывания неосновных носителей. С одной стороны, это уменьшает время успокоения маятника, так как ликвидируется паразитная колебательная система, а с другой — исключает возможность появления индукционных токов в цепи соленоидов.

12-4914

Компенсационные токи в катушках весов, возвращающие маятник в исходное положение, измеряются с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-6}$ а по омическому падению напряжения на образцовом сопротивлении величиной 1 ом.

В тех случаях, когда исследуемое вещество (например, расплавленная соль) находится в ампуле, фиксируется суммарная магнитная восприимчивость ампулы с веществом. Чтобы получить искомую величину, необходимо произвести два измерения: с пустой ампулой и ампулой, заполненной образцом. Если I — компенсационный ток при измерениях ампулы с исследуемым веществом, I_0 — ампулы с эталонным веществом и I_a — пустой ампулы, то искомая удельная магнитная восприимчивость равна $\chi = \chi_0 \frac{(I-I_a)}{(I_0 - I_a)} \cdot \frac{m_0}{m}$.

Навеска исследуемого или эталонного вещества помещается в кварцевой ампуле, которая припаивается или прикрепляется на шлифе к нижнему концу кварцевой трубки маятника. Естественно, что применение кварцевого стекла в качестве материала контейнера допустимо лишь в тех случаях, когда исследуемое вещество с ним не взаимодействует. В противном случае результаты измерений будут искажаться вкладом магнитной восприимчивости продуктов реакции. Ампула с исследуемым веществом нагревается в электрической печи, представляющей собой кварцевую пробирку с бифилярной спиралью из платиновой проволоки, питаемой постоянным током. Температуру можно менять от ~22 до 1100°C и поддерживать при задаваемых значениях постоянной с точностью ±5°. Она контролируется платина—платинородиевой термопарой, находяшейся на расстоянии 5 мм от образца исследуемой соли. Печь находится между полюсами магнита и имеет достаточно протяженную зону нагрева для того, чтобы свести к минимуму градиент температур в образце. Нагревательная спираль печи закрывается слоем из тонкоизмельченной смеси окиси алюминия и асбеста, служащим в качестве теплоизолятора.

Ошибка измерений магнитной восприимчивости складывается, в основном, из погрешностей, связанных с взвешиванием ампулы, исследуемого вещества и эталона, а также с измерением компенсационных токов. Погрешность измерения абсолютного значения магнитной восприимчивости можно оценить

по выражению:
$$\Delta \chi = \pm$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{i} \left(\frac{\partial \chi}{\partial x_{i}}\right)^{2} \Delta x_{i}^{2}}{\sum_{i} \left(\frac{\partial \chi}{\partial x_{i}}\right)^{2} \Delta x_{i}^{2}}},$$

где x — определяемая на опыте величина (вес или компенсационный ток). Общая погрешность измерений на данной установке не превышает $\pm 1,5\%$. Когда магнитная восприимчивость одного образца измеряется в зависимости от температуры, то точность и достоверность результатов измерений значительно повышается, поскольку исключается целый ряд ошибок, источником которых являются дополнительные операции, производимые при замене одного маятника на другой с различными ампулами.

При исследовании веществ с малой магнитной восприимчивостью — парамагнетиков и, особенно, диамагнетиков — особое внимание необходимо уделять чистоте исследуемых образцов, ампулы и всех остальных частей маятника, находящихся в магнитном поле, потому что даже ничтожные примеси ферромагнитных веществ могут сильно исказить результаты измерений. Одним из критериев магнитной чистоты может служить зависимость измеряемой величины магнитной восприимчивости от напряженности магнитного поля. Отсутствие такой зависимости свидетельствует о том, что образец практически не содержит ферромагнитных примесей.

3. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Галогениды щелочных и щелочноземельных металлов относятся к типичным ионным соединениям, частицы которых имеют электронные конфигурации благородных газов. Поэтому все они являются диамагнетиками. В литературе имеются многочисленные работы, посвященные изучению магнитных свойств этого класса соединений в твердом состоянии [62-68] и в водных растворах [69—76] при комнатных температурах. Наиболее тщательные измерения были выполнены Бриндли и Гоаром [62, 63] с порошками галогенидов щелочных металлов методом Гуи. Используя разностный метод, авторы установили, что для многих из исследуемых соединений магнитную восприимчивость можно представить с известным приближением как аддитивную величину из магнитных восприимчивостей составляющих их ионов. Однако по мере увеличения разности в размерах катионов при одинаковых анионах или анионов при одинаковых катионах наблюдаются все большие отклонения от правил аддитивности, если ионам приписывать какие-либо постоянные значения магнитной восприимчивости. Это свидетельствует о том, что на величине магнитной восприимчивости молекулы существенно сказывается и характер связи между ионами, т. е. их взаимное влияние друг на друга. Именно этим обусловлено различие между теоретически рассчитанными диамагнитными восприимчивостями соединений с применением принципа аддитивности и измеренными на опыте их значениями, причем первые, как правило, превышают. В монографии Дорфмана [3] детально разобраны причины этого явления, которое связывается с наличием деформации электронных оболочек ионов и возникновением вследствие этого парамагнитного вклада. Диамагнитные восприимчивости галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов в водных растворах отличаются от их величин для кристаллов. Это обстоятельство объясняется тем, что

12*

растворение подобных солей в воде сопровождается диссоциацией на ионы и сольватацией их дипольными молекулами воды. Оба процесса должны приводить к возрастанию диа- и уменьшению парамагнитной составляющих вследствие разбухания электронных оболочек, и поэтому к большей симметрии в растворе, чем в кристалле, что и наблюдается в эксперименте [72, 73]. Однако для солей с катионами, обладающими достаточно большим ионным моментом (Mg^{2+} , Li⁺, Na⁺ и др.), напротив происходит «кажущееся» увеличение парамагнитной составляющей, в основном, за счет вклада, обусловленного сильным искажением электронных оболочек полярных молекул воды [6, 7, 72, 73].

Расплавление галогенидов щелочных металлов приводит практически к полной диссоциации их на ионы, и измеряемую на опыте магнитную восприимчивость следует рассматривать как сумму магнитных восприимчивостей отдельных структурных единиц расплава.

В отечественной и зарубежной литературе до последнего времени не было работ, в которых магнитная восприимчивость ионных кристаллов измерялась бы в зависимости от температуры. Лишь в одном сообщении [69] высказано предположение о том, что она практически не зависит от температуры, поскольку эти соединения являются типичными диамагнетиками. С целью выяснения, насколько это предположение соответствует действительности, была измерена магнитная восприимчивость хлоридов натрия, калия, рубидия и цезия [58] и бромидов и йодидов калия и цезия [78, 79] в интервалах температур от комнатной до температуры плавления. Большое внимание уделялось чистоте исходных солей, в особенности, исключению примесей пара- и ферромагнетиков. Соли (NaCl, KCl, RbCl и CsCl) были особой или спектральной чистоты, некоторые (CsBr и CsJ) подвергали очистке многократной зонной плавкой. Их хорошо обезвоживали в вакууме и хранили в герметических ампулах. Все операции с солями производили в атмосфере тщательно очищенного аргона [58, 80].

В ряду фторидов, хлоридов, бромидов и йодидов щелочных и щелочноземельных металлов магнитная восприимчивость возрастает от лития к цезию [58, 62—79]. У хлоридов щелочных металлов она остается неизменной почти до температур плавления. Диамагнитная восприимчивость хлоридов натрия и калия начинает заметно возрастать с температурой вблизи их точек плавления (для NaCl на 70°, а для KCl на 30—40° ниже их температуры плавления). У хлорида рубидия и особенно у хлорида цезия температуры, при которых наблюдается повышение диамагнитной восприимчивости, практически совпадают с температурами плавления этих солей. Интересно отметить, что зависимость восприимчивости KCl и NaCl от температуры проявляется при тех же значениях, при которых наблюдается сильное увеличение параметров их решеток [81], а также резкое изменение тангенса угла диэлектрических потерь [82, 83].

В отличие от хлоридов у бромидов и йодидов диамагнитная восприимчивость меняется с температурой в более широких ее интервалах (рис. 2). При этом для твердых бромидов и йодидов калия и цезия наблюдается линейная зависимость $\chi = a + bT$, которая нарушается вследствие более сильного возрастания χ с температурой вблизи точек плавления так же, как и у хлори-



Рис. 2. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости галогенидов щелочных металлов: 1-CsJ; 2-CsBr; 3-CsCl; 4-KJ; 5-KBr; 6-KCl; 7-RbCl; 8-NaCl; вертикальными стрелками указаны температуры плавления

дов. Разность между температурами плавления и начала наиболее сильного изменения $\partial \chi / \partial T$ уменьшается с увеличением размеров ионов (как катионов, так и анионов соли). Значения постоянных *a* и *b*, найденных методом наименьших квадратов из экспериментальных данных для указанных солей и интервалов температур, приведены в табл. 1.

В этих же работах установлен интересный экспериментальный факт: ориентация кристаллов при охлаждении расплавленных галогенидов щелочных металлов в магнитном поле. Измерения магнитной восприимчивости полученных таким путем ориентированных кристаллов показали, что они магнитно изотропны. Этого, по-видимому, и следовало ожидать, поскольку указанные соединения имеют высокую кубическую симметрию.

Первые работы по измерению магнитной восприимчивости расплавленных галогенидов выполнены в связи с изучением природы растворов металлов в их жидких солях [84—90]. КаТаблица 1

Значения постоянных в уравнении температурной зависимости магнитной восприимчивости галогенидов щелочных металлов

	Жи	дкая фаза, 2	K·10 [€]	Тв	ердая фаза,	X · 10•
Соль	- <i>a</i>	-b·103	Температур- ный интер- вал, °К	-a	-b·10*	Температур- ный интер- вал, °К
NaCl KCl KCl RbCl CsCl KBr KJ CsBr	$\begin{array}{c} 30,6\\ 39,4 \ [58]\\ 37,2 \ [87]\\ 48,0\pm0,1\\ 58,6\pm0,1\\ 55,2\\ 70,1\pm0,1\\ 67,6\pm0,1 \end{array}$	$\begin{array}{c}\\ 1,3 [87]\\ 1,0\pm0,1\\ 1,8\pm0,1\\\\ 2,0\pm0,1\\ 2,4\pm0,1 \end{array}$		$30,038,748,059,253,3\pm0,168,4\pm0,166,5\pm0,1$	$\begin{array}{c}\\\\ 0,24\pm 0,2\\ 0,67\pm 0,4\\ 2,5\pm 0,1\\ 2,6\pm 0,1 \end{array}$	

ких-либо выводов из своих исследований, касающихся расплавленных солей, авторы этих сообщений почти не делают. В одном из них [87] обнаружена слабая температурная зависимость магнитной восприимчивости для хлорида калия, в другом [85] отмечены различные значения магнитной восприимчивости хлорида кадмия для двух температур, причем в обоих случаях при увеличении температуры магнитная восприимчивость возрастает. Систематическое изучение магнитной восприимчивости расплавленных солей в зависимости от их состава и температуры начато на расплавленных галогенидах щелочных металлов [58, 78, 79], являющихся типичными ионными жидкостями.

Магнитная восприимчивость расплавленных бромида и йодида калия, хлорида рубидия и галогенидов цезия линейно возрастает с температурой: $\chi = a + bT$. Значения постоянных a и bдля всех исследованных солей в указанных температурных интервалах приведены в табл. 1. Как и в случае твердых электролитов, магнитная восприимчивость расплавленных галогенидов щелочных металлов возрастает с температурой тем сильнее, чем больше размеры и поляризуемость входящих в их состав ионов.

Диамагнитная восприимчивость расплавленных галогенидов щелочных металлов выше соответствующих твердых солей (см. табл. 1 и 2). Разность магнитной восприимчивости соли в твердом и жидком состояниях возрастает с увеличением радиусов и поляризуемостей входящих в ее состав ионов, что можно видеть из данных, приводимых на рис. 3 и 4. Следует отметить, что этот эффект проявляется особенно сильно при одновременном увеличении размеров и поляризуемостей катионов и анионов соли и достигает максимума ~ $4 \cdot 10^{-6}$ у йодида цезия. То, что магнитная восприимчивость галогенидов щелочных металлов в очень широком интервале температур — от комнатной до ~ 1100° С меняется в большей своей части при плавлении, сви-

детельствует о глубоких структурных изменениях, сопровождающих этот фазовый переход. Полагая, $\chi_{изм} = \chi_d + \chi_p$ и считая, что диамагнитная составляющая магнитной восприимчивости наиболее консервативна [6, 7], можно, вероятно, связать наб-







Рис. 4. Зависимость магнитной восприимчивости галогенидов: 1-калия, 2-цезия при фазовом переходе: а-от радиусов и б-от поляризуемостей анионов

людаемые на опыте изменения диамагнитной восприимчивости с уменьшением парамагнитной составляющей при плавлении вследствие большей симметрии в распределении электронных облаков и зарядов у ионов в жидкой фазе.

Согласно автокомплексной модели [91, 92] в расплаве существуют группировки тетраэдрической конфигурации MX₄³⁻ с расстояниями М+-Х-, равными сумме кристаллохимических радиусов [97], и относительно свободные элементарные катионы щелочных металлов М+ (при плавлении объем соли увеличивается на ~20% [94, 95]). Автокомплексы МХ₄³⁻ образуются. в результате наложения на ион-ионное взаимодействие иондипольного взаимодействия между центральным катионом и стянутыми вокруг него анионами X-, которые при этом поляризуются. Для изолированных симметричных тетраэдрических группировок при одинаковых анионах суммарный поляризационный эффект должен быть равен нулю. Следовательно, у этих структурных единиц расплава должен отсутствовать собственный парамагнетизм. В этом отношении комплексный анион MX₄³⁻, по-видимому, аналогичен иону NH₄⁺, вся парамагнитная составляющая которого мала (она возникает и меняется лишь под воздействием окружающей среды — электрических полей ближайших соседей). При близких значениях кристаллических радиусов ионов NH₄⁺ и Rb⁺ парамагнетизм галогенидов аммония меньше соответствующих солей рубидия [6]. Катионы щелочных металлов, находящиеся во вторых координационных сферах, имеют ослабленную связь с комплексными анионами, в результате чего распределение плотности электронных облаков ближе к сферической по сравнению с кристаллами. Именно этим можно объяснить уменьшение парамагнитной составляющей при плавлении. Исходя из этих модельных представлений, можно оценить величину парамагнитной компоненты восприимчивости для расплавленных галогенидов щелочных металлов [96], которая, как показано расчетами, уменьшается при плавлении ионных кристаллов.

Определяемая на опыте суммарная магнитная восприимчивость расплава складывается из восприимчивостей катионов комплексообразователей χ_{M^+} , анионов галогенов χ_{X^-} , находящихся в первых координационных сферах, и катионов χ'_{M^+} вторых координационных сфер:

$$\chi_{MX} = \frac{1}{4}\chi_{M^+} + \chi_{X^-} + \frac{3}{4}\chi'_{M^+}.$$
 (1)

Согласно Ван-Флеку, для любой структурной компоненты вещества

$$\chi = -\frac{Ne^2}{6mC^2} \sum_{l} \bar{r}_{l}^2 + 2/3N \sum_{l=k} \frac{|(k|w|l)|}{E_l - E_k}.$$
 (2)

Здесь первый член представляет диамагнитную, а второй парамагнитную составляющие: $\overline{r_i^2} = (k | r_i^2 | k) = \int \psi_k r_i^2 \psi_k d\tau$, ψ_k невозмущенные волновые функции; $k = \gamma I M$, $l = \gamma' I' M'$ и γ дополнительный набор квантовых чисел; I — квантово-механический момент, M — проекция полного момента; $(E_l - E_k)$ — разность энергий между нормальным (k) и возбужденным (l) состояниями иона. Сумма

$$\sum_{\neq k} \frac{|\langle k | w | l \rangle|^2}{E_l - E_k} = \Delta E = \sum_{\gamma' I'} \frac{|\langle \gamma I M | w | \gamma' I' M \rangle|^2}{E_{\gamma I} - E_{\gamma' I'}}$$
(3)

является поправкой к энергии уровня во втором приближений теории возмущений. Каждое слагаемое в выражении (1) можно рассчитать из равенства (3), которое хорошо оправдывается в случае веществ, состоящих из ионов с оболочками инертных газов.

Диамагнитную составляющую уравнения (3) можно преобразовать в соотношение:

$$\chi_{d} = \frac{e^{2}a^{2}}{6mC^{2}} \sum_{nl} 2\left(2l+1\right) \int_{0}^{\infty} f_{nl}^{2}(r) r^{2} dr.$$
(4)

Уравнение (4) позволяет рассчитать диамагнитную составляющую всех структурных единиц расплава. Для этого нужно знать радиальные волновые функции. В случае ионов, входящих в состав комплекса, они должны быть близки по величине к их значению в кристаллах, так как кратчайшие катион-анионные расстояния в расплаве мало отличаются от межионных расстояний в твердых солях при комнатной температуре. Волновые функции для катионов, находящихся во второй координационной сфере, согласно автокомплексной модели, должны быть близки к волновым функциям свободных ионов, которые были рассчитаны Хартри [97—99]. Учет влияния ближайших соседей производился по методу Петрашень и сотр. [100, 101]. Результаты расчетов приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Составляющие диа- и парамагнитной восприимчивостей хлоридов щелочных металлов в жидком и кристаллическом состояниях

	-X·10° (эксперимент)	$-\chi_{d} \cdot 10$	06, (расчет)	χ _p .10 ⁶	(расчет)
Соль	кристалл	расплав вблизи точ- ки плавле- ния	кристалл	расплав вблизи точ- ки плавле- ния	кристалл	расплав вблизи точ- ки плавле- ния
LiC]	_		23.9	23,7	_	
NaCl	30,0	30,6	29,2	28,3	(0,8)	(-2,3)
KCl	38,7	39,4	40,9	39,9	2,2	0,5
CsCl	48,0	48,9	52,2 71.5	51,4 70.0	4,2	2,5

В отличие от диамагнитной, парамагнитную составляющую невозможно рассчитать теоретически в конденсированных системах (в твердых телах и жидкостях), так как нет надежного способа учесть возмущающее действие электрических полей ближайших соседей на конфигурацию их электронных оболочек. Поэтому приходится ограничиться лишь оценкой этой величины по разности между экспериментально измеряемой на опыте суммарной магнитной восприимчивостью вещества χ и рассчитываемой теоретически диамагнитной составляющей. Полученные таким образом значения χ_p также приводятся в табл. 2 для твердого и жидкого состояний.

Диамагнитная составляющая солей незначительно уменьшается при плавлении. Поэтому наблюдаемые на опыте увеличения суммарной диамагнитной восприимчивости таких ионных соединений можно связать с уменьшением парамагнитного вклада при переходе от твердой к жидкой фазе.

Вероятно, что в реальных жидкостях парамагнитная компонента не исчезает полностью в результате хотя и ослабленного, но все же еще значительного взаимодействия комплексных анионов MX_4^{3-} с элементарными катионами M^+ вторых координационных сфер.

4. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ И Расплавленных галогенидов ряда металлов

В литературе имеется несколько публикаций о магнитных свойствах солей, представляющих собой сильно ассоциированные соединения [86, 88]. Так, Начтрибом [86] измерена магнитная восприимчивость расплавленных BiCl₃ и CdCl₂ в зависимости от температуры. Установлено, что они оба являются диамагнитными и в пределах точности измерений не зависящими от температуры. Молярная восприимчивость BiCl₃ и CdCl₂ равна соответственно —88,4 · 10⁻⁶ и —70,85 · 10⁻⁶. Следует отметить, что диамагнитная восприимчивость жидких солей больше, чем твердых.

Представляет интерес работа [85], в которой определены восприимчивости PbCl₂, CdCl₂, Hg₂Cl₂ в кристаллическом и расплавленном состояниях. Все соединения как твердые, так и жидкие диамагнитны, причем диамагнетизм их в расплавленном состоянии значительно выше. Увеличение диамагнитной восприимчивости при фазовом переходе хлоридов висмута, ртути и кадмия авторы работы [85] связывают с перестройкой структуры солей при плавлении. В частности они считают, что фазовый переход сопровождается диссоциацией этих солей на ионы. В этой же работе установлено, что диамагнитная восприимчивость расплавленной каломели заметным образом увеличивается с температурой. _{Хнд,СI,} для 550 и 580° С равны -122,5·10⁻⁶ и -127,2·10⁻⁶ см³/моль соответственно. Интересно, что магнитная восприимчивость застывших солевых плавов отличалась от восприимчивости этих солей в порошкообразных состояниях. Так, для застывших расплавов CdCl₂, Hg₂Cl₂ и Pb-Cl₂ она равна —71,5·10⁻⁶; —113,1·10⁻⁶ и —66,8·10⁻⁶, а для порошков —66,8·10⁻⁶; —104,2·10⁻⁶ и —74,7·10⁻⁶ см³/моль. У других исследованных солей подобного эффекта не наблюдалось. Сами исследователи [85] не обсуждают причины этого явления. Возможно, что отмеченный эффект обусловлен какими-то примесями, содержащимися или в застывших солевых плавах, или в порошкообразных солях.

Гретхейм и сотр., изучая растворы щелочноземельных металлов в их галогенидах, измерили магнитные свойства SrCl₂, BaCl₂ и BaBr₂ [89, 90].

Диамагнитная восприимчивость расплавленных галогенидов бария незначительно увеличивается с повышением температуры и оказывается больше восприимчивости этих солей в твердом состоянии. Так, магнитная восприимчивость хлоридов бария и стронция возрастает на ~ $-5,1\cdot10^{-6}$ и ~ $-1,1\cdot10^{-6}$ (значения магнитной восприимчивости кристаллических солей взяты из работы [6]). Наблюдаемую зависимость χ от t можно выразить следующими уравнениями:

и

 $\chi_{\text{BaBr}_{s}} = -[93,9+0,012(t-1000)] \cdot 10^{-6}.$

 $\chi_{\text{BaCl}} = -[77,7+0,022(t-1000)] \cdot 10^{-6}$

Здесь t — температура, °С.

Таким образом, все имеющиеся в литературе данные по магнитным свойствам рассмотренного класса солей показывают, что диамагнитная восприимчивость солей в твердом состоянии меньше, чем в жидком. Это различие тем больше, чем значительнее вклад парамагнитной составляющей в магнитную восприимчивость соли. Очевидно, вывод, сделанный для галогенидов щелочных металлов о том, что их плавление сопровождается повышением симметрии электронных облаков ионов, т. е. уменьшением парамагнитного вклада, справедлив и для других солей.

В широком температурном интервале исследованы магнитные свойства дихлоридов марганца, кобальта и никеля в твердом и жидком состояниях [102]. Ионы Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ имеют неспаренные валентные электроны, вследствие чего их хлориды являются парамагнетиками, и температурная зависимость магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри-Вейсса: $\chi = N \mu_{\partial \Phi \Phi}^2 / 3k(\theta + T)$ как в твердом, так и в жидком состояниях. Процесс плавления этих солей также характеризуется скачкообразным изменением магнитной восприимчивости: парамагнитная восприимчивость уменьшается примерно на 0,1 величины восприимчивости, присущей твердым солям вблизи фазового перехода. Для хлоридов марганца и кобальта скачок равен ~-4,2·10⁻⁴ и ~-2,9·10⁻⁴ см³/моль. Авторы [102] не смогли измерить магнитную восприимчивость расплавленного дихлорида никеля ввиду высокой температуры плавления. Экстраполируя зависимость $\Delta \chi = \chi_{\text{распл}} - \chi_{\text{тв}}$ от состава в системе KCl-Ni-Cl₂ на чистый дихлорид никеля, можно оценить величину этого

скачка. Значение Ду оказывается существенно меньше, чем у дихлоридов марганца и кобальта. Это свидетельствует об определенной зависимости изменения величины Ду от положения элемента в периодической системе Д. И. Менделеева. Такое изменение магнитной восприимчивости вполне обоснованно связано с существенными различиями в структуре между твердыми и расплавленными солями, а именно, с разрушением сложной структуры (типа CdCl₂), которой они обладают в кристаллической фазе, при плавлении [102]. При этом происходит возрастание и эффективных магнитных моментов ионов Mn²⁺. Со²⁺ и Ni²⁺. Образно выражаясь, они становятся более «свободными» по сравнению с их состоянием в решетке, что объясняется исследователями нарушением анизотропии 3d-электронных орбиталей, вызываемой дальнодействующим упорядочением ионов в твердом состоянии. Интересно отметить, что эти явления можно также интерпретировать с точки зрения уменьшения парамагнетизма при плавлении.

5. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ГАЛОГЕНИДОВ

До последнего времени в литературе имелись лишь сведения о магнитных свойствах смесей твердых солей, а также твердых растворов. Ракоши [103] исследовал магнитные свойства системы KBr—KJ, NaCl—KBr и NaCl—KJ, а Батнагар и Капур [104] систем NaCl—KCl и NaCl—LiCl. Установлено, что для чисто механических смесей соблюдается правило аддитивности: магнитная восприимчивость смеси складывается из восприимчивостей компонентов составляющих ее солей: $\chi_{cm} = \Sigma p_i \chi_i$. Маг-

нитная восприимчивость твердых растворов отклоняется от аддитивных величин в сторону больших значений. Эти отклонения максимальны у смесей эвтектических составов. Они достигают 11-16%. Положительные отклонения связываются с уменьшением парамагнитного вклада за счет большей симметрии в распределении электронных плотностей вследствие сильной взаимной деформации кристалликов в эвтектике, приводящей к «размазыванию» электрического поля любого иона [6]. Измеряемая на опыте величина магнитной восприимчивости смесей меньше теоретически рассчитываемой из предположения, что $\chi_p = 0$. Тем не менее, естественнее предположить, что образование твердых растворов должно бы сопровождаться большими деформационными эффектами электронных оболочек ионов, чем они есть в индивидуальных компонентах. Вследствие этого симметрия в распределении электронных плотностей нарушается и парамагнитная компонента должна бы возрастать. Поэтому, в действительности, можно было бы ожидать не положительное. а отрицательное отклонение от аддитивности в результате сохранения парамагнитного вклада. Это расхождение, по-видимому, обусловлено в какой-то мере неточностями измерений, так как в цитируемых работах не уделялось должного внимания чистоте исследуемых солей (в частности, соли могли содержать влагу, поскольку измерения проводились на воздухе). Позднее появились работы, посвященные изучению магнитных свойств расплавленных солевых смесей [105, 106]. Измерена в зависимости от температуры и состава магнитная восприимчивость жидких бинарных растворов КСІ-КЈ [105], КСІ-КВг и CsCl-CsJ [106]. Все эти смеси обладают диамагнитной восприимчивостью, так как электронные оболочки входящих в их состав ионов имеют конфигурацию, присущую атомам благородных газов. ха заметно возрастает при повышении температуры. По мере охлаждения расплавов и перехода солей к твердому состоянию не наблюдается столь резкого изменения температурного коэффициента магнитной восприимчивости, как это наблюдается у индивидуальных солей. Объясняется это тем, что в довольно широких интервалах температур, лежащих между ликвидусом и солидусом, мы имеем дело с двухфазными системами переменного состава.

Только в случае разбавленных бинарных смесей CsCl—CsJ, парамагнитные вклады которых являются максимальными из всех галогенидов щелочных металлов, коэффициент $\partial \chi / \partial T$ двухфазных систем оказывается больше, чем у однофазных твердых или жидких. Результаты измерений удельной магнитной восприимчивости ряда твердых и расплавленных смесей можно аппроксимировать зависимостями вида: $\chi_{yg} = a + bT + cT^2$, которые приведены в табл. 3.

Изотермы молярной магнитной восприимчивости расплавленных смесей галогенидов щелочных металлов, находимой из удельной магнитной восприимчивости по соотношению: $\chi_M = \chi_{yg}M$ (M — молекулярный вес), показаны на рис. 5. Во всем интервале составов величина диамагнитной восприимчивости жидких растворов отклоняется от аддитивной величины в сторону меньших значений. Лишь у смеси CsCl—CsJ молярная магнитная восприимчивость при концентрации йодида цезия свыше 40 мол.% близка к аддитивной величине со стороны больших значений. Максимальные отклонения наблюдаются у расплавов, содержащих около 25 мол.% компонента с ионами больших размеров (KBr, KJ, CsJ). Подобный ход экспериментальных изотерм можно объяснить, предполагая образование в расплавах смешанных комплексных анионов тетраэдрической структуры.

Интересно отметить, что молярная рефракция расплавленных смесей KCl—KBr также отклоняется от аддитивной величины в сторону меньших значений. Это отклонение достигает максимума у расплавов с концентрацией ~20—30 мол.% KBr.

При образовании жидких растворов галогенидов щелочных металлов заметным образом, по-видимому, возрастает вклад

Таблица З

систем COJEBBIX бинарных жи дких гвердых Магнитная

	(Твердая фаза		Жидкая фаза	·
Система	Состав, мол.% по компонен- ту с большим анионом	$\mathbf{x}_{y_{A}}=a+bT+cT^{2};-\chi_{y_{A}},\ 10^{\circ}\ cM^{3}/c$	Температур- ный интервал, °К	Х _{уд} =a+bT+cT ² ,-Х _{УД} , 10° см ⁹ /2	Температур. Ныйинтерва. °К
KCIKBr	75,2 17,3 45,6	$\begin{array}{c} (0,437\pm0,001)+(0,028\pm0,01)\cdot10^{-3}T\\ (0,414\pm0,001)+(0,033\pm0,01)\cdot10^{-3}T\\ (0,383\pm0,001)+(0,036\pm0,01)\cdot10^{-3}T\end{array}$	293—980 293—1000 293—1080	$\begin{array}{c} (0,437\pm0,001)+(0,028\pm0,01)\cdot10^{-3}T\\ (0,414\pm0,001)+(0,033\pm0,01)\cdot10^{-3}T\\ (0,383\pm0,001)+(0,036\pm0,01)\cdot10^{-3}T\\ \end{array}$	$\begin{array}{c c} 1010 \\ 1030 \\ 1030 \\ 1100 \\ 1100 \\ 1200 \end{array}$
KCI—KBr	14,4 28,0 50,1 51,6 64,7 86,3	$\begin{array}{c} (0,416\pm0,001)+(0,012\pm0,01)\cdot10^{-3}T\\ 0,336\pm0,002\\ (0,326\pm0,001)+(\overline{0},01\pm0,01)\cdot10^{-3}T\\ (0,356\pm0,001)+(\overline{0},027\pm0,01)\cdot10^{-3}T\\ (0,356\pm0,001)+(\overline{0},022\pm0,01)\cdot10^{-3}T\\ (0,384\pm0,001)+(0,022\pm0,01)\cdot10^{-3}T \end{array}$	293—980 293—920 293—800 293—860 293—860 293—860 293—920	$ \begin{array}{c} (0, 422 \pm 0, 001) + (0, 018 \pm 0, 01), 10^{-3}T \\ (0, 317 \pm 0, 001) + (0, 022 \pm 0, 01), 10^{-3}T \\ (0, 326 \pm 0, 001) + (0, 012 \pm 0, 01), 10^{-3}T + \\ + (0, 011 \pm 0, 001) + (0, 139 \pm 0, 01), 10^{-3}T + \\ (0, 217 \pm 0, 001) + (0, 139 \pm 0, 01), 10^{-3}T + \\ + (0, 007 \pm 0, 001) + (0, 027 \pm 0, 01), 10^{-3}T \\ + (0, 384 \pm 0, 001) + (0, 022 \pm 0, 01), 10^{-3}T \\ \end{array} $	10001260 100011200 9201140 9201200 9401200
CsCICsJ	24,6 24,3 28,0 28,0 28,0 20,3 20,3 20,0 20,3 20,0 20,0 20,0 20	$\begin{array}{c} (0,277\pm0,001)+(0,014\pm0,01)\cdot10^{-8}T\\ (0,327\pm0,001)+(0,011\pm0,01)\cdot10^{-8}T\\ (0,327\pm0,001)+(0,011\pm0,01)\cdot10^{-8}T\\ (0,325\pm0,001)+(0,017\pm0,01)\cdot10^{-8}T\\ (0,324\pm0,001)+(0,014\pm0,01)\cdot10^{-8}T\\ (0,316\pm0,001)+(0,023\pm0,01)\cdot10^{-8}T\\ (0,305\pm0,001)+(0,023\pm0,01)\cdot10^{-8}T\\ \end{array}$	293—800 2933—800 2933—800 293—800 293—760 293—760 293—800 293—800 293—860	$\begin{array}{c} 0,306\pm0,002\\ 0,347\pm0,002\\ 0,347\pm0,002\\ 0,38\pm0,002\\ 0,35\pm0,002\\ 0,348\pm0,002\\ 0,346\pm0,002\\ 0,346\pm0,002\\ 0,336\pm0,002\\ 0,336\pm0,002\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 1000-1120\\ 1000-1120\\ 1000-1140\\ 1000-1130\\ 1000-1120\\ 1000-1120\\ 1000-1120\\ 1000-1140\\ 1000-1000\\ 1000-1000\\ 1000-100\\ 1000-100\\ 1000-100\\ 1000-100\\ 1000-100\\ 1000-100\\ 1$
2					

ван-флековского парамагнетизма. Это является следствием нарушения симметрии в распределении электронных плотностей в смешанных комплексах по сравнению с более симметрично построенными аутокомплексами

КСІ₄³⁻, КВг₄³⁻, КЈ₄³⁻, СsСІ₄³⁻ и СsJ₄³⁻ соответствующих индивидуальных солей. Так, например, при смешивании хлорида с бромидом или йодидом происходит постепенная замена одних галогенидных анионов на другие в комплексных анионах:

 $\begin{array}{ccc} M_{3}MCl_{4} & M_{3}MCl_{3}X \\ 0 & 25 \\ M_{3}MCl_{2}X_{2} & M_{3}MCl_{3}X \\ 50 & 75 \end{array}$

М₃МХ₄ 100 мол. % МХ

Здесь М=К⁺ или Сs⁺, Х= =Вг⁻ или J⁻. Ионы Сl⁻, Вг⁻, J⁻ различаются как размерами, так и поляризуемостя-



Рис. 5. Изотермы молярной магнитной восприимчивости расплавленных бинарных смесей галогенидов щелочных металлов: 1-0, CsCl (K₁)-CsJ (K₂); 2-0, KCl (K₁)-KJ (K₂); 3-6, KCl (K₁)-KBr (K₂).

ми, поэтому электронные оболочки в смешанных комплексных анионах должны быть менее симметричными, чем в аутокомплексных анионах (MCl₄³⁻, MBr₄³⁻ и MJ₄³⁻). При увеличении степен асимметрии парамагнитная составляющая должна возрастать, вследствие чего суммарная измеряемая диамагнитная восприимчивость уменьшается. Вероятно, наибольшее отклонение от симметрии, присущей аутокомплексным анионам, в распределении электронных плотностей и зарядов имеется у комплексных анионов MCl₃X³⁻, поэтому отвечающие им по составу смеси, содержащие около 70-80 мол. % хлорида щелочного металла, показывают наиболее сильное уменьшение суммарной магнитной восприимчивости вследствие самой большой парамагнитной составляющей у этих комплексов.

Расплавленные смеси галогенидов щелочных металлов близки к идеальным. Их же смеси с галогенидами поливалентных металлов проявляют существенные отрицательные отклонения от идеальности, обусловленные образованием значительно более прочных комплексных анионов. Типичным примером таких смесей являются растворы тетрахлорида тория в расплавленных хлоридах щелочных металлов, магнитные свойства которых исследованы в работе [106].

Тетрахлорид тория является диамагнетиком, так как он состоит из ионов с электронными оболочками атомов благород-

ных газов. Его молярная восприимчивость, равная (—65,6± ±1) · 10⁻⁶, в пределах точности измерений не зависит от температуры в интервале от 20 до 900° С. Она практически не меняется и при плавлении соли. Это, очевидно, связано с большой ассоциацией частиц в жидкой фазе [107, 108]. В отличие от расплавленных галогенидов щелочных металлов жидкий тетрахлорид тория, по-видимому, не может содержать в сколько-нибудь значительных количествах элементарные катионы Th⁴⁺. Его расплав представляет собой смесь хлоридных комплексных катионов и анионов, из которых наиболее вероятны ThCl₂²⁺, Th-Cl₃⁺, ThCl₆²⁻ и ThCl₅⁻. Поэтому как в твердой, так и в жидкой фазах ионы четырехвалентного тория прочно связаны с ионами хлора и связи Th⁴⁺—Cl⁻ претерпевают лишь незначительные изменения при плавлении.

Магнитная восприимчивость расплавленных бинарных смесей ThCl₄—LiCl, ThCl₄—NaCl, ThCl₄—KCl и ThCl₄—CsCl в широком диапазоне температур, достигающем сотен градусов, практически для всех составов в пределах точности измерений остается неизменной. Только в случае смесей ThCl4-КСl и ThCl₄—CsCl наблюдается очень слабое влияние температуры для разбавленных по ThCl₄ растворов (~ 5 мол. % ThCl₄). Это свидетельствует о незначительных изменениях структуры этих расплавов с температурой. Расстояния между галогенид-ионами, стягиваемыми катионами Th⁴⁺ в очень прочные комплексные хлоридные группировки, например ThCl₆²⁻, ThCl₇³⁻ и Th-Cl₈⁴⁻ [109—112], мало меняются при повышении температуры. Возрастание объема расплава поэтому происходит за счет увеличения расстояний между анионными комплексами и катионами щелочных металлов. Это не сопровождается существенными изменениями конфигураций электронных оболочек комплексных анионов и элементарных катионов, поскольку взаимодействие между ними ослаблено.

Магнитная восприимчивость бинарных расплавов тетрахлорида тория с хлоридами щелочных металлов зависит от состава. Наблюдаются как отрицательные, так и положительные отклонения от аддитивности (см. рис. 6). Отклонения в сторону меньших значений диамагнитной восприимчивости максимальны по своей величине у расплавов, содержащих около 20— 30 мол.% ThCl₄. Они наименьшие (~ 14%) в системе ThCl₄— CsCl и наибольшие (~ 30%) в расплавах ThCl₄—LiCl и ThCl₄— NaCl. Магнитная восприимчивость смесей, содержащих более 30 мол.% ThCl₄, выше аддитивных значений.

Наличие отклонений восприимчивости для всех смесей в области концентраций 20—30 мол. % ThCl₄, очевидно, вызвано образованием хлоридных комплексных анионов тория с предельно большим координационным числом [112, 113]. В расплавах, содержащих ~25 мол. % ThCl₄, должны преимущественно формироваться анионы ThCl³⁻ с наиболее несимметричным распределением плотности электронных облаков. Это, в свою очередь, должно приводить к возрастанию парамагнитного вклада и уменьшению измеряемой на опыте суммарной магнитной вос-

приимчивости. Значительное повышение χ_M в области более концентрированных по тетрахлориду 50 тория растворов, по-видимому, обусловлено понижением парамагнитной состав- 50 ляющей вследствие образования более симметрично построенных анионных комплексов.

Катионы щелочных металлов, находящихся во второй координационной сфере, оказывают тем большее возмущающее воздействие на комплексный анион, чем меньше их радиус. Результатом такого воздействия является искажение в распределении электронных облаков и центров зарядов у



меньше их радиус. Результатом такого воздействия является искажение в распределении электронных облаков и центров зарядов у

них, что сказывается на величине парамагнитного вклада. Повидимому, этим можно объяснить относительное уменьшение его у смесей ThCl₂₄—MCl при замене катионов M+ в ряду:

 $Li^+-Na^+-K^+-Cs^+$.

В отличие от расплавленных смесей галогенидов щелочных металлов, у которых изменения магнитной восприимчивости обусловлены, в основном, составом первой координационной сферы иона — комплексообразователя при сохранении структуры самого комплекса, в случае растворов тетрахлорида тория в хлоридах щелочных металлов ее величина характеризуется, повидимому, конфигурационными перестройками комплексных анионов при сохранении состава лигандов первой координационной сферы. Таким образом, исследование магнитных свойств смесей дает определенную информацию относительно изменений в конфигурации и составе комплексных группировок, образуемых в расплавленных солевых смесях.

6. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛОВ В ИХ РАСПЛАВЛЕННЫХ ГАЛОГЕНИДАХ

Поскольку магнитная восприимчивость может дать ценную информацию о состоянии валентных электронных оболочек атомов и ионов и их взаимодействии в расплавах, ряд авторов, изу-

13-4914

чающих природу растворов металлов в расплавленных солях, использовали магнетохимический метод исследования. С помощью этого метода пытались решить вопрос о состоянии растворенного металла в солевой среде: присутствуют ли в них атомы металла как таковые или в виде димеров, тримеров и полимеров более сложного состава; дают ли они какие-либо ассоциаты с молекулами соли или вступают с ними во взаимодействие с образованием новых соединений и т. д.

Следует отметить, что значительный интерес к подобным системам объясняется тем, что они представляют собой пример растворов с постепенным, непрерывным переходом от чисто ионных соединений к веществам, обладающим металлической связью и электронной проводимостью.

Авторами работы [84] измерена методом Гуи в кварцевых ампулах магнитная восприимчивость жидких растворов кадмия в его расплавленном дихлориде. Эта система выбрана из-за высокой растворимости кадмия в CdCl₂ (0,18 моля Cd на 1 моль CdCl₂). Результаты измерений показали, что во всем концентрационном интервале растворы являются диамагнитными. Делается вывод, что растворение металла не может идти за счет реакции: Cd_{жидк}+Cd²⁺_{распл}=2Cd⁺_{распл}, в результате которой должен образовываться ион Cd⁺ с неспаренным валентным электроном (парамагнетик). Диамагнитными свойствами должны обладать димерные ионы Cd₂²⁺ или же сольватированные атомы кадмия Cd·nCdCl₂, существование которых в виде структурных единиц исследованных растворов, по мнению авторов [84], является менее проблематичным, чем возможное присулствие мономерного субгалогенида.

В более позднем сообщении [85] проведено лишь качественное изучение магнитных свойств растворов $Zn-ZnJ_2$, Cd-CdCl₂, Ga-GaBr₂, Ga-GaCl₂, Sb-SbJ₃ и Bi-BiCl₃. Измерения производили методом Гуи в запаянных кварцевых ампулах. Результаты этого исследования находятся в соответствии с предыдущей работой для системы Cd-CdCl₂, где, как и в случае Zn-ZnCl₂, наиболее вероятными продуктами взаимодействия являются димерные ионы Cd₂²⁺ и Zn₂²⁺, подобные иону Hg₂²⁺, который диссоциирует незначительно даже при относительно высоких температурах [84]. Лишь в случае растворов висмута в его трихлориде авторы [85] считают вероятным образование мономерных ионов Bi⁺, а диамагнетизм — следствием либо спаривания $6p^2$ -электронов, либо возникновением в растворе связей типа металл (делокализованные электроны).

Магнитные свойства растворов Bi—BiCl₃ и Cd—CdCl₂ более подробно исследованы Начтрибом [86]. Измерения выполнены методом Гуи. Исследуемые расплавы помещались в ампулах из стекла пирекс, кварца или плотного металлического алюминия соответственно для систем Bi—BiCl₃, Cd—CdCl₂ и Na— NaBr и Na—NaCl. В случае растворов натрия в его галогенидах алюминиевую ампулу плотно закрывали графитовой пробкой для уменьшения испарения щелочного металла. Измерения показали, что все изучаемые растворы диамагнитны. Анализируя результаты измерений для жидких растворов Bi—BiCl₃ и Cd—CdCl₂, автор [86] пришел к выводу, что металл переходит в расплав в атомарном или молекулярном виде, образуя при этом истинные растворы. Возможно также образование полимерных ионов низших валентностей: Bi_x^{x+} и Cd_2^{2+} . Результаты измерений магнитной восприимчивости растворов натрия в его бромиде и хлориде также не дают, по мнению Начтриба, никакого указания на присутствие в них парамагнитных образцов и, несмотря на значительные ошибки, больше соответствуют представлению, что металлический натрий находится в расплаве его галогенидов в виде молекул Na₂.

Более детально вопрос о природе растворов щелочных металлов в их расплавленных галогенидах рассмотрен в работах [86, 87], авторы которых измерили методом Гуи магнитную восприимчивость в системах Na-NaCl [86] и K-KCl [87] в зависимости от концентрации и температуры. Исследуемые смеси помещались в тонкостенных танталовых ампулах, собственная магнитная восприимчивость которых учитывалась при расчетах. Результаты измерений показали, что во всем интервале концентраций эти растворы диамагнитны. Замечено, что с повышением содержания щелочного металла магнитная восприимчивость расплавленных систем уменьшалась. Однако это понижение меньше той величины, которую можно было бы ожидать. если бы металл переходил в расплав только в атомарном состоянии, т. е., если бы он присутствовал в растворах в виде частиц с неспаренными спинами электронов. Сделано предположение, что наряду с атомами в растворах могут присутствовать также делокализованные электроны:

$M^{\circ}_{\text{распл}} \neq M^{+}_{\text{распл}} + e_{\text{распл}},$

где M = K, Na.

Таким образом, анализ концентрационной зависимости магнитной восприимчивости растворов приводит авторов работ [86, 87] к принципиально одинаковому заключению о возможности существования в подобных расплавах до некоторой степени несвязанных электронов. Это означает, что растворы щелочных металлов в их хлоридах можно с известным приближением описывать с точки зрения модели разбавленного свободного «электронного газа», т. е. свободного перемещения электронов среди постоянного поля катионов и анионов. Приравнивая эффективную массу к массе покоя электрона, учитывая диамагнетизм свободных электронов проводимости Ландау и принимая во внимание их концентрацию в объеме расплава, авторы [87, 88] вычислили зависимости магнитной восприимчивости растворов

от содержания щелочных металлов. Эти зависимости удовлетворительно согласуются с экспериментально измеренными.

Однако Беттман [87], заключая, что его расчеты не противоречат модели делокализованных электронов, полагает все же более вероятным существование в расплаве кластерных группировок типа K₆⁵⁺ (парамагнетик) или K₁₀⁸⁺ (диамагнетик), чем образование К или К2. Эти представления близки и подобны модели образования F-центров в твердых веществах. Кластерные группировки окружены в расплаве нейтрализующей атмосферой анионов хлора.

Гретхейм и сотр. методом Гуи измерили магнитную восприимчивость систем Ba-BaCl₂, Ba-BaBr₂ [89] и Sr-SrCl₂ [90] в зависимости от температуры и концентрации. Исследуемые расплавы помещали в молибденовые ампулы, на магнитную восприимчивость которых вводилась соответствующая поправка. Установлено, что добавление щелочноземельного металла в его галогенид вносит заметный парамагнитный вклад в магнитную восприимчивость расплавов солей. Однако, величина вклада меньше, особенно при повышении содержания металла, чем ожидаемая для случая, если бы растворение сопровождалось реакцией М+МХ₂≠2МХ, но больше, чем если предполагать, что все добавочные валентные электроны, вносимые атомами щелочноземельного металла, делокализуются, т. е. становятся свободными, образуя зоны проводимости. Авторы [89] обращают внимание, что модели делокализованных (до некоторой степени) электронов являются привлекательными тем более, что они согласуются с измерениями электропроводности подобных растворов [114, 115].

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Фарадей М. Фарадей М. Экспериментальные исследования по электричеству. Т. 1-2. М., Изд-во АН СССР, 1947-1951.
- 2. Вонсовский С. В. Магнетизм. М., Изд-во «Наука», 1971.
- 3. Дорфман Я. Г. Магнитные свойства и строение вещества. М., Гостехиздат, 1955.
- 4. Клемм В. Магнетохимия. М., Госхимиздат, 1939.
- 5. Паулинг Л. Природа химической связи. М., Госхимиздат, 1947.
- 6. Дорфман Я. Г. Диамагнетизм и химическая связь. М., Госиздат. физ.-мат. лит-ры, 1961.
- 7. Селвуд П. Магнетохимия. М., ИЛ., 1956.
- 8. Langevin P. «J. Phys.», 1905, 4, 678.
- 9. Langevin P. «Ann. chim. phys.», 1905, 5, 70.
- 10. Larmor J. Aether and matter. L., Cambridge University Press, 1900. 11. Van-Vleck J. H. The Theory of electric and magnetic susceptibilities. Oxford, Oxford University Press, 1932.
- 12. Weltner W. «J. Chem. Phys.», 1958, 28, 477.
- 13. Wick G. C. «Z. Phys.», 1933, 85, 25.
- 14. White R. L. «Rev. Mod. Phys.», 1955, 27, 3, 276.
- 15. Cans R., Mrowka B. «Schriften Kolnigsberger Gelehrt», Ges., N.-W., KL, 1935, 12, 1.
- 16. Slater J. C. «Phys. Rev.», 1930, 36, 57. 17. Tillien J. «Ann. de Phys.», 1957, 2, 471, 631. 18. Slater J. C. «Phys. Rev.», 1928, 32, 349. 19. Coulson C. A. «Trans. Faraday Soc.», 1937, 33, 388, 1479. 20. Pauling L. «Proc. Roy. Soc.», 1927, A114, 181. 21. Craig D. P. «Proc. Roy. Soc.», 1949, A200, 272. 22. Hartree D. R. «Proc. Cambridge Phil. Soc.», 1928, 24, 89. 23. Kirkwood J. G. «Z. Phys.», 1931, 33, 57. Экспериментальные исследования по электричеству, 24. Фарадей М. Т. З. М., Изд-во АН СССР, 1947-1951. 25. Gouy L. G. «Compt. rend., 1889, 109, 935. 25. Go u y L. G. «Compt. rend., 1669, 169, 560. 26. Qu i n c k e G. «Ann. Phys.», 1888, 34, 401. 27. Я н у с Р. И., Ш у р Я. С. «Докл. АН СССР», 1934, 2, 465. 28. C u r i e P. «Ann. Chim. phys.», 1895, 5, 289. 29. Effemey H. G., Taylor H. S., Bockris J. O'M. «J. Sci. Instr.». 1955, 32, 99, 30. Broersma S. «Rev. Sci. Instr.», 1949, 20, 660. 31. Чечерников В. И. Магнитные измерения. М., Изд-во МГУ, 1963. 32. Bates L. F. Modern magnetism. Cambridge, Cambridge University Press. 1951 33. Sucksmith W. «Phil. Mag.», 1929, 8, 158. 34. Дубровская Л. Б., Матвеенко И. И., Климов Р. А. Тр. Ур. политехн. ин-та им. С. М. Кирова. Свердловск, Изд-во УПИ, 1965. 35. Белова В. И. «Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР», 1955, № 30. 120.36. Chandrasekher B. S. «Rev. Sci. Instr.», 1956, 27, № 11, 967. 37. Clark C. A., Whittle J. E. «J. Sci. Instr.», 1959, 36, № 4, 190. 38. Soling H. «Acta chem. scand.», 1958, 12, № 5, 1005. 39. French C. M., Harrison D. «J. Amer. Chem. Soc.», 1953, 75, № 11. 2538. 40. Черняковский Ф. П., Богданов И. Н. «ПТЭ», 1962, № 2, 176, 41. Weiss P., Foëx G. J. «J. Phys.», 1911, 1, 274. 42. Foëx G. J. «Ann. Phys.», 1921, 16, 174. 43. Lewis G. N., Calvih M. «J. Amer. Chem. Soc.», 1945, 67, 1232. 44. Selwood P. W., Eischens R. P., Ellis M., Wethington K. «J. Amer. Chem. Soc.», 1949, 71, 3039. 45. Boardman H., Selwood P. W. «J. Amer. Chem. Soc.», 1950, 72. 1372 46. Дорфман Я. Г., Сидоров С. К. «Ж. эксперим. и теор. физики». 1939, 9, 1, 25. 47. Milligan W. O., Whitehurst H. B. «Rev. Sci. Instr.», 1952, 23. 618. 48. Bhatnagar S. S., Mathur K. N. «Phil. Mag.», 1929, 8, 1041. 49. Pacault A. «Ann. Chim.», 1946, 1, 527. 50. Бозорт Р. М., Вильямс Г. Д., Уоми Д. Е. «Изв. АН СССР, сер. физ.», 1957, 21, 8, 1072. 51. Curie P., Cheveneou C. «J. Phys.», 1903, 2, 796. 52. Decker H. «Ann. Physik», 1926, 79, 324. 53. Gray F. W., Farguharson J. J. «J. Sci. Instr.», 1932, 9, 1. 54. Cini R., Sacconi L. «J. Sci. Instr.», 1954, 31, 2, 56. 55. Groft C. T., Donahoc F. J., Love W. E. «Rev. Sci. Instr.», 1955. 24, 4, 360. 56. Зилов П. А. «Ж. Русск. физ.-хим. об-ва», 1877, 9, 308. 57. Каріzа Р. L., Webster W. L. «Ргос. Roy. Soc.», 1931, А132, 442. 58. Смирнов М. В., Зырянов А. С., Кудяков В. Я. Тр. ин-та элек-трохимии Урал. науч. центра АН СССР, 1973, вып. 20, 42. 59. Додик С. Д., Гальперин Е. И. Источники электропитания на полупроводниковых приборах. М., Изд-во «Сов. Радио», 1969. 60. Додик С. Д. Полупроводниковые стабилизаторы напряжения и тока. М., «Изд-во «Сов. Радио», 1962.

₃₈196

- 61. Иноземцев И. М., Найвельт Р. С. Усилители и источники питания на транзисторах. М., Изд-во «Сов. Радио», 1960.
- 62. Brindley G. N., Hoare F. E. «Proc. Roy. Soc.», 1935, A152, 395.
- 63. Hoare F. E. «Proc. Roy. Soc.», 1934, A147, 88.
- 64. Hocart C. R. «Acad. Sci. Paris», 1925, 188, 1151.
- 65. Kido K. «Sci. Rep. Imp. Univ. Tôhoku», 1932, 21, 149, 288.
- 66. Gray F. N., Farguharson J. J. «Phil. Mag.», 1930, 10, 191.
- 67. Grow J. «Trans. Rov. Soc. Canada», 1925, 19, 63.
- 68. Ishivara T. «Sci. Rep. Imp. Univ. Tôhoku», 1914, 3, 303.
- 69. Ергин Ю. В., Кострова Л. И. «Ж. структур. химии», 1969, 10, 6. 70. Ергин Ю. В., Кострова Л. И. «Ж. структур. химии», 1970, 11,
- № 5. 806. 71. Ергин Ю. В., Кострова Л. И. «Ж. структур. химии», 1971, 12,
- № 4, 576.
- 72. Flordal M., Frivold O. E. «Ann. Phys.», 1935, 23, 425.
- 73. Brindley G. W., Hoare F. M. «Trans. Farad. Soc.», 1937, 33, 268.
- 74. Weiss P. «J. Phys. radium», 1930, 1, 185.
- 75. Lee F. H. «J. Chinese Chem. Soc.», 1945, 12, 80.
- 76. Veiel U. «Ann. Phys.», 1935, 24, 697.
- 77. Ikenmeyer K. «Ann. Phys.», 1929, 1, 169.
- 78. Смирнов М. В., Кудяков В. Я., Зырянов А. С., Бородин Л. В. Рукопись деп. в ВИНИТИ 4 июля 1972 г. № 4570-72 Деп.
- 79. Зырянов А. С., Смирнов М. В., Кудяков В. Я., Бородин Л. В. Рукопись деп. в ВИНИТИ 27 июля 1972 г., № 4634-72 Деп.
- 80. Смирнов М. В., Кудяков В. Я., Худоложкин В. М., Шерстобитова И. А. Тр. ин-та электрохимии Урал. науч. центра АН СССР. 1972. вып. 18. 33.
- 81. Смирнов М. В., Василевская М. М., Буров Г. В., Антонов Б. Д. Тр. ин-та электрохимии Урал. науч. центра АН СССР, 1971, вып. 17, 3.
- 82. Вержбицкий Ф. Р., Василевская М. М., Буров Г. В., Смирнов М. В. Тр. ин-та электрохимии Урал. науч. центра АН СССР, 1971, вып. 17, 7.
- 83. Смирнов М. В., Василевская М. М., Буров Г. В., Вержбицкий Ф. Р., Антонов Б. Д. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Т. 1. Киев, Изд-во «Наукова думка», 1969
- 84. Farguharson J. J., Heyman E. «Trans. Farad. Soc.», 1935, 31, 1004.
- 85. Corbett J. D., Winbush S. V., Albers F. L. «J. Amer. Chem. Soc.», 1957, 79, 3020.
- 86. Nachtrieb N. H. «J. Phys. Chem.», 1962, 66, 1163.
- 87. Bettman M. «J. Chem. Phys.», 1966, 44, 3254.
- 88. Arendt R. H., Nachtrieb N. H. «J. Chem. Phys.», 1970, 53, 3085.
- 89. Grjotheim K., Jkeuchi H. A., Krogh-Moe J. «Acta chem. scand.», 1970, 24, № 3, 985.
- 90. Grjotheim K., Jkeuchi H. A., Krogh-Moe J. «Acta chem. scand.», 1972, 26, № 9, 3427.
- 91. Смирнов М. В., Шабанов О. М., Хайменов А. П. «Электрохимия», 1966, 2, 1240.
- 92. Смирнов М. В., Хохлов В. А., Степанов В. П., ШумовЮ.А. Тр. ин-та электрохимзи Урал. науч. центра АН СССР, 1973, вып. 20, 3.
- 93. Bockris J. O'M., Pilla A., Barton J. L. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, 507.
- 94. Укше Е. А. «Успехи химии», 1965, 34, 2, 312.
- 95. Строение расплавленных солей. Пер. с англ. Ред. Е. А. Укше. М., Изд-во «Мир», 1966.
- 96. Смирнов М. В., Хайменов А. П., Кудяков В. Я., Зырянов А. С. Тр. ин-та электрохимии Урал. науч. центра АН СССР, 1973, вып. 21, 22.

- 97. Hartree D. R. «Proc. Roy. Soc.», 1934, A143.
- 98. Hartree D. R. «Proc. Roy. Soc.», 1935, A151.
- 99. Hartree D. R., Hartree W. D. «Proc. Roy. Soc.», 1936, A156.
- 100. Петрашень М. И., Абаренков И. В., Кристофель Н. И. «Вестн. ЛГУ, сер. физ. и хим.», **1960**, № 16, вып. 3, 7. 101. Мукатов Т., Запасский С. П., Смирнов М. В. Тр. ин-та элек-
- трохимии Урал. науч. центра АН СССР, 1971, вып. 17, 11.
- 102. Tanemoto K., Nakamura T., Sata T. «Chem. Letters», 1973, № 8. 911.
- 103. Rákoš M. «Českosl časop. fys.», 1959, 9, 4, 368.
- 104. Bhatnagar S. S., Kapur K. L. «J. Ind. Chem. Soc.», 1932, 9, 347.
- 105. Смирнов М. В., Кудяков В. Я., Зырянов А. С., Хайменов А. П. Рукопись деп. в ВИНИТИ 4 июля 1972 г., № 4571-72 Деп.
- 106. Смирнов М. В., Кудяков В. Я., Зырянов А. С. Тезисы V Все-
- союзного совещания по физической химии и электрохимии расплавленных солей, твердых электролитов и оксидных расплавов. Свердловск. 1973.
- 107. Емельянов В. С., Евстюхин А. И. Металлургия и металловедение чистых металлов. М., Атомиздат, 1968.
- 108. Справочник по расплавленным солям. Пер. с англ. Ред. А. Г. Морачевский. Т. 1. Л., Изд-во «Химия», 1971.
- 109. Ионов В. И., Коршунов Б. Г., Кокарев В. В., Морозов И. С. «Изв. ВУЗ Цветная металлургия», 1960, № 3, 102.
- 110. Смирнов М. В., Кудяков В. Я., Худоложкин В. Н. Шерстобитова И. А. Тр. ин-та электрохимии Урал. науч. центра. АН СССР, 1972, вып. 18, 33.
- 111. Смирнов М. В., Кудяков В. Я., Худоложкин В. Н. «Тр. ин-та электрохимии Урал. науч. центра АН СССР», 1972, вып. 18, 41.
- 112. Flengas S. N., Jngraham T. R. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, 813.
- 113. Кудяков В. Я., Посохин Ю. В., Смирнов М. В., Крас-нов Ю. Н. «Тр. ин-та электрохимии Урал. науч. центра АН СССР», 1973, вып. 20, 37.
- 114. Emons H.-H., Richter D. Z. «Z. anorg. allgem. Chem.», 1967, 353, 148.
- 115. Dworking A. S., Bronstein H. R., Bredig M. A. «J. Phys. Chem.», 1966, 70, 2384.

УДК 535.338.41

ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ, КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИОНОВ d⁶—d⁹ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

С. В. Волков

Установление связи между химическими и отчасти физическими свойствами вещества и его электронным строением, а следовательно и стереохимией, составляет основную задачу теоретической неорганической химии [1].

К сожалению, успешное решение этой проблемы для высокотемпературных солевых расплавов лимитируется весьма ограниченным экспериментальным материалом, накопленным в этой области (особенно применительно к координационным соединениям в расплавах), и сложностью ее корректного обсуждения для таких систем на основе современной теории химического строения, например, в рамках теории поля лигандов.

Между тем исследование строения расплавленных солей является в настоящее время актуальной задачей как фундаментальной, так и прикладной науки, поскольку с ее разрешением связано выяснение природы этого специфического жидкого ионизированного состояния, а также решений ряда важных вопросов современной техники.

Наиболее прямую и важную информацию о строении расплавленных солей дают спектроскопические: электронные и колебательные методы исследования.

В отечественной литературе до последнего времени полностью отсутствовали обзорные работы, посвященные использованию электронной спектроскопии для установления электронного и геометрического строений структурных составляющих солевых расплавов. Кроме перевода статьи Смита [2], в последнее время появились работы по координационным соединениям ионов электронной конфигурации d^1-d^5 металлов I, II, III переходных периодов (3*d*-, 4*d*-, 5*d*-металлы) [3] и частично конфигурации d^6-d^9 металлов I переходного периода (3*d*-металлы) [4].

В настоящем обзоре проанализированы спектроскопические данные по координационным соединениям ионов d^6-d^9 металлов I, II и III переходных периодов (3*d*-, 4*d*-, 5*d*-металлы) для установления их электронных и геометрических структур.

Появившиеся не так давно зарубежные обзоры [5, 6] далеко не полны, особенно [5], и не включают достижений исследователей советской школы.*

Для характеристики электронного строения координационных соединений в солевых расплавах применены известные спектроскопические параметры:

— относительные энергии орбиталей центрального иона—металла, возмущенных полем лигандов (*E*), и отнесение их к соответствующим электронным переходам;

- интенсивности этих переходов (ε — молярные коэффициенты экстинкции);

— спектрохимический параметр поля лигандов — 10Dq (отождествляемый с параметром Δ в теории молекулярных орбиталей — MO), являющийся суммарной характеристикой расщепления внешних *d*-орбиталей иона металла полем лигандов по сравнению с нерасщепленными орбиталями свободного иона, или в терминах метода MO — разностью эффектов антисвязывания на σ - и π - орбиталях;

— параметры Рака B_0 , C_0 и B, C, G, представляющие собой параметры межэлектронного отталкивания в свободном и связанном ионе соответственно;

— нефелауксетический параметр $\beta = \frac{B}{B_0} \left(\frac{C}{C_0} \right)$, являющийся мерой ковалентности связи (1— β) и характеризующий уменьшение межалектронного отталкивания в комплексе по сравнению со

межэлектронного отталкивания в комплексе по сравнению со свободным ионом;

— параметры тетрагонального (Ds, Dt) и тригонального ($D\sigma$, $D\tau$) искажений, являющиеся количественными характеристиками степени понижения кубической (O_h , T_d) симметрии;

— а также ряд более тонких и специальных параметров (константа спин-орбитального взаимодействия $\lambda(\xi)$, релятивистский нефелауксетический эффект $\beta_{\text{рел}}$ и пр.).

Информация о геометрическом строении координационных соединений в расплавах, полученная на основании исследования электронных спектров, включает тип симметрии, координационное число (к. ч.), в ряде случаев способ координации лигандов и другие данные.

^{*} Отметим, что вопросы, относящиеся к высокотемпературной технике измерения электронных спектров расплавов и к электронной спектроскопии индивидуальных расплавленных солей ионов металлов с закрытыми оболочками обсуждены в работе [7].

1. КОНФИГУРАЦИЯ d⁶ (Fe^{II}, Co^{III}, Rh^{III}, Ru^{II}, Ir^{III})

Электронная конфигурация d^6 описывается 16 термами, из которых единственный квинтетный терм 5D — основной для высокоспиновых комплексов. В октаэдрическом поле основной уровень — ${}^5T_{2g}$; в тетраэдрическом, реже встречающемся — 5E . Высокоспиновые комплексы подобны в спин-разрешенных переходах комплексам d^1 -конфигурации, но в отличие от них имеют ряд спин-запрещенных переходов, в принципе позволяющих определить параметры межэлектронного отталкивания. Из-за орбитально вырожденных основного и возбужденного уровней важное значение для этой конфигурации приобретает учет эффекта Яна-Теллера, особенно для возбужденного состояния октаэдрических комплексов.

Для низкоспиновых комплексов d^6 -электронной конфигурации, реализуемых при отношении $\Delta/B \ge 20$, основным состоянием является невырожденный уровень 6A_1 в октаэдрическом поле. В работе [8] есть указание на фиксацию вероятных низкоспиновых комплексов Fe(CN)₆⁴⁻ и Fe[Fe(CN)₆]²⁻ в расплаве KSCN+KCN.

Комплексные ионы Fe^{II} исследованы в расплавах Li,K/Cl [2, 5, 9]; AlCl₃ [10]; LiF—BeF₂ [11]; Li, Na, K/F_{эвт}. [12]; и нами в CsCl, SnCl₂, KSCN, NH₄SCN, NH₄HSO₄, KHSO₄; Li₂, Na₂, K₂/SO₄ [13—17] (табл. 1)

В работах [2, 5, 6] отмечалось аномальное спектроскопическое поведение Fe^{II}.

Так, единственная полоса спектра Fe^{II} в Li, K/Cl с повышением температуры от 400 до 1000° С сдвигается в коротковолновую сторону в противоположность обычно наблюдаемому сдвигу в длинноволновую сторону в спектрах других ионов 3dметаллов в расплавленных солях. Объяснения этому не найдено. Предположение Груена и Макбета [9] о нарушении с повышением температуры тетраэдрической симметрии может рас-СМатриваться лишь в качестве первоначальной гипотезы, поскольку это нарушение может происходить как из-за усиления с повышением температуры колебания е-типа (основное состояние $\operatorname{FeCl}_{4^{2}}$ —5*E*), так и из-за влияния внешнесферного партнера Li⁺. При температуре ~400° С ионы FeCl₄²⁻ должны содержать во второй координационной сфере преимущественно катионы K⁺, так как Li⁺ сольватирован ионами Cl⁻ (энтальпия смешения, $\Delta H_{\rm CM}$ (LiCl—KCl) равна ~1 ккал/моль). С повышением температуры сольватация Li⁺ уменьшается ($kT > \Delta H_{cm}$) и он может переходить во внешнюю сферу FeCl₄²⁻, приводя не только к искажению тетраэдрической симметрии, но и к сдвигу равновесия в сторону образования, по представлениям Фергюсона [18], октаэдрически координированного Fe^{II} с большей величиной Dq.

Во-вторых, в спектре октаэдрического хромофора [FeCl₆] в расплаве AlCl₃, полоса 24 100 cm^{-1} , отнесенная к запрещенным по спину перехода ${}^{5}T_{2g} \rightarrow {}^{3}P + {}^{3}H + {}^{3}F$, обладает аномальной интенсивностью, превышающей интенсивность спин-разрешенного перехода ${}^{5}T_{2g} \rightarrow {}^{5}E_{g}$ (табл. 1). Очевидно, эта полоса не относится к спектру Fe^{II}, так как изоморфно внесенное Fe^{II} в кристалл CsCdCl₃ с октаэдрической ячейкой не проявляет полос в указанной области спектра. Скорее эта полоса характеризует Fe^{III} [6].

В-третьих, выявленные в спектре FeF_6^{4-} полосы 5500 и 9800 см⁻¹ были связаны с проявлением динамического эффекта Яна-Теллера [11, 12]. Между тем с повышением температуры не наблюдалось увеличения расщепления (δ), пропорционального \sqrt{T} ; более того, полосы сближались.

Цикл последних работ по электронной спектроскопии комплексов Fe^{II} в расплавленных солях расширил наши сведения о них [13—17].

Электронные спектры поглощения комплексных ионов Fe^{II} в роданидных, бисульфатных, сульфатных и хлоридных расплавах обсуждены, исходя из орбитального вырождения основных состояний d⁶-конфигурации в кубической симметрии и снятия его из-за появления эффекта Яна-Теллера, преимущественно, для возбужденного состояния в октаэдрических комплексах.

Дублетная структура полосы для октаэдрических комплексов Fe^{II}, обязанная проявлению эффекта Яна-Теллера в возбужденном состоянии на еg-орбиталях, отмечена для роданидного Fe(NCS)64- и изученного Янгом фторидного FeF64- комплексов, тогда как для хлоридного (в SnCl₂ и AlCl₃) и бисульфатного Fe(HSO₄)₃- комплексов зарегистрирован единственный спин-разрешенный переход (табл. 1). Четко фиксируемый дублет на Е_g-уровнях в первом случае обусловлен, на наш взгляд [4], тем обстоятельством, что в этих октаэдрических комплексах t2g-электроны являются формально не связывающими (лсвязи отсутствуют), в то время как еg-электроны—сильно разрыхляющими, что и приводит к более выраженному проявлению эффекта Яна-Теллера в еg-возбужденном состоянии. В хлоридном и бисульфатном комплексах из-за образования л-связей t_{2g}-электроны становятся также разрыхляющими и их отличие от eg-электронов нивелируется. На наш взгляд, в октаэдрических комплексах, где в образовании связей принимают участие из 3d-орбиталей только еg-орбитали (а t2g-несвязывающие), промотирование электрона на них приводит к явному изменению электронно-ядерной конфигурации. Там же, где в образовании связей, помимо eg(o)-орбиталей, принимают участие и $t_{2g}(\pi)$ -орбитали, отличие между ними исчезает и колебания t2e-типа могут привести, например, к тригональному искажению октаэдра (симметрия D_3), не расщепляющему уровень 5E_g . В

	Литера- тура	[2, 9] [5, 18]	[6, 10]	[11, 12]		[11]	[13—15]	[13, 15]	[1315	
	Симметрия, геометрия	Тетраэдр Искаженный тетраэдр или	октаэдр Искаженный октаэдр	Октаэдр (эффект Яна —	l ennepa)	Октаэдр (эффект Яна —	і еллера) Искаженный	тетраздр Тригонально- иокаженный октаздр	Октаэдр	-
	<i>B</i> , c ^{M-1} (β)	11								-
X COJISX	$\Delta (\begin{array}{c} 10 \\ \text{cm}^{-1} \end{array}),$	5100	7100				4500	7600	700 8150	-
Ленны	ల	26 12	4,6 11	ĉ	4,5	73	40	9	$\begin{smallmatrix}&1\\0,6\\8\end{smallmatrix}$	-
OB B PACIJAB	Переход	$5E \rightarrow 5T_2$ $5E \rightarrow 5T_2$	${}^{5}T_{2g} \rightarrow {}^{5}E_{g}$	$(\dot{z})'H_{\rm E}+$			$\mathbb{S}E(^{5}B_{1}) \rightarrow ^{5}T_{2}$	5A₁→5E	${}^{5}T_{2g} \rightarrow {}^{5}E_{g} \rightarrow {}^{3}H, 3P$	-
дных металл	$E_{ m Makc}$, cm $^{-1}$	4 800 6 000	7 100 24 100	5 500	9800(10 500)	5 800 9 600	4 500 [.]	7 600 7 000	$\begin{array}{c} 10\ 000\\ 8\ 150\\ 23\ 000\\ 27\ 400\end{array}$	-
denepexo	Температура, °C	400° 1000°	227° (5,6 arm)	540° (525°)	650° }	680°	250480°	180° 160°	 - - -
	Среда	Li, K/Cl Li, K/Cl	'AlCl ₃	LiF-BeF _{29BT}	Li, Na— V	LiF-BeF _{23BT}	CsCI	SnCl ₂	KSCN NH4SCN	-
	Комплексный ион	FeCl4 ^{2–} FeCl4 ^{2–}	[FeCl6] B Fe(Al2Cl7-)2	FeF ₆ 4-			FeCl42-	Fe(SnCl ₃ ^B)	Fe(NCS) 6 ⁴	-
	-нодтязке -ноя вен -бдутуф - вдугура-	3de								

[15—17]	[15—17]	[61]	[20]	[61]	[61]	[9]	[21]	[21]	[6, 20]	1161	[17]
Тригонально- искаженный октаэдр (D ₃)	Mскаженный теграэдр (D_{2d})	Полимерная коорлинация	Октаэдр	Октаэдр	Искаженный октаэдр	Октаэдр (?)	Октаэдр	Октаэдр	Октаэдр		Окгаздр
$(\beta=0,62-0,7)$			$^{370}_{(\beta=0,51)}$, ,		-			$300_{\frac{1}{2}-3850}$	cm ⁻¹)	
8700	5700		19 300						24 700		
2,6	3,2	160	1003	82	2100	12	CI 13		10 15	100 70	
5A18 *3H	${}^{5}A_{1g} \rightarrow {}^{5}E_{g}$ ${}^{5}E \rightarrow {}^{5}T_{2}$		${}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}$ ${}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{1}T_{1g}$	$^{1}A_{1g} \rightarrow ^{1}T_{2g}$					${}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}$ ${}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}$	${}^{\text{HJIR}}_{1g} {}^{\text{J}}_{1g} {$	
8.100	9 500 5 700	6 500 18 200	20 000 14 800 18 200	23 500 18 800 24 000	28 200	18 500 пл. 21 000	~26 000		15 000 18 600	23 400 28 100	_
160—200°	215° 600°	440°	450°	300°	300°	550°	165°	165°	450°		165°
NH4HSO4	KHSO₄ Li₂, Na₂, K₂/SO₄₀шт	Li, K/Clar	Li, K/Clar	Na, K/ /N0,+	+KCl Na, K/ /N0 ₃₉₈ +	+ KnU13+ + NaNO2 Li2, Na2, K%/SO423	Na.	K/SCNamr Na, K/SCNamr	Li, K/Clabr		Na, K/SCN ard
[FeO ₆] ^B Fe(HSO ₄) ₃ -	[FeO ₈] B	$Fe(SO_4)_{n^2-2n}$ $Rh^{3+}(?)_{.}$	RhCle ³⁻	RhCl6 ³	Rh (NO2) 6 ³⁻	Rh ³⁺ (?)	Rh(SCN), ³ -	Rh(SCN) 64-	IrCl ₆ 3-		Ir (SCN) ⁶ ³⁻
		4 <i>d</i> ⁶		•		-			50°	<i>١</i> .	-

строения комплексных ионов электронного параметры спектросколические И Спектры поглощения

ŧ

Tabuya 1

204

205

Примечание: эвт.-эвтектика, пл.-плечо, СПЗ — спектр переноса заряда

этом случае появление второй более слабой полосы, в соответствии с температурным анализом спектра октаэдрически координированного Fe^{II} в бисульфатном комплексе [16, 17], должно быть связано со смешением спин-разрешенного перехода на уровень ${}^{5}E_{g}$ терма ${}^{5}D$ со спин-запрещенным переходом на уровень ${}^{3}T_{1g}$ терма ${}^{3}H$, осуществляемых при отношениях Dq/B=1,2и $\lambda_{0}=-100$ см⁻¹.

Спектр Fe^{II} в расплаве CsCl характеризуется единственной широкой полосой 4500 см⁻¹. Такая же полоса была выявлена в расплаве бромида тетра-*н*-бутилфосфония. Именно в этой области отмечены полосы тетраэдрических хромофоров Fe^{II} в кристаллах Cs₂ZnCl₄, ZnCl₂, ZnO, ZnS [9, 22, 23]. То, что в спектрах не зафиксировано явное расщепление полос вследствие эффекта Яна-Теллера, должно свидетельствовать о слабом участии $e(\pi)$ -орбиталей в образовании связей тетраэдрических комплексов FeCl₄²⁻ и FeBr₄²⁻ по сравнению с главной ролью $t_2(\sigma+\pi)$ -орбиталей.

2) Комплексные ионы Со^{III} в расплавленных солях не исследованы.

3) Комплексные ионы Rh^{III} исследованы в расплавах Li, К/СІ_{эвт} [19, 20]; Na, К/NO_{зэвт} с добавками КСІ и NaNO₂ [19]; Li₂, Na₂, K₂/SO_{49вт} [6] и в Na, K/NCS_{эвт} [21]. В работе [20] спектр Rh^{III} в расплаве Li, K/Cl, как полагают, характеризует октаэдрический комплекс RhCl63- со спектроскопическими параметрами электронного строения, приведенными в табл. 1. В нитратном расплаве Na, K/NO3 эвт в зависимости от концентрации добавленных ионов Cl- зафиксирован как спектр индивидуального комплекса $RhCl_6^{3-}$ (при соотношении $RhCl_3$: KCl, равном 1:600), так и спектр Rh (NO₂)₆³⁻ при введении в расплав Na, K/NO₃ только RhCl₃ (табл. 1). Содержание Rh(NO₂)6³⁻ увеличивалось при добавлении в расплав NaNO2. Анализ спектра Rh3+ в расплаве сульфатов привел авторов [6] к гипотезе о существовании октаэдрически координированных форм Rh^{III}. В расплаве Na, K/SCN при 165° С путем сопоставления спектра со снектром Rh(SCN)₆³⁻ в других средах был зафиксирован аналогичный комплекс [21].

4) Комплексный ион $Ru^{II} - Ru(SCN)_6^{4-}$ был обнаружен в расплаве Na, K/SCN при восстановлении в нем ионов Ru^{III} [21].

5) Комплексные ионы Іг^{III} были исследованы в расплавах Li, K/Cl_{эвт} [6, 20] и Na, K/SCN_{эвт} [21]. Энергии выявленных полос, их коэффициенты экстинкции (табл. 1), а также сопоставление со спектрами Іг^{III} в растворе HCl свидетельствуют об образовании в первом случае комплекса ІгCl₆³⁻, а во втором комплекса Іг (SCN)₆³⁻. Повышенная интенсивность полос спектра в расплавах по сравнению с водными растворами в случае комплекса Іг (SCN)₆³⁻ объяснена [21] вибронным (электронноколебательным) механизмом переходов. Электронная конфигурация d⁷ описывается 8 термами, из которых лишь часть (так как спектр, например, свободного иона Co²⁺ еще не выяснен до конца [18]) точно оценена диаграммой Танабе-Сугано или Лира.

Для высокоспиновых комплексов основным термом является ${}^{4}F$, который, расщепляясь в кубическом поле на уровни ${}^{4}A_{2(g)}$, ${}^{4}T_{2(g)}$, ${}^{4}T_{1(g)}$, приводит к основному ${}^{4}T_{1g}$ -уровню в октаэдре и ${}^{4}A_{2}$ в тетраэдре. Основное состояние низкоспиновых комплексов, не реализованных в расплавах, — уровень ${}^{2}E_{g}$ терма ${}^{2}G$. Из-за значительной величины энергии спаривания электронов (П \geq 15 000 см⁻¹) такие комплексы могут образоваться лишь в случае октаэдрической координации лигандов типа CN⁻ и др. Однако, в свою очередь, низкоспиновая электронная конфигурация $t^{6}{}_{2g}e_{g}^{1}$ из-за проявления эффекта Яна-Теллера подвержена искажению, в результате чего и такие октаэдрические комплексы могут не реализоваться.

Комплексные ионы Со^{II}. Несмотря на сравнительно большое число изученных в расплавленных солях комплексов Со^{II} (табл. 2), их электронные спектры все еще трудно интерпретировать, поскольку их структура может быть обязана проявлению, как минимум, пяти причин: спин-орбитальному взаимодействию; расщеплению уровней ${}^{4}T_{2}$, ${}^{4}T_{1}(F)$, ${}^{4}T_{1}(P)$ полями низкой симметрии; наложению колебательных переходов; формально двухэлектронному переходу на уровень ${}^{4}A_{2g}$ и переходам в дублетные состояния (спин-запрещенные переходы).

В ряде случаев полученные результаты отличались неопределенностью также из-за выявления неполной спектральной картины (отсутствие, как правило, ближних ИК-полос) либо из-за недостаточно корректного анализа спектров. Особенно это характерно для комплексов Со^{II} с кислородсодержащими лигандами: нитрат-, сульфат-, бисульфат-, ацетат-, фосфат-ионами.

Так, сравнение спектра Со^п в нитратных расплавах со спектрами октаэдрических комплексов Со^п в других средах, в том числе водном растворе, диметилсульфоне, первоначально приводило авторов [9, 24, 25, 27—30] к мысли о единственной полосе в видимой части спектра и обычной октаэдрической координации. Также и спектр Со^п в сульфатном расплаве Li₂, Na₂, K₂/SO₄ был первоначально отнесен к обычному тетраэдрическому комплексу. Лишь обнаружение новых полос в ближней ИК-области спектра, выявление индивидуальных гауссовых полос спектра и температурный анализ спектров свидетельствуют об ошибочности этих первоначальных предположений. Сейчас уже не вызывает сомнения факт образования в расплавах комплексного иона Co(NO₃)4²⁻, строение же хромофора [CoO_n] дискутируется. Помимо октаэдрического, он трактуется и как

Tabuuyo 2

строения	
і электронного	IMX COJIRX
параметры	асплавленн
и поглощения и спектроскопические	комплексных ионов Со ¹¹ в ра
Спектры	

Комплексный ион, [хромофор]	Среда	Темпера- тура, °С	E_{Makc}, c_{M-1}	Переход	8	$\Delta (10 Dq), cm^{-1}$	B, cM^{-1} (β)	Симметрия, геометрия	Лите- ратура
1	2	9	4	5	9	7	8	6	10
			Хромофор	ы октаэдрического тип	8				
[CoO ₆] ^B	Li, K/NO _{3 9BT}	134°	17 900	1	82	1	1	Октаэдр	
$C_0 (NO_3)_6^{4-}$								•	6]
[CoO ₁₂] B	Li, K/NO _{3 9BT}	200°	18 000	1	100			Кубическое	24,25]
$C_0 (NO_3)_4^{2-}$								none 12 aro-	[26]
[CoO ₆] ^B	Li, K/NO _{3 BBT}	160— 240°	18 170	1	I	I	-	Октаэдр	107
$[CoO_6] B$ $[CoO_6] B$ $Co(NO_1)^{-n-2}$	Li, K/NO _{3 BBT}	200°	7 400	${}^{4}T_{1} \rightarrow {}^{4}T_{2} \sim \text{Co} (\text{H}_{2}\text{O})_{6}^{2+}$. 1	1	Октаэдр	29]
u (EUVI) UU	-			47 4 A					[ne]
			18 040 21 500	${}^{I_1 \rightarrow {}^{A}P_2}_{4T_1 \rightarrow 4T_1(P)}$					
[CoO ₈] B	Li, K/NO _{3 эвт}	156°	(4 500) 8 260	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}E, {}^{4}B_{2}$ ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}E, {}^{4}A_{2}$	0,89 6.48	4780	859 (0,89)	Додекаэдр D.	[31]
00(1003)4			12 440	$\left[{}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}(A_{1}, A_{2}, B_{1}, E) \right]$	2,80	-		22	
• .			20 080	${}^{*}A_{2} \rightarrow {}^{*}C$ ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}A_{2}$	35,03				
[СоО4] или ГСоО1 в	Ag, K/NO ₃	156°	(4500)	$\begin{bmatrix} {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2} \ ({}^{4}E, {}^{4}B_{2}) \\ {}^{4}A_{3} \ {}^{4}T_{4} \ ({}^{4}E, {}^{4}A_{3}) \end{bmatrix}$	$2 \\ 12 \\ 52 \\ 52 \\ 52 \\ 52 \\ 52 \\ 52 \\ 5$	4820	869	Т _d или Т _{2d}	1101
$C_0 (NO_s)^2$			00000	$A_2 \rightarrow I_1 (L, A_2)$ ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1, {}^2E$ MJH	9,80		(12(2))		[10]
- - -			17 800	$^{2}(A_{1}, A_{2}, B_{1}, E)$ $^{4}A_{2} \rightarrow ^{4}T_{2}(P)$ или	79.96				
				$(^{4}E, ^{4}A_{0})$					
			20480		31,00				
	-		ł.		-	_	-	_	

[4, 14, 15,32, 33]		[2, 12]	[6, 10]	[34]	[34]	[34]	[35]	
$D_{4h} \rightarrow D_{2d} + (L-S)$		Октаэдр? Тетраэдр?	Октаэдр? Додекаэдр?	Октаэдр	Сильно ис- каженный октаэдр	Сильно ис- каженный октаэдр	Искаженный октаэдр	
720		(6*0)	1					
7700 (0,74) $\lambda = -143$		l	5000					
15 24 26	20 15 25 25 21 25	8 1020	75,7	60—70	228 197 188	218 145 137	65	
${}^{4}T_{1} \rightarrow {}^{2}E$ ${}^{4}T_{1} \rightarrow {}^{4}E_{1} ({}^{4}T_{2})$ ${}^{4}T_{1} \rightarrow {}^{4}B_{2} ({}^{4}T_{1})$	$\begin{array}{c} T_1 + ^2B_2, \ ^2E \ (^2T_2) \\ T_1 + ^2A_2, ^2E \ (^2T_1) \\ ^4T_1 + ^4B_2 \ (^4A_2) \\ ^4T_1 + ^4B_2 \ (^4A_2) \\ ^4T_1 + ^4E \ (^2T_1) \\ ^4T_1 + ^4A_2 \end{array}$		${}^{4}T_{1g}-{}^{4}T_{1g}(P)$	$T_{1g} \rightarrow \left\{ \text{ KOMI. } 4P \right\}$	$T_{1g} \rightarrow \begin{cases} \text{Komfl. } ^{4}P \end{cases}$	$T_{1g} \rightarrow \left\{ \text{KOMII. } 4P \right\}$	$T_{1g} \rightarrow \left\{ \text{ KOMII. } ^{4}D \right\}$	
6 300 7 900 9 4 00	10 900 12 300 13 800 19 600 21 300 21 300	23 000 17 200 19 600	14 800) 15 800 16 700)	14 700 15 800 16 700	13 600 15 400 16 800	13 600 15 400 17 000	15 500 16 400	
150— 200°		500°	227° (5,6 атм)	150—300°	350°	300°	200°	
Li, K/NO _{3 9BT} Na, K/NO _{3 9BT}		Li, Na, K/F _{sbr}	AICI _s	AICI _a + GaCI _a	AICI ₃ + HgCI ₂	AICI ₃ +KCI (1:1)	АІСІ ₃ + ZnCl ₂ (до 36,8 мол. %)	
[CoO₄]→[CoO₄]B Co (NO₄) ² -		CoF6	[CoCl ₆] ^B Co (Al ₂ Cl ₇) ₂	[CoCIs]	[CoCI,	[CoCI ₆] B Co(Al ₂ CI ₇ AICI ₄)	[CoCl,]	
	14-4914							209

ы тетраздрического типа СоСІ $_{4}^{2}$ СоСІ $_{3}^{2}$ (ГоСІ $_{3}^{2}$) (ГСоСІ $_{3}$ (ГСоСІ $_{3}^{2}$) (ГСоСІ $_{3}$ (NO $_{3})_{3}$) ² (ГСоСІ $_{3}$ (NO $_{3})_{3}$) ² (ГСоСІ $_{3}$ (NO $_{3})_{3}$) ² (СОСІ $_{3}$ (NO $_{3})_{3}$) ² (П $_{5}$, Γ_{7} , Γ_{6}) (Γ_{5} , Γ_{7} , Γ_{6}) (Γ_{5} , Γ_{7} , Γ_{7}) (Γ_{5} , Γ_{7} , Γ_{7}) (Γ_{6} , Γ_{7} , Γ_{7}) (Γ_{7} , Γ_{7
ы тетраадрического типа
$ \begin{array}{c c} CoCl_4^{-1} \\ (CoCl_3^{-1}) \\ (CoCl_3^{-1}) \\ ([CoClNO_3]^{2-}) \\ ([CoCl_2(NO_3)_2]^{2-} \\ (CoCl_2(NO_3)_2]^{2-} \\ \frac{4A_2 + 4T_1 (\Gamma_3 + \Gamma_7)}{(SoCl_2(NO_3)_2]^{2-}} \\ \frac{4A_2 + 4T_1 (\Gamma_3 + \Gamma_7)}{(1_3, \Gamma_7, \Gamma_3)} \\ \frac{32}{30} \\ \frac{4A_2 - 4T_1 (\Gamma_3 + \Gamma_7)}{(1_3, \Gamma_7, \Gamma_3)} \\ \frac{31}{30} \\ (I_3, \Gamma_7, \Gamma_6) \\ (I_5, \Gamma_7, \Gamma_6) \\ (I_5, \Gamma_7, \Gamma_6) \\ 115 \\ \frac{4A_2 - 2G (^{2}A_1)}{(2T_2, 2G (^{2}A_1)} \\ \frac{150}{115} \\ \frac{115}{4A_2 - ^{2}G (^{2}T_1, ^{2}T_2)} \\ \frac{150}{(15, \Gamma_7, \Gamma_6)} \\ \frac{115}{10, 95} \\ \frac{4A_2 - ^{2}G (^{2}T_1, ^{2}T_2)}{(2T_2, 2G (^{2}A_1)} \\ \frac{10}{30} \\ \frac{4A_2 - ^{2}F (^{2}T_2, ^{2}T_2)}{(2T_2, ^{2}T_2)} \\ \frac{4A_2 - ^{2}F (^{2}A_2, ^{2}T_2, ^{2}T_1)}{(2T_2, ^{2}T_2)} \\ \frac{4A_2 - ^{2}F (^{2}A_2, ^{2}T_2, ^{2}T_1)}{(2T_2, ^{2}T_2)} \\ \end{array} $
$\begin{pmatrix} (\text{CoCl}_3) \\ ((\text{CoClNO}_3)^2 - \\ (\text{CoCl}_2) \\ (\text{CoCl}_2) \\ (\text{CoCl}_3)^2 - \\ (\text{CoCl}_3)^2 - \\ (\text{CoCl}_3)^2 - \\ (\text{CoCl}_3)^2 - \\ \frac{4A_2 + 4T_1 (\Gamma_8 + \Gamma_7)}{33} \\ \frac{4A_2 + 4T_1 (\Gamma_8) + \Gamma_7)}{33} \\ \frac{31}{30} \\ (1_8, \Gamma_7, \Gamma_6) \\ (1_8, \Gamma_7, \Gamma_6) \\ (1_8, \Gamma_7, \Gamma_6) \\ 150 \\ 115 \\ \frac{4A_2 - 36}{2} (^2A_1) \\ 170, 95 \\ \frac{4A_2 - 36}{4} (^2T_2) \\ \frac{4A_2 - 36}{2} (^2T_2) \\ \frac{4A_2 - 32}{2} (^2T_2, 2T_1) \\ 230 \\ \frac{4A_2 - 5}{2} (^2A_2, 2T_1) \\ 20 \\ \frac{4A_2 - 5}{2} (^2A_2, 2T_1) \\ \frac{40 - 41}{4} \\ \frac{4A_2 - 5}{2} (^2A_2, 2T_2) \\ \frac{4A_2 - 5}{2} (^2A_2, 2T_1) \\ \frac{4A_2 - 5}{2} (^2A_2, 2T_1) \\ \frac{4A_2 - 5}{2} (^2A_2, 2T_2) \\ \frac{4A_2 - 5}{2} (^2A_2, 2T_1) \\ \frac{4A_2 - 5}{2} (^2A_2, 2T_2) \\ \frac{4A_2 - 5}{2} (^2A_2, 2T_2) \\ \frac{4A_2 - 5}{2} (^2A_2, 2T_1) \\ \frac{4A_2 - 5}{2} (^2A_2, 2T_2) \\ \frac{4A_2 - 5}{2} (^2A_2, 2T_1) \\ \frac{4A_2 - 5}{2} (^2$
$\begin{array}{c c} ([CoCINO_{3}]^{2-}) \\ (CoCI_{3} (NO_{3})_{3}]^{2-} \\ ^{-}(CoCI_{3} (NO_{3})_{3}]^{2-} \\ ^{-}(A_{2}^{2} \rightarrow ^{2}T_{1} (\Gamma_{8} + \Gamma_{7}) \\ ^{-}(A_{2}^{2} \rightarrow ^{2}G_{1} (\Gamma_{7}) \\ ^{-}(I_{8}^{2}, \Gamma_{7}) \\ (I_{8}, \Gamma_{7}, \Gamma_{6}) \\ (I_{8}, \Gamma_{7}, \Gamma_{6}) \\ (I_{8}, \Gamma_{7}, \Gamma_{6}) \\ (I_{8}, \Gamma_{7}, \Gamma_{6}) \\ ^{-}(I_{8}^{2}, \Gamma_{7}) \\ ^{-}(I_{8}^{2}, \Gamma_{7}$
$ \begin{array}{c c} \left[\operatorname{CoCl}_{2} \left(\operatorname{NO}_{3} \right)_{3} \right]^{2-} & 45 \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1} \left(\Gamma_{8} + \Gamma_{7} \right) & 45 \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1} \left(\Gamma_{8} + \Gamma_{7} \right) & 32 \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}G \left({}^{2}T_{1} \right) {}^{2}E_{1} {}^{2}T_{1} \right) & 30 \\ \left(\Gamma_{8} \right) \left(\Gamma_{1} \right) & 21 \\ \left(\Gamma_{8} \right) \left(\Gamma_{7} \right) \left(\Gamma_{6} \right) & 150 \\ \left(\Gamma_{8} \right) \left(\Gamma_{7} \right) & 230 \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}G \left({}^{2}A_{1} \right) & 170, 95 \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}G \left({}^{2}T_{1} \right) {}^{2}T_{2} \right) & 170, 95 \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}G \left({}^{2}T_{1} \right) {}^{2}T_{2} \right) & 170, 95 \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}F \left({}^{2}E_{2} \right) & 170, 95 \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}P \left({}^{2}E_{2} \right) & 230 \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}P \left({}^{2}T_{2} \right) & 230 \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}P \left({}^{2}T_{2} \right) {}^{2}T_{2} \right) & 30-31 \\ \end{array} $
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{c} {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}F_{1}\left(\Gamma_{8}\right) & \begin{array}{c} 32 \\ 30 \\ 31 \\ 10 \\ (\Gamma_{8}, \Gamma_{7}, \Gamma_{6}\right) & \begin{array}{c} 32 \\ 30 \\ 31 \\ 31 \\ 31 \\ 30 \\ (\Gamma_{8}, \Gamma_{7}, \Gamma_{6}\right) & \begin{array}{c} 32 \\ 30 \\ 31 \\ 30 \\ 30 \\ 30 \\ 115 \\ 115 \\ 115 \\ 115 \\ 116 \\ 115 \\ 116 \\ 115 \\ 116 \\ 115 \\ 123 \\ 30 \\ 4A_{2} \rightarrow {}^{2}F_{1}\left({}^{2}T_{1}\right) & \begin{array}{c} 78 \\ 28 \\ 4A_{2} \rightarrow {}^{2}F_{1}\left({}^{2}T_{1}\right) & \begin{array}{c} 27 \\ 28 \\ 4A_{2} \rightarrow {}^{2}F_{1}\left({}^{2}T_{2}\right) & \begin{array}{c} 78 \\ 20 \\ 30 \\ 4A_{2} \rightarrow {}^{2}F_{1}\left({}^{2}T_{2}\right) & \begin{array}{c} 30 \\ 115 \\ 115 \\ 170, 95 \\ 30 \\ 30 \\ \end{array} \end{array} \right) $
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c} {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}T_{1}\left(P\right) \\ \left(\Gamma_{8}, \Gamma_{7}, \Gamma_{6}\right) \\ \left(\Gamma_{8}, \Gamma_{7}, \Gamma_{6}\right) \\ 150 \\ 115 \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}G\left({}^{2}A_{1}\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}G\left({}^{2}T_{2}\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}G\left({}^{2}T_{2}\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}H\left({}^{2}T_{1}, {}^{2}T_{2}\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}P\left({}^{2}T_{2}, {}^{2}T_{1}\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}P\left({}^{2}T_{2}, {}^{2}T_{1}\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}F\left({}^{2}A_{2}, {}^{2}T_{2}, {}^{2}T_{1}\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}F\left({}^{2}A_{2}, {}^{2}T_{2}, {}^{2}T_{1}\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}F\left({}^{2}A_{2}, {}^{2}T_{2}, {}^{2}T_{1}\right) \\ \end{array}$
$\begin{array}{c} 150 \\ 4A_2 \rightarrow^3 G \left({}^2A_1\right) \\ 4A_2 \rightarrow^3 G \left({}^2T_2\right) \\ 4A_2 \rightarrow^3 G \left({}^2T_2\right) \\ 4A_2 \rightarrow^3 H \left({}^2T_1, {}^2T_2\right) \\ 78 - 58 \\ 4A_3 \rightarrow^2 P \left({}^2E, {}^2T_1, {}^2T_2\right) \\ 78 - 58 \\ 4A_2 \rightarrow^2 P \left({}^2E, {}^2T_1, {}^2T_2\right) \\ 50 - 30 \\ 4A_2 \rightarrow^2 F \left({}^2A_2, {}^2T_2, {}^2T_1\right) \\ 40 - 41 \end{array}$
$\begin{array}{c} 115 \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow^{3}G\left({}^{2}A_{1}\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow^{3}G\left({}^{2}T_{2}\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow^{3}H\left({}^{2}T_{1}, {}^{2}T_{2}\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow^{2}H\left({}^{2}T_{1}, {}^{2}T_{2}\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow^{2}P\left({}^{2}E, {}^{2}T_{1}, {}^{2}T_{2}\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow^{2}P\left({}^{2}T_{2}, {}^{2}E\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow^{2}F\left({}^{2}A_{2}, {}^{2}T_{2}, {}^{2}T_{1}\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow^{2}F\left({}^{2}A_{2}, {}^{2}T_{2}, {}^{2}T_{1}\right) \\ {}^{4}O-41 \end{array}$
$\begin{array}{c} {}^{4}A_{2} \rightarrow^{2}G \left({}^{2}A_{1} \right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow^{3}G \left({}^{2}T_{2} \right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow^{2}H \left({}^{2}T_{1} , {}^{2}T_{2} \right) \\ {}^{4}A_{3} \rightarrow^{2}P \left({}^{2}E , {}^{2}T_{1} , {}^{2}T_{2} \right) \\ {}^{4}A_{3} \rightarrow^{2}P \left({}^{2}E , {}^{2}T_{1} , {}^{2}T_{2} \right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow^{2}P \left({}^{2}T_{2} , {}^{2}E \right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow^{2}F \left({}^{2}A_{2} , {}^{2}T_{2} , {}^{2}T_{1} \right) \\ 40 - 41 \end{array}$
$\begin{array}{c c} {}^{4}A_{2} \rightarrow^{2}G \left({}^{2}T_{2}\right) & 170,95 \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow^{2}H \left({}^{2}T_{1}, {}^{2}T_{2}\right) & 78 - 58 \\ {}^{4}A_{3} \rightarrow^{2}P \left({}^{2}E, {}^{2}T_{1}, {}^{2}T_{2}\right) & 50 - 30 \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow^{2}D \left({}^{2}T_{2}, {}^{2}E\right) & 30 - 31 \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow^{2}F \left({}^{2}A_{2}, {}^{2}T_{2}, {}^{2}T_{1}\right) & 40 - 41 \end{array}$
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$
$\begin{array}{l} {}^{4}A_{a} \rightarrow {}^{2}P\left({}^{2}E, {}^{2}T_{1}, {}^{2}T_{2}\right) \\ {}^{4}A_{a} \rightarrow {}^{2}D\left({}^{2}T_{2}, {}^{2}E\right) \\ {}^{4}A_{a} \rightarrow {}^{2}F\left({}^{2}A_{a}, {}^{2}T_{2}, {}^{2}T_{1}\right) \\ \end{array} $
$\begin{array}{c c} {}^{4}A_{2} \rightarrow^{2}D \left({}^{2}T_{2}, {}^{2}E \right) & 30 - 31 \\ \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow^{2}F \left({}^{2}A_{2}, {}^{2}T_{2}, {}^{2}T_{1} \right) & 40 - 41 \end{array}$
${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}F \left({}^{2}A_{2}, {}^{2}T_{2}, {}^{2}T_{1} \right) 40 - 41$

	9]			6]									_	_		Ξ							
<u>-</u>	[28,20			[28,2]				138	•		[38]		[30]			[40,4]				,	[37]		_
	Тетраэдр			Тетраэдр				Тетраэдр			Тетраэдр		Тетраэдр	•	1	Гетраэдр				\ E	Тетраэдр		
	J					•		627	(0,65)		627	(0,65)											-
								3500															-
	.								360	220	175	120	450		320					~950			-
	$(CoBr_4^{2-})$	([CoBr ₃ (NO ₃)] ² -)	([CoBr ₂ (NO ₃) ₂]) ²⁻	$(CoJ_4)^{2-}$	$[CoJ_3(NO_3)]^2-$		[CoJ ₂ (NO ₃) ₂] ²⁻	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}(P)$	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}(P)$	${}^{*A_2 \to *I}_{A_1 \to E}, {}^{I}_{I_1}(P)$ ${}^{4}A_2 \to {}^{2}E, {}^{2}T_1(G)$				${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1} (P)$					•	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}\left(P\right) \ H \left({}^{2}G\right)$		-	-
	13 900	14 300	15 630	12 800	14 300	13 200	15 640	5600	14 300 15 100	16 400	14 700	16400	39 200 14 300)	15 000	16400	5 000 5 550	6400	14 100 14 900	16 500	$14\ 110\ 14\ 800\$	16 400		-
	240°			240°				400-	1000°		394—	448°	447	480°		360	3			660°			-
	L1, K/NO _{3BT} +	+KBr		Li, K/NO _{sBr} +	+KJ			Li, K/Cl _{sur}			L1, K/Cl _{abr}		Li K/CI	Lifero /vr era		Li, K/Cl _{sar}			-	Li, K/Cl _{sbr}			-
	СоВг ² ⁻ (высший	комплекс)	ç	Сој4 (высший	комплекс)			CoCl ²⁻	1	-	CoCI ² -		CoC12-	4		CoCl ² -				CoCl ² -			-
			1	4*						,												ż	٢

2 10

10		[42,44]	[34]	[37] [37]	[34]	[34]	[37]	[37,45]		
9 B		Тетраэдр	Искаженный тетраэдр	Искаженный	тетраэдр Искаженный тетраэдр	Тетраэдр	Тетраэдр	Тетраэдр	Тетраздр	
8										
7										
9	, 		173 179	~117	22 3 223	140 249 245 152	190	~250	292 289 176	
L	5	$\Gamma_2 \left({}^4 \mathrm{F} ight) ightarrow \Gamma_4 \left({}^4 P ight)$		${}^{4}A$, $\rightarrow {}^{4}T$, (D) ; ${}^{2}G$			${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}(P); {}^{2}G$	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}(P); {}^{2}G$		
	4	14 000 14 800	16 300 14 300 15 100	16 700 13 970 14 400 пл.	15 000 16 700 15 000	16 500 14 200 14 800 16 400	14 100 14 830 пл. 16 300	14 050 14 800	16 250) 14 200 14 800 16 400	1
	~ ~		800°	099°	820°	800°	740°	750°	800°	
	3	CoCl ₂ paci	Lici	LICI	NaCI	KCI	KCI	RbCI	CsCI	
		CoCl ² -	CoCl ² -	CoCl ² -		· ·	CoCl ² -	CoCl ² -		

	[37]		[34]		[34]			[34]		1201	[37]		[46]								[14]	
-	นและ เมื่อ	וכו המשעה	Искаженный тетраэдр		То же			â		2) 	искаженныи тетраэдр		Тетраэдр								Искаженный	тетраэдр
													695 (0, 715)									
													3300							-		
	QQC	000	154	156	101 173	176	121	-			l			30,8	24,4	86,0	20,5	247	47,6	17	62,3	
	44 4T (D) 3C	U ² ;(¹) ₁ (¹); ²			·			·			${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}(P); {}^{2}G$		${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}(F)$	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}(F)$	ł	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}T_{1}(G)$	$\cdot {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E(G)$	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}(P)$	${}^{4}A_{Z} \rightarrow {}^{2}T_{2}(G)$	${}^{4}A_{2} - {}^{2}A_{1}(G)$	⁴ A ₂ → ² H	$^{4}A_{2}^{\rightarrow4}T_{1}(P);^{3}G$
-	14 000	16 150	14 400	15 100	16 800 14 200	15 000	16 600	14 000 14 800	16 300	13 700	14 400 16 400n.r.	17 250пл.)	3460	5760	12 900	13 510	13 920	14 620	16 060	16 540	17 470	14 600
-	660°		800°		650°			e00°		400°			532°									270°
-	CsCl		MgCl ₂		cdC1,	1		PbC12		ZnCl ₂			PbC1 ₂									SnC1 ₂
	CoCl ² -									CoCl ² -	1											CoCl ²⁻
6 <i>1.</i> 2	10	[46]	[46]	[34]	[4]	[35]	••															
---------------	----	---	--	--	---	--	--															
должение та	6	Тетраэдр	Тетраэдр	Тетраэдр	Теграэдр	Теграэдр																
. Ilpoi	8	695 (0,715)	705 (0,725)																			
	1	3400	3400																			
	9	$\frac{-}{43,5}$	27,2 280 92,3 92,3 86,2 - - 27,4 67	102 252 55,6 56,6 71,8 406	395	300— 200																
	5	$\begin{array}{c} {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}(F) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}(F) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}T_{1}(G) \end{array}$	$\begin{array}{c} {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E\left(G\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}\left(P\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}A_{1}\left(G\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}A_{1}\left(G\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}\left(F\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}\left(F\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}\left(F\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}T_{1}\left(G\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}T_{2}\left(G\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}T_{2}\left(G\right) \\ {}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}A_$	$A_2 + A_2 + C(0)$ $A_2 + A_1 - P_1(0)$ $A_2 + 2A_1(0)$ $A_2 + 2A_1(0)$	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}(P); {}^{2}G$																	
	4	3 550 5 900 13 600	13 940 14 720 16 180 16 800 18 130 3 550 5 900 5 900	14 800 16 240 16 710 17 510 14 400	$\left. \begin{array}{c} 15 \ 100 \\ 16 \ 300 \\ 14 \ 000 \\ 16 \ 400 \\ 16 \ 400 \\ 20 \ 800 \end{array} \right\}$	24 700 14 400 15 200 16 250	······································															
-	3	300°	270°	300°	570°																	
	2	SnCl ₂	BiCl ₃	KCI-AICI ₃ (1:1)	Cs₂ZnCl₄	ZnCl ₂ (≥40 мол.%)—AlCl ₃																
	-	CoCI ² –	CoCl ² -	CoGl ² -	CoCl ² -	CoCl ² -																

[39]	[38]	[4/] [4]	[4]	[48]	[4]	[49]		
Тетраэдр	Тетраэдр	lerpa∋др T_d	T _d	Т,етраэдр	Искаженный тетраэдр симметрии	Тетраздр- додеказдр	23	
		620	(0,004) 640 (0,66)	(0,9)		(0,71)		
		4500	4480	2700		4680 5450		
180	86	510 90	510 510	93,5 93,5	6	14	8,75 5,5 61 52,5 1,75	
${}^{4}A_{2} {}^{\rightarrow 4}T_{1}(P)$		${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}(\overline{F})$	$\begin{array}{c} {}^{+}A_{2} \rightarrow {}^{+}I_{1}(P) \\ {}^{+}A_{2} \rightarrow {}^{+}T_{1}(F) \\ {}^{+}A_{2} \rightarrow {}^{+}T_{1}(F) \\ {}^{+}A_{2} \rightarrow {}^{+}T_{1}(P) \end{array}$	${}^{4}A_{2} {}^{\rightarrow 2}G$ ${}^{4}A_{2}(F) {}^{\rightarrow 4}T_{1}(P)$	${}^{4}A_{z} {}^{\rightarrow 4}T_{1}(P); {}^{2}G$	$\frac{B\ D_{2d}}{{}^{4}B_{1} {}^{\rightarrow 4}\overline{E}}$	$ {}^{4B_{1} \rightarrow 4}_{B_{1} \rightarrow 2} {}^{4}_{(A_{1}, A_{2}, B_{1}, E)}_{4B_{1} \rightarrow 4} {}^{4}_{2}_{B_{1} \rightarrow 4} {}^{4}_{2}_{4}_{B_{1} \rightarrow 4} {}^{4}_{2}_{E}_{4}_{B_{1} \rightarrow 4} {}^{4}_{B_{1} \rightarrow 4} {}^{2}_{B_{2} \rightarrow 2} {}^{4}_{2}_{E}_{E}_{4}_{4}_{4}_{4}_{4}_{4}_{4}_{4}_{4}_{4$:
13 700 14 300	15 600 16 000 17 400 ллл.	7692 16 000 17 094 8 100	16 050 17 150 mJ. 8 000 16 000	17 100 пл. 16 000пл.) 17 000 18 800	15 800пл.) 16 500 18 900	7 000	, 10 240 12 500 16 000 18 820 23 500	
384— 421°	177°	185 160°	200°	500°	570° 300 <u></u>	300 550°		
Li, K/Br	KSCN	KSCN NH , SCN	KSCN	Li ₂ , Na2, K2/SO4 эвт	Li ₂ , Na ₂ , K ₂ /SO _{4 3BT} NaHSO ₄	Li ₂ , Na ₂ , 17./50	N2/ J (4 3BT	
CoBr4 ²⁻	Co(NCS) ⁴²	Co(NCS)4 ²⁻ Co(NCS)4 ²⁻		[CoO4] B Co(SO4) 2 ²⁻	[CoO ₈] ^B Co(\$O4)4 ⁶⁻	[CoOs] B	C0(004)40	

54. 2	9			[20]	[50]	[53] [50]	[51,52]		[53]	-(S-
должение та	6			Додекаэдр- октаэло	Додекаэдр- октаэдр	Додекаэдр-	Тетраэдр- додекаэдр-		Тетраэдр	-компоненты; (I
Проі	80					· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	725-755			реры; комп
	7			<i>*</i> .	ı	- <u></u> -	4050	4050 4200		ационной сф
	9	~98	~53	1	⁸⁸		10-15	18—25 05	80	нит соортин
	5		١				${}^{4}A_{2} - {}^{4}T_{2}$	⁴ A ₂ → ⁴ T ₁	(r) (r) (r)	нный атомами ближайшеё
-	4	15 000 пл. 16 700 18 500	15 700 лл. 17 100 18 650	15 900 n.n.	17 500 18 530 15 400 лл.	16 670 18 870 15 600 n.u.	3 870-3 900	7 000—7 500 17 200—	17 400 15 900 16 960 18 900	 ый атом, окруже • - эвтектика
	m	490°	417°	$230_{}$ 237°	878°	°000	250°	-	700°	– центральн плечо; эвт
	57	Қ2, Zn/SO _{4 эвт}	N ^{а2,} K2, Zn/SO _{4 өвт}	Na, K/HSO _{4 ввт}	Li ₂ SO4	Na ₂ SO4	CH ₃ COOTI	Na, K/CH ₃ СОО _{эвт}	NaPO ₃	 е [МХ _п]хромофор- а ниод ействие; пл
-				$[CoU_8] = Co(O_8O_2)^{6-1}$	• • (Z) • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		[CoO4] B	400013000)4	[CoO4)] ^B Co(PO ₃) ₂	Примечани Примечани спин-орбитальное вз

искаженный тетраэдрический [31], и как кубический с к. ч. 12 [26], и как додекаэдрический с к. ч. 8 [31] (табл. 2). В последнее время температурными исследованиями спектров нитратокомплекса Со^{II} в расплавах показано [4], что в области относительно низких температур (до ~170° С в расплаве Li, K/NO₃) Со (NO₃) 4²⁻ является центросимметричным комплексом. Это проявляется в росте интенсивностей полос с повышением температуры ($\Delta D/\Delta T > 0$, где D — оптическая плотность), связанном со смешением центра симметрии комплекса при колебаниях. С повышением температуры комплекс приобретает нецентросимметричное строение $(\Delta D/\Delta T < 0)$. Такое поведение объяснено [4] изменением симметрии комплекса с ростом температуры, как минимум, от тетрагонально искаженной октаэдрической (симметрии D_{4h}), обусловленной двумя моно- и двумя бидентатно-координированными лигандами NO₃- в транс-положениях, к додекаэдрической (вероятно D_{2d}) с четырьмя бидентатнокоординированными лигандами NO₃⁻ и к. ч. по кислороду, равному 8.

Весьма сложная картина прослеживается при анализе и других комплексов Со^{II} с кислородсодержащими лигандами. Если в первой работе [48] предполагалась простая тетраэдрическая координация Со^{II} сульфат-ионами в расплаве Li₂, Na₂, K₂/SO₄, то накопление новых экспериментальных данных привело к другим воззрениям.

Координация Со^п в расплавах с сульфат- и бисульфат- ионами трактуется как додекаэдрическая, симметрии D_{2d} с четырьмя бидентатно-координированными SO42--группами в комплексе Co(SO₄)₄⁶⁻. Однако увеличение интенсивности полос поглощения в этих расплавах с повышением температуры ($\Delta D/\Delta T >$ >0) свидетельствует о вибронном механизме этого роста, что типично для структур, обладающих центром симметрии. Поэтому указанная трактовка спектров не является также безоговорочной. Так, в работах Дуффая и сотр. [54] было показано образование при различных температурах двух типов октаэдрических структур: низкотемпературной — розовой в растворе H₂SO₄, застеклованном расплаве Na, K/HSO₄ и высокотемпературной — фиолетовой в растворе H₂SO₄ при 190° C, расплаве Na, K/HSO₄; застеклованном расплаве K₂, Zn/SO₄, наибольшее различие которых проявлялось в повышенной интенсивности полос последних. Такое поведение трактуется как переход от монодентатной к бидентатной координации SO₄²⁻⁻-групп с повышением температуры, т. е. должно рассматриваться как увеличение к. ч. Со¹¹, иначе говоря, как сдвиг равновесия октаэдр→додекаэдр.

Подобное положение характерно и для спектров Со^{II} в ацетатных расплавах (табл. 2), комплексы в которых трактовались как чисто тетраэдрические, однако в последнее время рассматриваются как додекаэдрические.

216

Галогенидные и псевдогалогенидные комплексы Со^{II} в расплавленных солях исследовались неоднократно. Их характеристики приведены в табл. 2. При этом отмечены преимущественно тетраэдрические комплексы общей формулы CoX₄²⁻, в ряде случаев — октаэдрические в расплавах AlCl₃, GaCl₃, AlCl₃+ +ZnCl₂, HgCl₂, GaCl₃, KCl (до 42 мол.%), а также искаженные тетраэдрические и октаэдрические (табл. 3).

Таблица З

Преимущественный тип координации ионов в расплавленных галогенидах и псевдогалогенидах в зависимости от внешнесферного окружения.

Тетраэдрический тип координации	Искаженные хромофоры	Октаэдрический тип координации
Li, K/Cl; NaCl, KCl, RbCl, CsCl, MgCl ₂ , CdCl ₂ , PbCl ₂ , Cs ₂ ZnCl ₄ , ZnCl ₂ (>50 мол. %)— -AlCl ₃ , KCl(>50 мол. %)— -AlCl ₃ ; Li, K/Br; KSCN, Li, K/NO ₃ + AX (rдe A = Li, Na, K, Rb, Cs; X = Cl, Br, J)	LiCl, ZnCl ₂ , SnCl ₂ — искаженные тетраэдры HgCl ₂ , AlCl ₃ —KCl (42— —49 мол. %)— искаженные октаэдры	AlCl ₃ , GaCl ₃ (может и кубический к.ч. = 8), AlCl ₃ + (GaCl ₃ , HgCl ₂ , ZnCl ₂ , KCl(< 42 мол. %)) Li, Na, K/F

В ранних работах спектры $CoCl_4^{2-}$ характеризовались, в основном, по трем хорошо фиксируемым полосам в видимой области спектра, однако в прецизионных исследованиях Co^{II} в расплавах: Li, $K/NO_3 + KCl$ [36, 37], $(H-Bu_4P)_2CoCl_4$ и $(H-Bu_4P)_2CoBr_4$ [6] были выявлены и многочисленные менее интенсивные полосы, отнесенные как к спин-запрещенным квартет-дублетным переходам, так и к переходам на компоненты спин-орбитально расщепленных полос уровней 4T_1 (табл. 2).

Причины образования различного типа комплексных ионов, например, в хлоридных расплавах: правильных и искаженных тетраэдрических, правильных и искаженных октаэдрических, полагали, заключались в поляризации внутренних координационных сфер внешнесферными катионами и в создании центров с асимметричным внешним окружением. При этом Груен и сотр. [55, 56] связывают границы существования предпочтительных комплексных ионов и степень их искажения сугубо с величиной ионных потенциалов внешнесферных катионов.

Между тем экспериментальные основы такого подхода явно не достаточны и не всегда обоснованы. К примеру, степень искажения тетраэдрического комплекса $\operatorname{CoCl}_4^{2^-}$ в зависимости от ионного потенциала внешнесферного катиона оценивалась по полной ширине структурированной полосы перехода ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (*P*) в предположении, что все три максимума обязаны расщеплению уровня ${}^{4}T_{1}(P)$ полем низкой симметрии [55], в то время как ряд из них обусловлен спин-запрещенными переходами на уровни терма ${}^{2}G$. Еще более принципиальное замечание заключается в том, что даже при максимально больших значениях ионных потенциалов (ze/r)* внешнесферных катионов при их сферическом или достаточно симметричном расположении во второй координационной сфере комплекса не приходится ожидать искажения его внутренней симметрии.

Помимо этого, влияние внешнесферных катионов на комплексообразование следует рассматривать с точки зрения их влияния на равновесие различных координационных хромофоров в расплавах и на искажение симметрии комплекса.

Сейчас еще трудно установить количественную связь между типом координации и параметрами внешнесферного катиона. Вряд ли это и возможно, учитывая структурные особенности каждого расплава. Однако качественные выводы были сделаны в работе [4].

Тетраэдрическая координация Со¹¹ осуществляется в расплавленных солевых системах с высокой активностью ионов Cl⁻ (термодинамический критерий), что то же, сильными донорными свойствами лигандов Cl⁻ (критерий химического строения), т. е. с ионным строением (структурный физико-химический критерий) раствора.

Октаэдрическая координация Со^п осуществляется в расплавленных солевых системах с низкой активностью ионов Cl⁻, слабыми донорными свойствами лигандов Cl⁻, т. е. с молекулярным или комплексным строением раствора. В силу этого численная величина ионного потенциала внешнесферного катиона, как не раскрывающая структуры среды, являющейся одновременно и лигандом, и растворителем, не может служить всеобъемлющей характеристикой, обусловливающей образование предпочтительной координации в расплаве.

Как правило, тетраэдрическая координация Со^п осуществляется индивидуальными галогенид-ионами, октаэдрическая сложными лигандами, типа SnCl₃⁻, Al₂Cl₇⁻, CdCl₃⁻ и др. При наличии в расплаве и первых, и вторых (сложных) ионов в спектрах фиксируются сильно искаженные хромофоры неопределенной геометрии со смешанной координацией как Cl⁻, так и сложных лигандов. В пределе, при разграничении простых и сложных лигандов вокруг различных координационных центров должно наблюдаться равновесие двух координационных форм: тетраэдрической и октаэдрической. Этот случай подробно рассмотрен при обсуждении комплексных ионов Ni^{II}.

В тройных взаимных расплавленных системах, типа Li, K/ /NO₃, Cl; Na, K/NO₃, Cl; Li, K/NO₃, Br; Li, K/NO₃, J; Li, NH₄/ /NO₃, Cl наблюдается образование в общем случае смешанных комплексов типа [Co(NO₃)_xCl_{4→x}]²⁻, которые при больших из-

* z — заряд, r — радиус иона.

бытках ионов Cl⁻ (Co²⁺:Cl⁻ \simeq 1:1000) переходят в комплекс CoCl₄²⁻, а при концентрации $c_{Cl} \rightarrow 0$ переходят в комплекс Co(NO₃)₄²⁻.

Подводя итоги, можно сделать следующие выводы: расшифровка электронных спектров комплексов Со^{II} тетраэдрического (галогенидных, псевдогалогенидных-изороданидных) в типа расплавленных солях с невырожденным основным уровнем 4А2 должна проводиться с учетом механизма спин-орбитального взаимодействия в связи с тем, что тетраэдрические комплексы Сон характеризуются относительно низкими значениями параметра Д, весьма близкими к величине спин-орбитального взаимодействия между квартетными и дублетными состояниями (при $\lambda_0 = 180$ см⁻¹). Так, дублетное состояние ²G включает конфигурацию $(e)^4(t_2)^3$ и $(e)^2(t_2)^5$ в пределе сильного поля, а ${}^{4}T_{1}(P)$ состоит приблизительно на 30% из конфигурации $(e)^{3}$ - $(t_2)^4$ и 70% — $(e)^2(t_2)^5$. В результате этого во всех случаях проявляются спин-запрещенные переходы на дублетные уровни терма ${}^{2}G$, а иногда и ${}^{2}H$, ${}^{2}P$, ${}^{2}D$, а в ряде случаев разложением на гауссовы компоненты удается выявить спин-орбитально расщепленные компоненты переходов на уровни ${}^{4}T_{1}(P, F)$.

В появлении сложной структуры полос комплекса Со(NO₃) $_4^{2-}$ (так же как и ряда других с кислородсодержащими лигандами) проявляются как эффекты полей низкой (некубической) симметрии, так и спин-орбитального взаимодействия, приводящего к появлению спин-запрещенных переходов на уровни термов 2G и 2H и увеличению вклада расщепления подуровней ${}^4B_2 + {}^4E$ и ${}^4E + {}^4A_2$ уровней ${}^4T_2(F)$ и ${}^4T_1(P)$ соответственно в симметрии D_{4h} .

3. КОНФИГУРАЦИЯ d⁸ (Ni¹¹, Pd¹¹, Pt¹¹)

Электронная конфигурация d^8 описывается пятью термами, из которых основным является ${}^{3}F$, расщепляющийся в кубическом поле лигандов на уровни ${}^{3}A_{2(g)}$, ${}^{3}T_{2(g)}$, ${}^{3}T_{1(g)}$. Из них ${}^{3}A_{2g}$ основной уровень в октаэдре, а ${}^{3}T_{1}$ — в тетраэдре. Вне зависимости от силы поля лигандов ионы металлов с d^8 -электронной конфигурацией обычно имеют фиксированное число неспаренных электронов.

Комплексные ионы Ni^{II} в расплавленных солевых системах изучены, наряду с Co^{II}, наиболее подробно по сравнению с остальными ионами 3*d*-металлов. Данные для этих систем представлены в табл. 4, где они расположены по типу образованных хромофоров и лигандам. Электронные спектры комплексов Ni^{II} в расплавленных солях должны обсуждаться с учетом вероятного проявления следующих механизмов их возмущения: расщепления трижды вырожденных уровней ${}^{3}T_{2(g)}$; ${}^{3}T_{1(g)}(F, P)$ полями лигандов низкой симметрии; спин-орбитального взаимодействия, приводящего к появлению спин-запрещенных пере-

ходов, а в ряде случаев и к возможному выявлению расщепленных компонентов спин-разрешенных переходов; формально двухэлектронного перехода в пределе сильного поля на уровень ³А₂.

Наибольшую дискуссию, как и в случае Со¹¹, вызывает строение комплексов Ni^{II} с кислородсодержащими лигандами, в первую очередь, нитрато-комплекса. Если в первых работах нитрато-комплекс Ni^{II} по аналогии с аквакомплексом интерпретировался как чисто октаэдрический с 12 (?) равноудаленными атомами кислорода [2, 24-26], то в последующих работах он стал трактоваться как нарушенный октаэдрический, включающий как моно-, так и бидентатно-координированные NO3⁻-группы. Комплекс Ni(NO₃)₄²⁻, по Груену [6], предположительно включает две моно- и две бидентатно-координированные NO3-группы; комплекс Ni(NO₃)₃-, зафиксированный в расплаве диметилсульфона с избытком иона NO₃-, по данным [6, 57], включает три тридентатно-координированных NO3--группы. Расшифровка сложной структуры полос шестикоординированного комплекса Ni^{II} в расплаве Li, K/NO₃ вместе с температурным анализом спектра подтверждают центросимметричное строение комплекса Ni(NO₃)₄²⁻ [4, 14, 15].

Выявленные индивидуальные гауссовы полосы, большая их интенсивность и спектроскопические параметры электронного строения нитрато-комплекса Ni^{II} приведены в соответствие с теорией в рамках искаженного октаэдра симметрии D_{4h} , обусловленной координацией двух моно- и двух бидентатно-координированных NO₃⁻-групп [58]. К такому же выводу пришли позже Кеенан и Феррер [59].

Спектры Ni^{II} в сульфатном [2, 48, 60] и ацетатном [5] расплавах трактуются в основном как характеризующие правильные октаэдрические комплексы с координацией в первом случае трех бидентатно-координированных SO_4^{2-} -групп. Между тем сложная структура полос $Ni(SO_4)_3^{4-}$ и их значительная интенсивность подтверждают нарушенную октаэдрическую структуру.

Отличительной чертой координационных соединений Ni^{II} является реализация в ряде солевых, преимущественно галогенидных расплавов, равновесия между различными координационными формами, чаще всего между октаэдрическими, тетраэдрическими, сильно искаженными тетраэдрическими и хромофорами неустановленной симметрии. Именно это обстоятельство, предопределив повышенный интерес, проявляемый в работах раннего периода к выявлению типа сосуществующих в равновесии хромофоров, практически не дало возможности выявить спектры индивидуальных комплексов и оценить параметры их электронного строения. Это было корректно сделано недавно, например в [63, 73] для изороданидного Ni(NCS)₆⁴⁻ и хлоридного NiCl4²⁻ комплексов в расплавах (табл. 4). Что касается

Спектры г	поглощения и сп	ектрос	копичест	кие параметры электро Иеталлов в расплавлен	онносо іных со	строені Лях	и компле	ексных ионов d^{s} -лер	Таблица 4 еходных
Комплексный ион [хромофор]	Среда	Темпера- Тура, °С	сж-1 Е ^{ж9КС,}	Переход	3	(<i>bQ</i> 01)∇	г-жэ, см-1 (f)	Геометрия, симметрия	Литература
1	2	8	4	5	9	7	Ø	6	10
	-			Хромофоры октаэдриче	CKOLO 1	ипа		-	
3d ⁸ : [NiO ₁₂] B Ni(NO ₂) ₄ ³⁻	Li, K/NO _{3 эвт}	160 <u>–</u> 184°	12 900	${}^{\mathfrak{s}}A_{\mathfrak{z}g} \rightarrow {}^{\mathfrak{z}T}{}_{\mathfrak{1}g}(F)$	11	8200		Кубическое поле 12 атомов кисло-	[[2, 24, 25, 26]
[NiO ₆] ^B Ni- (NO ₄)	MNO ₃ , (М—ще- лочной металл)	180°	27 300 22 800	${}^{s}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}(P)$ $E({}^{3}P) \rightarrow E({}^{3}F)$	30 30	7700		рода (<i>O_h</i>) <i>O_h</i>	[48]
[NiO ₆] ^B Ni(NO ₈) ₃		125°	7 500	$^{3}A_{2} \rightarrow ^{3}T_{2}$				Искаженный октаэдр	[57]
	Li, Na,K/NO33BT		12 500 14 000	${}^{3}A_{2} \rightarrow {}^{3}T_{1}$ ${}^{3}A_{2} \rightarrow {}^{1}E$					
[NiO ₆] B	Li, K/NO _{3 9bt}	150— 320°	24 000 7 800	${}^{3}A_{2} \rightarrow {}^{3}T_{1}(P)$ ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{2g}({}^{3}E_{g})$	30	7800	820	$D_{4\hbar}({\rm двa}~6{ m W}$ -, два	[14, 15, 33,
Ni(NO ₃) ² –			11 100	${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}({}^{3}A_{2g}, {}^{3}E_{g})$	· ۲	•	(0,785)	моно-NO ⁻)	37, 58]
	<u>-</u>		13 000	$A_{2g} \rightarrow ({}^{1}D){}^{1}E_{g_{1}}({}^{1}A_{1g} +$	4				
			19 300 1	$A_{2g} \rightarrow ({}^{1}D){}^{1}T{}^{2}{}^{1g}{}^{1}$	ç				
			21 800 3	$A_{2g} \rightarrow {}^{7}T_{1g} ({}^{3}A_{2g}; {}^{3}E_{g})$	23				

[29]	[2, 48, 60]	[51]	/ [12, 60, 61]
Искаженный октаэдр (би- и моно-NO ₃)	Октаэдр	ч0 У	Ч ^Р О
	947 (0,9)	913 865	950 (λ=-310)
	6070	5760 7360 7140	6500
26 26 30 11112 30 11122 30	11,6	44,6 42,42 11,3 42 6 11 13 13	19 2,8 12
$\begin{array}{c} {}^{*}A_{2g} \rightarrow {}^{1}G \left({}^{1}A_{1g} \right) \\ {}^{*}A_{2g} \rightarrow {}^{1}G \left({}^{1}A_{2g} \right) \\ {}^{*}A_{2g} \rightarrow {}^{1}G \left({}^{1}A_{2g} + {}^{1}E_{g} \right) \\ {}^{*}A_{2g} \rightarrow {}^{1}G \left({}^{1}B_{2g} + {}^{1}E_{g} \right) \\ {}^{-}A_{2g} \rightarrow {}^{1}G \left({}^{1}A_{1g} + {}^{1}B_{1g} \right) \end{array}$	${}^{2}A_{2} \rightarrow {}^{3}T_{1}$ (F)	${}^{3}A_{2} \rightarrow {}^{3}T_{1}(P)$ ${}^{3}A_{2} \rightarrow {}^{3}T_{1}(P)$ ${}^{3}A_{2} \rightarrow {}^{3}T_{1}(P)$ ${}^{3}A_{2} \rightarrow {}^{3}T_{2}(P)$ ${}^{3}A_{2} + {}^{3}T_{2}(P)$ ${}^{3}A_{2} + {}^{3}T_{1g}(P)$ ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}(P)$ ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}(P)$ ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}(P)$	$\begin{array}{c} \overset{3}{-} A_{2g} \overset{3}{-} T_{2g} \overset{3}{-} T_{1g} \begin{pmatrix} P \end{pmatrix} \\ H J H K OM \Pi \cdot \overset{3}{-} T_{1g} \begin{pmatrix} P \end{pmatrix} \end{pmatrix}$
23 500 21 100 26 100 29 300 32 000 12 900 23 700	10400	$\begin{array}{c} 22 \\ 9 \\ 9 \\ 9 \\ 7 \\ 400 \\ 7 \\ 400 \\ 23 \\ 400 \\ 23 \\ 400 \\ 12 \\ 000 \\ 12 \\ 000 \\ 22 \\ 400 \\ 000 \\ 12 \\ 000 \\ 000 \\ 12 \\ 000 \\$	23 600 6 500 11 000 18 500 18 500 23 000
175— 185°	550°	700° 150° 250°	180° 500— 525°
Li, Na, K/NO _{a sbr}	NH4NO4 Li2, Na2, K2/SO4 9BT	СН ₃ СООТІ, К/СН ₃ СОО _{звт}	Na/CH ₃ CO ₉₁₁ Li, Na, K/F ₉₁₁
[NiO ₆] ^B Ni(NO ₈) ² -	[NiO ₆] Β Ni(SO₄) ⁴ −	[NiO ₆]B ²	NiF ⁴ -

ние табл. 4	10		[11]	[5, 38]	[47]	[8, 62]	[14, 15, 63]	•			[5, 10]		LAGI	[40]				[46]			
П родолже	6	¢	O_{h}	Октаэдр ? Тетратир	Октаэдр		O_h				0^{η}		Источницё	октаэдр	4			Искаженный	октаэдр		
	8						630	(0,65)					865	200	(0,83)			910		-	
	7				8547		8500				6400		ROED.	2000				5500			_
	9		11,2 4.6		13	17	35	45	30	100	6,2	10,3	51,6 6 0	12,3	9,4	35,3	86,3	3,7			
	5	³ A ² g ³ T ² g ³	$^{A_{2g} \rightarrow ^{3}I_{1g}}$		³ A ₂ g→ ³ T ₂ g	${}^{3}A_{2g} \xrightarrow{3}{}^{3}T_{1g} \stackrel{(F)}{=} F_{C\Pi 3}$	${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{2g}$	${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}$	${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{1}E_{g} \left({}^{1}D \right)$	${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}(P)$	${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{2g}$	³ A ₂ g-> ³ T ₁ g	${}^{3}A_{2g} {}^{3}T_{1g}(P)$	$^{3}A_{2} \xrightarrow{3} T_{1} \xrightarrow{2} R_{1}$	${}^{8}A_{2}P \rightarrow {}^{1}E_{g}({}^{1}D)$	${}^{8}A_{2g} \rightarrow {}^{1}T_{2g} ({}^{1}D)$	${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}(P)$	$A_{2g} \rightarrow BT_{2g}$	-		
	4	6 000 10 200	10 000 23 100 14 000	1 1 1 1	8 547	14 084 32 000	8 500	12 800	13 390	22 200	6 400	10 800	21 000	8 920	13 440	15 960	19 420	5 510			
	е	550— 650°	177°		, 185°		170—	280°			227°	5,6атм	5300	400				300°			-
	2	LiF-BeF2 3BT	KSCN		KSCN	KSCN	KSCN	÷			AICI ₃		phC1-	2100 T		-	•••	SnC12			_
	1	NiF_6^{4-}	$Ni(NCS)^{2-n}$	2	Ni(NCS) ⁴⁻	Ni(NCS) ⁴⁻	Ni(NCS) ⁴⁻				[NiCl ₆] B	$Ni(Al_2Cl_7^-)_2$	INICI_I B	Ni(PbCl=)		B Ni(PbCl ^{$-$}) ⁴⁻		[NiCle] B			

	[64]	[65, 66]		[38, 67]		I2, 26, 60I		[2, 26, 60]
	Октаэдр	Октаэдр		Искаженный Т ЛС	(02)) r	T_{d}		Γ
(0,875)						767	(0,74)	ć
	5000		гипа	5000				<u> </u>
7,0 8,3	58 3,1 8,6	} 43,2	CKOFO 1	48	62 26 26 26 26 26 26 26 26 26 26 26 26 2	0000~	100	105 125 110
${}^{8}A_{3g} \rightarrow {}^{8}T_{1g}$ ${}^{*}A_{3g} \rightarrow {}^{1}E_{g}^{1}D)$	$A_{32} \xrightarrow{-1} 22$ $A_{32} \xrightarrow{-9} T_{12}$ $A_{42} \xrightarrow{-9} T_{22}$ $A_{32} \xrightarrow{-9} T_{12}$ $A_{32} \xrightarrow{-9} T_{12}$	${}^{3}A_{3g} {}^{3}T_{1g} {}^{1}F_{1g} {}^{2}(P)$ ${}^{3}A_{2g} {}^{3}T_{1g} {}^{1}(P)$ ${}^{3}A_{2g} {}^{3}T_{1g} {}^{1}(P)$	ромофоры тетраадриче	${}^{3}T_{1} \rightarrow {}^{3}T_{2}$	${}^{8}T_{1} \rightarrow {}^{8}G_{1} \rightarrow {}^{8}G_{1}$ ${}^{1}T_{1} \rightarrow {}^{8}G_{1}$ ${}^{1}T_{2} \rightarrow {}^{8}G_{2}$	CII3		
10 140 16 110	20 700 5 400 9 130 12 600	19 300 19 760 9 000 19 700	kan X ite _{na}	14 400	16 000 16 950 19 650	38 500 14 000	15 600 16 700	14 000 15 600 16 700
	490°	300 600°		400°		700°		650°
	KMgCl ₃	CsCl—ZnCl _a (72—92 мол. %)		LI, K/Clast		CsCl		Cs _s ZnCl ₄
Ni(SnCl ⁻)a ^{HJH} Ni(C-Cl-)4-		NiCi ⁴⁻	ν .	NiCl ²		NICI ²⁻		
	15-49	14						2

54.4	10	[2, 26, 60]	4	[2, 26 , 60]	[68]		[69]								
Продолжение та	6	Искаженный T _d	-	Сильно тетраго- нально искахен-	Hbiř T_d T_d		T_d				Искаженный <i>Г</i> _d	•			_
	8						734 (A =	(017							
	7				3700		3540								_
	9	45	09	~70	12 15	90 <u>5</u> 00					12	17	100		
	5	- -			⁸ T ₁ → ⁸ T ₂ ³ T ₁ → ⁸ A ₂	${}^{\mathfrak{g}}T_{1} \rightarrow {}^{\mathfrak{g}}T_{1}(P)$	${}^{8T_1 \rightarrow {}^{3}T_{8}}_{1 \rightarrow {}^{3}A_{8}}$	<i>U</i> ₁≁ ¹ <i>L</i> ₁	${}^{\mathfrak{s}}T_{1} \rightarrow {}^{\mathfrak{s}}T_{1}\left(P\right)$	D₁←¹ L₂	${}^{\mathfrak{s}}T_1 \rightarrow {}^{\mathfrak{s}}T_8$	${}^{8}T_{1} \rightarrow {}^{8}A_{2}$	${}^{\mathfrak{z}}T_{\mathfrak{1}} \rightarrow {}^{\mathfrak{z}}T_{\mathfrak{1}}(P)$		•.
	4	13 700	15 900 18 400	16 000 18 000	4 500 7 500	$13 500 \\ 16 000 \\ 16 700 \\ 16 700 \\ 16 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ $	4 090 7 460	11 600	15 510 15 510	20 200	4 000	7 400	16 000	19 000	-
	3	232°		700°	680°		128 247°				(680)—	820°			
	2	Li, K/NO ₂ +Li,	K/CI	LICI,	KCI, CSCI		Диметилсуль- фок+LiCl		5. 		CSCI				
	1				NICI ²⁻		NiCI ²⁻				NiCl ² -	•			

I01		[12]	[64]	[2, 26]	[4, 14, 15, 73]
Искаженный <i>Т</i> _d	Искаженный <i>Т</i> _d	Γα	Γ	T_d	$T_{d^+}^{+(L+S')}$
					720 (0,69) (λ269)
					3800
90 12	9 11 75	15 100 100		~125	7,50 38 38 38
${}^{3}T_{1} \rightarrow {}^{3}T_{2}$ ${}^{3}T_{1} \rightarrow {}^{3}A_{2}$ ${}^{3}T_{1} \rightarrow {}^{3}T_{1} (P)$	${}^{3}T_{1} \rightarrow {}^{3}T_{2}$ ${}^{3}T_{1} \rightarrow {}^{3}A_{2}$ ${}^{3}T_{1} \rightarrow {}^{3}T_{1} (P)$				$ {}^{3}T_{1}(\Gamma_{1}) \rightarrow {}^{3}T_{3}(\Gamma_{2}, \Gamma_{3}, \Gamma_{3}) \\ {}^{3}T_{1}(\Gamma_{1}) \rightarrow {}^{3}A_{3} \\ {}^{3}T_{1}(\Gamma_{1}) \rightarrow {}^{3}A_{3} \\ {}^{3}T_{1}(\Gamma_{1}) \rightarrow {}^{3}T_{3} \\ {}^{3}T_{1}(\Gamma_{1}) \rightarrow {}^{3}T_{1}(\Gamma_{3}, \Gamma_{3}) \\ {}^{3}T_{1}(\Gamma_{3}) \rightarrow {}^{3}T_{1}(\Gamma_{3}, \Gamma_{3}) $
4 100 7 200 14 000 17 000 17 000	4 200 7 250 14 000 16 000 17 200	7 350 12 500 14 800 15 800 18 200	4 200 7 200 15 800 17 000	14 000 15 600 16 700	(3700) 7700 9900 11300 14000
(730) 820°	(815)— 915°	560 860°	535 905°		400°
RbCI	KCI	СsСi+ до 20 мол. % NiCi ₂	Cs,NiCls	CsCl—ZnCl _z (50—72 мол. %)	Li,K/NO _{a sbr} + + CşCl
		NiCl ²	NiCl ² -	NiCl ^{2–}	NiCl ² -

`15*****

сение табя.	10	[02]			[69]	[69]	[69] [72]
Kropod II	6	Ta			Ta	T d T d	7 d 7 d
	8				680 (A=-275)	$\begin{pmatrix} 680 \\ (\lambda = -275) \\ 537 \\ (\lambda = -275) \end{pmatrix}$	680 (A=-275) 537 (A=-275)
	7	•	-		3320	3320	3320
	9	40 20 20 20 15 15 15 160	3	110 110 110	1110	4011 1100 1100 1100	48111 1004
	5	$ \left \begin{array}{c} {}^{3}T_{1}(\Gamma_{1}) \rightarrow {}^{3}T_{1}(\Gamma_{4}, \Gamma_{1}) \\ {}^{3}T_{1}(\Gamma_{1}) \rightarrow {}^{1}T_{1}^{2} \\ {}^{3}T_{1}(\Gamma_{1}) \rightarrow {}^{1}T_{1}^{2} \\ {}^{3}T_{1}(\Gamma_{1}) \rightarrow {}^{1}T_{1}^{2} \\ {}^{3}T_{1}(\Gamma_{1}) \rightarrow {}^{1}E \\ {}^{3}T_{1}(\Gamma_{1}) \rightarrow {}^{1}E \\ {}^{3}T_{1}\rightarrow {}^{2}A_{2} \\ {}^{3}T_{1}\rightarrow {}^{3}T_{1}(P) \end{array} \right. $		${}^{\mathfrak{s}}T_1 \xrightarrow{-}{\rightarrow} A_2$ ${}^{\mathfrak{s}}T_1 \xrightarrow{-}{\rightarrow} T_1 (P)$	${}^{\mathfrak{s}}T_1 \rightarrow {}^{\mathfrak{s}}A_2$ ${}^{\mathfrak{s}}T_1 \rightarrow {}^{\mathfrak{s}}T_1 (P)$	${}^{\mathfrak{s}}T_1 \rightarrow {}^{\mathfrak{s}}A_2$ ${}^{\mathfrak{s}}T_1 \rightarrow {}^{\mathfrak{s}}T_1 (P)$	${}^{3}T_{1} \rightarrow {}^{3}A_{2}$ ${}^{3}T_{1} \rightarrow {}^{3}T_{1} (P)$
ł	4	16 000 17 500 19 300 20 800 23 100 4 000 13 110 14 6 00	(070 ±1	7 100 13 200 14 600	4000 7100 13200 14600 20 полос or 320 cm ⁻¹ cm ⁻¹	4 000 7 100 13 200) 14 600) 20 полос от 320 см ⁻¹ до 37020 см ⁻¹ до 36150 см ⁻¹ до 36150	4000 7100 13200 14600 20 полос ог 37020 см ⁻¹ 20 полос ог 37020 см ⁻¹ 20 полос см ⁻¹ до 37120 см ⁻¹ до 37120 см ⁻¹
	8	680— 816°		700	700	700– 820° 247° 247° 247° 247°	700– 820° 247° 247° 335– 536°
	2	CsBr		KBr	КВг Диметилсуль- фон+LiBr,	КВг Диметилсуль- фон+LiBr, Диметилсуль- фон+LiJ,	КВг Диметилсуль- фон+LiBr, Диметилсуль- фон+LiJ, Li, K/J _{эвг}
	-	NiBr ² -		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	NiBr4-	NiBr4- NiJ4-	NiBr4 NiJ ² NiJ ⁴ -



)

10	loz]		[56]		[64-			[56]		
6	$T_d + O_h$ искажен-		T_d +октаэдр (?)		$T_d \rightleftharpoons O_h$		ç.,	T_d искаженный $$	T_{d}	
∞					•					
~			•							
9			15 60 70	2 6						
5	NiCl ² -	NiCI ⁴⁻	NiCl ² -	NiCl ^{4–}	· -					
4	5 000 8 000	$\frac{14\ 000}{16\ 000}$ $\frac{17\ 500,}{19\ 000}$	7 350 14 800	17 000 — 20 000			-			
3	640— 813°	>800°	560— 860°			400°	300 700°	-		
2	LICI	NaCI	CsCl (> 20 MoJ. % NICL)		CsCl—ZnCl ₂ (50—72 мол. %)	CsCl—ZnCl ₂ (72—92 мол. %)	KCl—ZnCl ₂ (100—50мол. %)	КСІ—ZnCl ₂ (48—42 мол. %)	КСІ—ZnСl ₂ (43—0 мол. %)	
1	NiCl ²⁻ + +NiCl ⁴⁻		NiCl ^{2—} и [NiCl ₆](?)		NiCl₄ → →NiCl ₆	$NiCl_6^{4-}$ + $NiCl_4^{2-}$	NiCl42-⇒ ≠NiCl6		NICI ² -	

	[77]			[70,77]	[07]			[72[
	$T_d + O_h$ искажен- _{Ный}		Γα	$T_d + O_h$ искажен-	$T_d + O_h$ искажен-	ИЦИ		$T_d + O_h$
	· .							
	12—16 60		06	28				
	NiCl ² + NiCl ⁴ - NiCl ² - NiCl ⁴ - NiCl ⁶ -	NiCl ² -	NiCl ₆ -	NiCl4	NiCl ⁴⁻	NiBr4	NiBr ₆	
	~ 7800 14000 16000 18000 20000	7 000 14 000 16 000 18 000	7 700 14 000 16 000 17 000 20 000 пл.	5 000 8 000 14 000	15 000 19 000 4 400)	7 200 13 000	19 000	7 200 14 000
_	483— 730°	730— 1046°	434— 921°	-				335
`	KCI-MgCl ₂ (1:1)		KCI-MgCI ₂ (2:1)	MgCl ₂	LiBr			Li, K/Br _{əbt}
-	[NiCl₄]+ +[NiCl₅]		NiCl ²⁻	NiCl ² -+ NiCl ⁴⁻	NiBr ²⁻ +	NiBr ₆ ⁴⁻		$NiBr_4^{2-}+$ NiBr_6^{4-}

ma6s. 4	9		[62]			[80]	[81]		[9]	[21]		
Продолжение	6		D_{4h}	Тетрагонально	искаженный октаэдр	$\sim 0_h$	D_{4h}	планарная	I	D_{4h}	Тетрагонально искаженный октаэдр	
	∞						(O _h) 392			-		
	7			.			~19500 л та О.	$\Delta_1 = 18250$ $\Delta_2 = 5420$	∆₃ = 4330 для <i>D</i> ₄ħ			
	9		240	260	270		14	278 * 65	33 368			<u> </u>
	5		¹ A _{1g} → ¹ A _{2g} , ¹ E _g	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}, {}^1E_g$	${}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{1}A_{2g}^{1}, E_{g}$		-					
	4	16 300 19 000	20 300	20 100	19 900		15 800	19 800 24 500	17 800 21 800			-
	~	<u> </u>	400°	500°	600	450°			550°			-
	7		Li, K/Cl _{abr}			Li, K/Cl	Li, K/Cl _{əbr}		Li, Na ₂ K ₂ /SO _{49bT}	Na, K/SCN		
	1		4 <i>d</i> ⁸ PdCl ² ₄ →	PdCl ⁴⁻		PdC1 ⁴ -	PdCl ²		ç ^{ın} bq	Pd(NCS) ₆		-

[67]													[81]		
$D_{4h} \rightarrow$	планарно-квадрат- ная		D_{4h}	Тетрагонально	искаженный	октаэдр	 . <u>.</u>			$\sim D_{4h}$	планарно-квад-	ратная	Планарная		
											B=375		· .		
											$\Delta_{0 kT} = -94900$	$\Delta_1 = 23450$	$\Delta_2 = 5900$	Δ 3 =4350	D_{4h}
8	15:	15	ø	15	15						15	47	167	146	
$^{1}A_{1g} \rightarrow ^{3}E_{g}$	$^{1}A_{1g} \rightarrow ^{1}A_{2g}$	$^{1}A_{1g} \rightarrow ^{1}E_{g}$	${}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{3}E_{g}$	${}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{1}E_{g}$	$^{1}A_{1g} \rightarrow ^{1}E_{g}$			1		· ·	$^1A_{1g} \rightarrow {}^{8}A_{2g}$	${}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{3}E_{g}$	${}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{1}A_{2g}$	${}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{1}E_{g}$	
19 500	25 600	28 800	19 000	25 600	28 400				1.		15 000	18 800	24 700	29 200	
4 00°			450°												
Li, K/Cl _{əbt}											LI, K/Cl _{abr}		-		
5 d ^a PtCl ² →	PtCl ⁴⁻										PtCl ² - →	PICI6-			

- rè

232

233

Примечание: қомп.-қомпоненты, СПЗ-спектр переноса заряда; эвт.-эятектика; (L-S)-спин-орбитальное взаимодействие; пл.-цлечо

дискуссии относительно строения хлоридных комплексов Ni^{II} в различных расплавах, то надо отметить постепенное сближение точек зрения зарубежных авторов. Если вначале Иоргенсен [75] и Смит с сотр. [74, 76] предполагали равновесие между октаэдрическим гексахлорокомплексом и тетраэдрическим тетрахлорокомплексом Ni^{II}, а Груен и сотр. [26] и Сандхейм и Харрингтон [67] объясняли свои результаты наличием равновесия между тетраэдрическими и сильно нарушенными тетраэдрическими комплексами Ni^{II}, то теперь Смит считает, что в то время как при низких температурах действительно фиксируется равновесие между октаэдрическими и тетраэдрическими координированными центрами Ni^{II}, при высоких-отмечается равновесие между тетраэдрическими и искаженными тетраэдрическими хромофорами [65, 66]. В свою очередь, Груен полагает, что Ni^{II} может менять координацию от октаэдра к тетраэдру либо постепенной перестройкой комплекса, либо смещением равновесия в зависимости от состава (добавим, и температуры).

Наиболее правильные тетраэдрические комплексы NiCl₄²⁻ зафиксированы в индивидуальных расплавах CsCl, RbCl, KCl или в растворителе Li, K/NO₃ с добавками CsCl, RbCl, KCl, а также в расплавах органических солей (табл. 4).

Существенно нарушенные формы тетраэдрических комплексов Ni^{II} типичны для расплавов LiCl, NaCl, MgCl₂ и др., в то время как нарушенные октаэдрические — для расплавов PbCl₂, SnCl₂ и пр.

Для выяснения равновесных координационных форм Ni^{II}, существующих в расплавах, интерес вызывает цикл исследований Смита и сотр. [64—66, 71, 76, 77], исследовавших бинарную солевую систему NiCl₂—CsCl, тройные системы NiCl₂—CsCl—ZnCl₂, NiCl₂—LiCl—KCl, NiCl₂—KCl—MgCl₂ и Анджела и Груена [56], изучивших систему NiCl₃—KCl—ZnCl₂ и др. (табл. 4).

В бинарных расплавах типа NiCl₂—CsCl координационные свойства Ni^{II} определяются концентрационными условиями. Как показано [4, 45, 78], до состава x=0,1 мол. доли MCl₂ в расплаве MCl₂—ACl^{*} существует дискретный комплексный не искаженный асимметричным внешнесферным окружением ион MCl₄²⁻. С повышением концентраций MCl₂ в области $0,1 < < x_{MCI}, <0,33$ сначала фиксируется искажение дискретного комплексного иона MCl₄²⁻, а затем и его диссоциация. Такое поведение обусловлено тем обстоятельством, что в данных условиях перестают обеспечиваться условия полной изоляции комплексов достаточно сферическим полем внешнесферных партнеров A⁺. Возникающее асимметричное окружение комплекса MCl₄²⁻ внешнесферными катионами A⁺ приводит сначала к его искажению, а затем и диссоциация.

* А — щелочной металл.

:234

В области состава $0.33 < x_{MCl_2} < 1$ предложенная модель [4, 45, 78] основывается на следующих доминирующих структурных группировках: аутокомплексов как флуктационно-дискретных, так и, в основном, статистических $MCl_4^{2^-}$, а также квазикристаллических структур с октаэдрической координацией хромофора [MCl_6].

Рассмотренный выше пример характеризовал случай геометрического внешнесферного асимметричного окружения комплекса MCl₅²⁻ катионами А⁺. На практике часто реализуется и случай зарядовой асимметрии: достаточно симметричного расположения разнозарядовых внешнесферных катионов. Этот случай в отличие от предыдущего распространяется и на разбавленные растворы MCl₂. В многокомпонентных системах содержащих, помимо Ni^{II}, и катионы Li⁺, K⁺, Mg²⁺, Zn²⁺ и др., кроме образования комплексов, искаженных различными, но близкими по ионным потенциалам внешнесферными партнерами, часто при значительно различающихся ионных потенциалах внешнесферных катионов реализуется равновесие между разными комплексами. Наглядными примерами этого являются октаэдрические хромофоры [NiCl₆]⁴⁻ с внешнесферными катионами Li⁺, Mg²⁺ и тетраэдрические NiCl₄²⁻ с внешнесферным ионом K⁺ в расплавах Li, K/Cl; LiCl-MgCl₂. В более сложной по структуре системе NiCl₂—ZnCl₂—KCl отмечается, как минимум, два различных равновесия $O_h \rightleftharpoons T_d$. Первое в области $0 < x_{ZnCl_s} < C_h$ <0,4, подобное описанному выше, где внешнесферными партнерами NiCl₄²⁻ являются ионы K⁺, а для хромофора [NiCl₆]⁴⁻, - наряду с ионами К+, и ионы Zn²⁺; и второе в области 0,66< < x_{ZnCl} <1,обусловленное полимерной структурой расплава ZnCl₂. В этом случае Ni^{II} замещает Zn^{II} в тетраэдрически координированных ассоциатах ZnCl₂ и находится в октаэдрических ячейках сетчатой трехмерной полимерной структуры последнего.

При интерпретации спектров Ni^{II} в области состава 0,66< $< x_{MCI} < 0,5$ систем NiCl₂—ZnCl₂—CsCl и NiCl₂—MgCl₂—KCl или в случае систем NiCl₂—AlCl₃, NiCl₂—PbCl₂, NiCl₂—SnCl₂ всегда необходимо учитывать не столько координацию простых лигандов Cl⁻, сколько координацию сложных лигандов, типа Al₂Cl₇⁻, SnCl₃⁻ и др. Так же как и для комплексных соединений Co^{II} в расплавленных солях, координация таких лигандов приводит преимущественно к октаэдрическому строению хромофора [NiCl₆], но при смешанной координации простых и сложных лигандов интерпретация спектров затрудняется. Такие спектры характеризуются повышенной интенсивностью полос, их уширением — чертами существенно искаженных комплексов.

В тех немногочисленных случаях, когда в расплавах удалось зафиксировать индивидуальные комплексные ионы Ni^{II} и сделать отнесение соответствующих полос электронных спектров [58, 63, 73], отмечены следующие их особенности. В комплексах октаэдрического типа (изороданидный — $(NCS)_6^{4-}$, нитратный — $Ni(NO_3)_4^{2-}$) проявляются спин-запрещенные переходы, в первую очередь, на уровень ${}^{1}E_g$ терма ${}^{1}D$, накладывающийся на спин-разрешенный переход на уровень ${}^{3}T_{1g}$ терма ${}^{3}F$, а также переходы на уровни ${}^{1}T_{1g}$, ${}^{1}T_{2g}$ и другие термы ${}^{1}G$, проявление которых обусловлено их триплетными характерами (~ до 20%) из-за существенного спин-орбитального взаимодействия ($\lambda_0 = -334 \ cm^{-1}$). В спектре нитрато-комплекса Ni^{II} разложением на гауссовы компоненты выявлено, помимо компонентов спин-орбитально расщепленных уровней ${}^{3}T_{2g}$, ${}^{3}T_{1g}$ и ${}^{3}T_{1g}(P)$, также проявление незначительного тетрагонального искажения.

Спектр тетраэдрического хлоридного комплекса NiCl₄²⁻ охарактеризован электронными переходами с основного спин-расщепленного уровня ${}^{3}T_{1}(F)$ на возбужденные спин-расщепленные уровни ${}^{3}T_{2}$, ${}^{3}A_{2}$, ${}^{3}T_{1}(P)$ и на ряд спин-запрещенных уровней термов ${}^{1}D$ и ${}^{1}G$.

Комплексные ионы Pd^{II} в расплавленных солях исследованы в Li, K/Cl_{звт} [79—81]; Li₂, Na₂, K₂/SO_{49вт} [6]; Na, K/SCN_{эвт} [21] (табл. 4). Не все еще ясно в этих спектрах, тем не менее наиболее характерными чертами их является сильный батохромный сдвиг полос и понижение их интенсивностей, наблюдающиеся при внесении в расплавы PdX₄²⁻ (где X=Cl, NCS). Такое поведение можно объяснить как перестройку структуры квадратно-планарного комплекса PdX₄²⁻ в тетрагонально-искаженный октаэдр PdX₆⁴⁻ за счет присоединения двух X⁻ в расплавах.

Комплексные ионы Pt^{II} исследованы в расплаве Li, K/Cl_{эвт} [79, 81] (табл. 4) и интерпретация их спектров предварительно проведена также в предположении перестройки вводимого квадратно-планарного иона PtCl₄^{2~} в тетрагонально искаженный октаэдр PtCl₆⁴⁻.

4. КОНФИГУРАЦИЯ d⁹ (Cu¹¹)

Электронная конфигурация d^9 описывается термом свободного иона $-^2D$, десятикратно (орбитально- и спиново-) вырожденным. Основной уровень в октаэдрическом поле 2E_g , в тетраэдрическом — 2T_2 . Обратный d^1 -конфигурации порядок уровней приводит к более существенному проявлению конфигурационной нестабильности вследствие эффекта Яна—Теллера, главным образом, комплексов октаэдрического типа, в результате чего весьма усложняется интерпретация их электронных спектров. Этому же способствует значительная величина константы спин-орбитального взаимодействия Cu^{II} (для свободного иона $\lambda_0 = -852 \ cm^{-1}$). Помимо этих обстоятельств, при интерпретации спектров Cu^{II} в расплавленных солях при высоких температурах приходится учитывать большую вероятность восстановления Cu^{II} до Cu^I — d^{10} -электронная конфигурация.

Габлица

	Спектры поглоще	Эния и спен ексных йот	ктроскопи нов Cu ^{II} (3	ческие параметры э 3d ⁹) в расплавленны	лектро IX соля	нного стр х	оения	
Комплексный ион, [хромофор]	Среда	Temnepa- Typa, °C	E, c.m ⁻¹	Переход	ω	$\Delta \ (10Dq) \\ c.m^{-1}$	Симметрия, геометрия	Литера- тура
-	.0		4	5	6	7	8	6
Cu ²⁺ ?	Li, K/NO ₃ ,	184°	11800		100-100			[2,25]
[CuO ₄]	МNO _s (М—щелочной металл)	180°	12000	-			Октаэдр?	[82] 07 00 011
Cu (NO ₃) ²⁻	Li, K/NO _{3 9bt}	150—260°	6300	$B_{1g} \rightarrow A_{1g}$	120	10000	Uth	37,83,84]
			10000	$B_{1g} \rightarrow B_{2g}$	140		(2 би-, 2 моно-	
	· · ·		11800	$B_{1g} \rightarrow E_g$	145		NU3)	
Cu (NO ₃), ^{2–}	Li, Na, K/NO ₃ , NH ₄ NO ₃	175—185°	11900		124		D ₄ h (2 бн-, 2 моно- NO ₃ ⁻)	[59]
[CuO ₆]	Li ₂ , Na ₂ , K ₂ /SO ₄ 9br	600°	11100-				C L L L L L L L L L L L L L L L L L L L	148 851
- -			11800	${}^{2}E_{g} \rightarrow {}^{2}T_{2g}$			ОКТАЭДР	[00'01]
Cu (SO4)4 ⁶⁻	Li ₂ , Na ₂ , K ₂ /SO _{4 9BT}	600°	10600	${}^{2}E_{g} \rightarrow {}^{2}T_{2g}$			Искаженный ок- таэдр (2 би-, 2 моно-SO ₄ ²⁻)	[08]
[CuCl ₆] B	AICI	227°	11600	${}^{2}E_{g} \rightarrow T_{2g}$	11,7	11600	Октаздр	[01]
Cu (Al _a Cl ₇ -). Cu (NCS), ²⁻	KNCS	(5,6 <i>am</i> #) 200°	0006	$({}^{2}T_{2} \rightarrow {}^{2}E)$	150	0006	$\sim T_d \ (D_{2d})$	[83,84]
			30000	CT13	350			

238							Продолжени	e mabs. 5
1	6	e	4	م	ę	7	œ	6
CuC4 ²⁻	Li, K/Cl	350-450°	27000	CI13	680		Тетраэдр	[38]
			38500	CI13	15200			1
CuCl 3=-	Li, K/CI	400800°	9500	${}^{2}T_{2} \rightarrow {}^{2}E$	100	9500	Искаженный тетраэдр	[9,87]
Cu ^s +?	(NaCI-KCI-MgCl ₂) _{3BT}	430°	39400	СПЗ	2770			
CuCl ₄ ²⁻	CsCl (в трибутил-2,4- дихлорбензилфосфин-	128°	8000	${}^{2}T_{2} \rightarrow {}^{2}E$	1 (?)	2000	—- Тетраэдр	[88] [2,89]
	хлориде)		24600		775			
CuCl ⁴ -	Li, K/NO _{3 BBT} +CSCI	230°	5970	A' A"	100	7470	Искаженный <i>Г_d</i>	[83,84]
			7270	A'A'	120	-	(C _s)	
			8300	A' - A''	140			
			10000	, A' — A'	150		+(LS)	
CuCl ⁴	Cs ₂ ZnCl ₄ ,	560°	5960	${}^{2}B_{2}-{}^{2}E$	120	7400	Искаженный	[83,84]
			7400	${}^{2}B_{2} - {}^{2}B_{1}$	150		$T_d (D_{2d})$	
		•	9350	${}^{2}B_{2} - {}^{2}A_{1}$	180		+(LS)	
Примеча	ј ние; эвт,⊸авт¢ктика, би⊸С	і бидентатный,	оно́м—оно́й [дентатный, L–S–спи	 н-орбитал	 рное взаим	Олействие	

Комплексные ионы Cu^{II} в расплавленных солях до последнего времени изучены недостаточно. В ранних исследованиях комплексы Си^й в расплавах Li, K/Cl_{эвт} [9, 38, 87]; CsCl [2, 89]; Li2, Na2, K2/SO4 овт [48, 85] и AlCl3 [10] рассматривались либо как имеющие октаэдрическую симметрию, подобную комплексам в водных растворах и кристаллогидратах, либо относящуюся к правильным или неопределенным образом искаженным тетраэдрическим структурам без установления детальной симметрии и оценки параметров электронного строения (табл. 5).

Этим вопросам было уделено особое внимание в цикле недавних работ, проведенных в расплавах Li, K/NO_{3 эвт}; Li, K/NO3+CsCl; KSCN; Cs2ZnCl4 [4, 37, 83, 84], характеристики комплексов в которых представлены в табл. 5.

Электронные спектры комплексных ионов Си^{II} в роданидном, нитратных и хлоридных расплавах рассмотрены, исходя из существенного проявления конфигурационной нестабильности вырожденных состояний 2E и 2T_2 d^9 -конфигурации вследствие эффекта Яна-Теллера для комплексов октаэдрического и тетраэдрического (хлоридный) типов; проявления полей низкой симметрии (нитрато-комплекс) и восстановления Cu^{II} в Cu^I (роданидный, хлоридный комплексы в KSCN, CsCl) в расплавах.

Хотя спин-орбитальное взаимодействие для Cu²⁺ максимально среди ионов 3d-металлов, оно играет для комплексов Cu^{II} менее важную роль, чем проявление полей низкой симметрии или эффекта Яна-Теллера.

Спектры Син в расплавах с кислородсодержащими ионами NO3⁻, SO4²⁻ интерпретированы как характеризующие нарушенную октаэдрическую структуру хромофора [CuO₆], как минимум симметрии D_{4h} в случае нитрато-комплекса, за счет координации двух моно- и двух бидентатно-координированных лигандов.

Галогенидные и псевдогалогенидные комплексы Си¹¹ общей формулы CuX₄²⁻ в расплавах галогенидов и роданидов щелочных металлов характеризуются искаженной тетраэдрической структурой симметрии D_{2d} и C_s. В расплавленном AlCl₃ зафиксирован октаэдрический хромофор [CuCl₆] координационного соединения $Cu(Al_2Cl_7)_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жаворонков Н. М. Исследования по теоретической и прикладной неорганической химии. М., «Наука», 1971, с. 9.

2. Смит П. Г. Строение расплавленных солей. Под ред. Е. А. Укше. М., «Мир», 1966, с. 319.

3. Волков С. В. В сб. «Ионные расплавы». Т. 2. Кнев, «Наукова думка». 1974. c. 109.

4. Волков С. В. Автореф. дисс. докт. хим. н. Киев, ИФХ АН УССР, 1974.

5. Holt S. L. Ionic Interactions. V. 2. New-York-London, Acad. Press, 1971, p. 125.

- 6. Johnson K. E., Dickinson J. R. Advances in molten salt chemistry, V. 2. New-York-London, Plenum Press, 1973, p. 83.
- 7. Волков С. В. В сб. «Ионные расплавы». Т. 1. Киев, «Наукова думка», 1974. c. 134.
- 8. Hennion J., Nicole J., Tridot G. «C. r. Acad. sci.», 1968, C267, 831.
- 9. Cruen D. M., McBeth R. L. «Pure Appl. Chem.», 1963, 6, 23.
- 10. Øye H. A., Cruen D. M. «Inorg. Chem.», 1964, 3, 836.
- 14. Young J. P. «Inorg. Chem.», 1969, 8, 825.
- 12. Young J. P., White J. C. «Anal. Chem.», 1960, 32, 790, 799, 1658.
- 13. Яцимирский К. Б., Волков С. В., Масловска И. И., Буряк Н. И. «Rozh. Chem.», 1972, 46, 1999.
- 14. Волков С. В., Яцимирский К. Б. Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Т. 1. Свердловск, 1973, с. 58.
- 15. Volkov S. V. Proc. XV Intern. Conf. on Coordination Chemistry, M., 1973, p. 671.
- 16. Волков С. В., Буряк Н. И. «Теор. и экспер. хим.», 1974, 10, с. 523.
- 17. Буряк Н. И., Волков С. В. Мат. VIII Укр. конф. по неорганич. химии. Днепропетровск, 1974, с. 104.
- 18. Ferguson J. «Progress in inorganic chemistry». V. 12. New-York-London, Inters. Publ., 1970, p. 159.
- 19. Ogilvie F. B., Holmes O. G. «Can. J. Chem.», 1966, 44, 447.
- 20. Dickinson J. R., Johnson K. E. «Can. J. Chem.», 1967, 45, 447, 1631.
- 21. De Haas K. S. «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1973, 35, 3231.
- 22. Антипова-Каратаева И. И. В сб. «Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах». М., «Наука», 1971.
- 23. Ingram M. D., Duffy J. A. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1970, 53, 317.
- 24. Gruen D. M. «Nature», 1956, 178, 1181.
- 25. Gruen D. M. «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1957, 4, 74.
- 26. Gruen D. M., McBeth R. L. «J. Phys. Chem.», 1959, 63, 393.
- 27. Тананаев И. В., Джуринский Б. Ф. «Докл. АН СССР», 1960, 134, 1374.
- 28. Тананаев И. В., Джуринский Б. Ф. «Докл. АН СССР», 1960,
- 29. Тананаев И. В., Джуринский Б. Ф. «Докл. АН СССР», 1961, 139, 120.
- 30. Kerridge D. H. «Photoelectr. Spectr. Group. Bull», 1967, № 17, 508.

- 31. Fung K. W., Johnson K. E. «Canad. J. Chem.», 1969, 47, 4699. 32. Волков С. В., Буряк Н. И. «Ж. неорг. химии», 1972, 17, 177. 33. Волков С. В., Евтушенко Н. П., Буряк Н. И., Яцимирский К. Б. Тезисы XI Всесоюзного совещания по химии компл. соединений. Алма-Ата, 1973, с. 105.
- 34. Øye H. A., Gruen D. M. «Inorg. Chem.», 1965, 4, 1173.
- 35. Angell C. A., Gruen D. M. «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1967, 29, 2243.
- 36. Волков С. В., Буряк Н. И. «Укр. хим. ж.», 1972, 38, 633.
- 37. Волков С. В., Яцимирский К. Б., Евтушенко Н. П., Буряк Н. И. «Применение новейших физико-химических методов к исследованию координационных соединений». Кишинев, «Штиинца», 1971, с. 18.
- 38. Harrington G., Sundheim B. R. «Ann. N. Y. Acad. Sci.», 1960, 79, 950.
- 39. Sundheim B. R., Kukk M. «Disc. Far. Soc.», 1961, 32, 49.
- 40. Masato M. «J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.», 1963, 66, 1625. 41. Masato M. «Jap. Analyst Бунсеки кагаку», 1965, 14, 519.
- 42. Trutia A., Musa M. «Spectrochim. Acta», 1967, A-23, 1165.
- 43. Trutia A., Musa M. «Phys. Status Solids», 1965, 8, 663.
- 44. Hougen J. T., James T. G., Leroi G. E. «J. Chem. Phys.», 1961, 34, 1670.
- 45. Волков С. В. В сб. «Ионные расплавы». Т. З. Киев, «Наукова думка», 1975.
- 46. F µ n g K, W., Johnson K. E. «Canad. J. Chem.», 1970, 48, 3635.
- 47. Egghart H. C. «J. Phys. Chem.», 1969, 73, 4014

- 48. Johnson K. E., Piper T. S. «Disc. Far. Soc.», 1961, 32, 32.
- 49. Dickinson J. R., Johnson K. E. «J. Mol. Spectrosc.», 1970, 36, 1.
- 50. Dickinson J. R., Stone M. E. «Canad, J. Chem.», 1972, 50, 2946.
- 51. Bailey R. A., Guindy M. E., Walden J. A. «Inorg, Chem.», 1969, 8, 2525
- 52. Duffv J. A., Ingram M. D. «J. Chem. Soc. (A)», 1969, 2398.
- 53. Тананаев И. В., Воскресенская Н. К., Джуринский Б. Ф., Кривовязов Е. Л., Рахимбекова Х. М. «Неорган. материалы», 1972, 8, 1474.
- 54. Duffy J. A., Glasser F. P., Ingram M. D. «J. Chem. Soc. (A)», **1968**, 551.
- 55. Øye H. A., Cruen D. M. Selected topics in high temperature chemistry. Oslo. 1966.
- 56. Angell C. A., Cruen D. M. «J. Phys. Chem.», 1966, 70, 1601.
- 57. Liu C. H., Hasson J., Smith P. «Inorg. Chem.», 1968, 7, 2244.
- 58. Волков С. В., Буряк Н. И. «Ж. неорг. химии», 1972, 17, 1045.
- 59. Keenan A. G., Ferrer I. J. «J. Phys. Chem.», 1972, 76, 2844.
- 60. Johnson K. E. «Electrochim. acta». 1966, 11, 129.
- 61. Young J. P., Smith G. P. «J. Chem. Phys.», 1964, 40, 913.
- 62. Tridot G., Nicole J., Hennion J. «C. r. Acad. sci.», 1969, C269, 1290.
- 63. Волков С. В., Буряк Н. И., Евтушенко Н. Л., Яцимирский К. Б. «Ж. неорг. химии», 1973, 18, 2996.
- 64. Boston C. R., Brynestad J., Smith G. P. «J. Chem. Phys.», 1967, 47, 3193.
- 65. Smith W. E., Brynestad J., Smith G. P. «J. Chem. Phys.», 1970, 52. 3890.
- 66. Smith W. E., Brynestad J., Smith G. P. «J. Amer. Chem. Soc.», 1967. 89. 5983.
- 67. Sundheim B. R., Harrington G. «J. Chem. Phys.», 1959, 31, 700.
- 68. Boston C. R., Smith G. P. «J. Amer. Chem. Soc.», 1963, 85, 1006.
- 69. Smith G. P., Liu C. H., Criffiths T. R. «J. Amer. Chem. Soc.», 1964. 86. 4796.
- 70. Smith G. P., Boston C. R. «J. Chem. Phys.», 1965, 43, 4051.
- 71. Smith G. P., Boston C. R., Brynestad J. «J. Chem. Phys.», 1966, 45, 829.
- 72. Boston C. R., Liu C. H., Smith G. P. «Inorg. Chem.», 1968, 7, 1938.
- 73. Волков С. В., Буряк Н. И. «Укр. хим. ж.», 1972, 38, 974.
- 74. Boston C. R., Smith G. P. «J. Phys. Chem.», 1958, 62, 409.
- 75. Jorgensen C. K. «Mol. Phys.», 1958, 1, 410.
- 76. Brynestad J., Boston C. R., Smith G. P. «J. Chem. Phys.», 1967, 47. 3179.
- 77. Brynestad J., Smith G. P. «J. Chem. Phys.», 1967, 47, 3190.
- 78. Волков С. В. Тезисы V Всесоюзного совещания по электрохимии. М., 1975. c. 33.
- 79. Bailey R. A., McIntyre J. A. «Inorg. Chem.», 1966, 5, 1824.
- 80. Dickinson J. R., Johnson K. E. «Can. J. Chem.», 1967, 45, 1631.
- 81. Dickinson J. R., Johnson K. E. «Can. J. Chem.», 1967, 45, 2457.
- 82. Egghart H. C. «Proc. 10 Intern. Conf. Coord. Chem.», Tokyo-Nikko, 1967, (Chem. Soc. Japan, 1967, 314).
- 83. Волков С. В., Буряк Н. И., Яцимирский К. Б. «Теор. эксперим. хим.», «ТЭХ», 1973, 9, 81.
- 84. Волков С. В., Буряк Н. И., Яцимирский К. Б. «Мат. VII Укр. конференции по неорганической химии», Одесса, 1972, с. 25.
- 85. Johnson K. E., Gruen D. M. «J. Chem. Phys.», 1961, 44, 4387.
- 86. Johnson K. E., Palmer R., Piper T. S. «Spectrochim. acta», 1965, 21. 1697.
- 87. Gruen D. M., McBeth R. L. «Nature», 1962, 194, 468.
- 88. Silcox N. W., Heandler H. M. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, 303.
- 89. Smith G. P., Griffith T. R. «J. Amer. Chem. Soc.», 1963, 85, 4051.

УДК 541.124/.128

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С РАСПЛАВЛЕННЫМИ СОЛЯМИ

А. Г. Морачевский, А. И. Демидов

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования равновесий между расплавленными металлической и солевой фазами имеют большое значение для правильного понимания целого ряда процессов химической технологии и цветной металлургии. При обсуждении систем металл—соль различают равновесия, наблюдающиеся при взаимодействии металлов с расплавленными солями, содержащими ионы этих металлов, и равновесия, являющиеся результатом взаимодействия металла с расплавленной солью другого металла. В первом случае обычно говорят о растворении металла в расплавленной соли, во втором случае — о протекании обменной реакции.

Вопрос о растворении металлов в расплавленных солях издавна привлекает внимание электрохимиков и служит предметом довольно многочисленных исследований. Критический анализ экспериментальных данных и различных теорий о природе растворов содержится в ряде обзоров [1—9] и монографий [10—14]. Наиболее обстоятельными из них являются работы [3, 6, 12].

Сведения справочного характера о взаимной растворимости в системах металл—соль содержатся в работе [15], краткая характеристика диаграмм состояния систем металл—хлорид металла дается также Коршуновым и сотр. [16].

В настоящем обзоре суммированы данные преимущественно последних 10—12 лет, причем основное внимание уделяется системам, образованным щелочными металлами, магнием, щелочноземельными металлами. Именно эти системы представляют наибольший интерес с точки зрения технологической практики и одновременно позволяют проследить основные закономерности и особенности, свойственные равновесиям металл—соль. В обзоре обсуждаются только фазовые диаграммы, термодинамические характеристики и равновесия между сплавами и солевыми расплавами. Обменные реакции рассматриваются лишь применительно к взаимодействию натрия и калия с хлоридными и гидроксидно-хлоридными расплавами.

Для иллюстрации некоторых закономерностей используются также хорошо изученные системы, образованные кадмием, цинком и их галогенидами.

Открытие явления растворимости металлов в расплавленных солях было связано с изучением взаимодействия щелочных металлов с их соединениями. Дэви еще в 1807 г. установил, что при электролизе расплавленного КОН и при сплавлении металлического калия с КОН происходит окрашивание расплава [1, 3]. Аналогичное явление наблюдалось и при сплавлении других щелочных, а также щелочноземельных металлов с их солями.

Сведения о растворимости щелочных металлов в их расплавленных соединениях имеют важное значение для таких промышленных процессов, как получение калия обменным методом и электролизом, получение натрия электролизом, гидридное травление и т. п. Вопрос о природе растворов шелочных металлов в хлоридных расплавах, о форме существования растворенного металла в солевой фазе является одним из центральных в электрохимии расплавленных солей [17]. В технологической практике многие металлы выделяются на катоде при значительных отрицательных потенциалах (относительно хлорного электрода сравнения). В этих условиях в расплаве соли-растворителя возможно образование растворов щелочных металлов, что существенно влияет на процесс электролиза, снижает выход по току, приводит к дополнительным потерям металла из-за восстановления его не на катоде, а в объеме электролита [18]. Природа растворов щелочных металлов в хлоридных расплавах важна и для выяснения механизма коррозии металлов в расплавленных солях [19, 20].

На показатели процесса электролиза при получении магния или кальция решающее влияние оказывает их растворимость в соответствующих расплавленных электролитах.

К настоящему времени не существует какой-либо единой точки зрения на природу растворов металлов в их расплавленных солях. Мы склонны считать, что универсального подхода и не может быть из-за больших различий в характере систем, образуемых расплавленными солями и металлами. Наиболее распространено представление, что взаимодействие металла с солью, имеющей одноименный катион с этим металлом, сопровождается образованием соединений низшей валетности («субсоединений»). Согласно другой гипотезе металл растворяется в соли в виде атомов, образуя истинный атомно-молекулярный раствор. Большой интерес представляет подход к растворам металлов в расплавленных солях как кионно-электронным жидкостям [3, 10, 21].

Растворимость металлов в расплавленных солях весьма различна. Большая взаимная растворимость наблюдается в системах, образованных натрием, калием, рубидием, цезием с их расплавленными галогенидами. Системы эти изучены достаточно подробно. Магний довольно мало растворяется в MgCl₂. Кальний, стронций и барий образуют с расплавленными солями типичные системы с ограниченной растворимостью и верхней критической температурой смешения. Имеется весьма мало сведений о растворимости металлов в их окислах или сульфидах. Довольно трудно прогнозировать величину растворимости металла в той или иной соли. В работах [22, 23] подчеркивается связь между растворимостью металла в расплавленной соли и наличием у этой соли полиморфных превращений. По мнению автора [22, 23], температура полиморфного превращения, как правило, практически совпадает с температурой начала растворения металла, иными словами, металл взаимодействует с высокотемпературной модификацией и не взаимодействует с низкотемпературной фазой. Приводимых в работах [22, 23] данных, однако, недостаточно для выводов о связи между полиморфизмом и растворимостью.

2. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ МЕТАЛЛ - СОЛЬ

Наиболее полные исследования систем щелочной металлгалогенид щелочного металла выполнены Бредигом и сотр. [6, 24—29]. Ими были изучены диаграммы состояния всех систем типа М—МХ (где M=Li, Na, K, Rb, Cs, X=F, Cl, Br, J). Некоторые результаты этих работ представлены в табл. 1 и на рис. 1 и 2.

Таблица 1

Растворимость натрия и калия в их галогенидах [6]

	<i>Т</i> _{пл} со-	 <i>Т</i> _{мон} , °к	х ^{СФ} .100 при	х ^{МФ} .100 при	Two, °K	$x_{\rm M} \cdot 100$
Система	ли, °К		Тмон	T _{MOH}	- кр	при Т _{кр}
Na—NaF	1268	1623	(3,0)	83	1453	28
Na-NaCl	1073	1068	2,1	97,7	1353	50
Na—NaBr	1020	1013	2,9	96,6	1299	52
NaNaI	993	929	1,6	98,6	1306	59
K—KF	1131	1122	4,9	51,7	1177	20
K—KCl	1043	1024	10,5	75,0	1063	39
K—KBr	1007	981	19,0	69,2	1001	44
K-KI	954	932	13.5	82.5	990	50

Примечание: $T_{\Pi\Lambda}$ -температура плавления; T_{MOH} -температура монотектического превращения; $x_M^{C\Phi}$ и $x_M^{M\Phi}$ -содержание растворенного металла в богатой солью (СФ) и богатой металлом (МФ) равновесных фазах, в мольных долях; T_{KP} -верхняя критическая температура смещения; x_M -содержание металла в смеси при T_{KD} .



Рис. 1. Кривые ликвидуса в системах, образованных натрием и его галогенидами

Рис. 2. Диаграммы состояния систем, образованных калием и его галогенидами

Диаграммы состояния систем М—МХ характеризуются наличием горизонтальных линий монотектических превращений и верхней критической температуры смешения — выше ее металл и соль смешиваются неограниченно, не наблюдается расслоения фаз. Верхняя критическая температура и температура монотектического превращения для одного и того же металла уменьшаются в ряду:

MF>MCl>MBr>MJ.

Для одного и того же галогенида соответствующее уменьшение наблюдается при переходе от лития к цезию. Для системы Li—LiF, например, верхняя критическая температура составляет 1603° К, а для системы Rb—RbF 1063° К. Растворимость металла в соли увеличивается при переходе от лития к цезию, причем цезий вообще неограниченно растворим в своих галогенидах [6, 27].

Таким образом, в системах М—МХ четко проявляется тенденция к увеличению взаимной растворимости фаз по мере повышения атомного веса металла, размера и поляризуемости иона галогенида. Растворимость натрия в NaCl определялась также в работе [30]. В интервале температур 1073—1173° К наблюдалась близкая к линейной зависимость:

$lg(x_{Na}^{C\Phi} \cdot 100) = 0,623 + 0,00383(T - 1073).$

Растворимость магния в расплавленном $MgCl_2$ изучалась неоднократно, но, как видно из табл. 2, полученные данные существенно различаются. Наиболее надежными представляются результаты работы [34], где принимались специальные меры для исключения влияния примеси воды в расплаве. О хорошем совпадении параллельных опытов свидетельствуют и приводимые авторами величины погрешностей: 0,30±0,015 (1073° K) и 0,69±0,03 (1273° K). Полностью диаграмма состояния системы $Mg - MgCl_2$ не исследована.

Таблица 2

Растворимость магния в расплавленных галогенидах

Система	Т, °К	х ^{СФ} -100	Литера- тура	Система	<i>т</i> , ∘к	х ^{СФ} •100 Мg	Лите- ратура
Mg—MgF ₂ Mg—MgCl ₂ То же » »	1576 993 1023 1023 1073 1073	0,3-0,6 0,55 0,97 0,23 0,82 0,30	[38] [32] [37] [35] [32] [34]	» » Mg—MgBr₂ Mg—MgJ₂	1073 1073 1173 1273 1073 1073	0,185 0,4 1,28 0,69 0,6 1,3	[36] [10] [32] [34] [10] [11]

Типичные фазовые диаграммы для систем, образованных щелочноземельными металлами и их галогенидами, приведены на рис. 3. В табл. 3 сопоставлены данные о величинах растворимости металла в солевой фазе для систем $M-MX_2$ (M=Ca, Sr, Ba; X=Cl, Br, J). Все системы этого типа характеризуются, наличием линий монотектических и эвтектических превращений. Верхняя критическая температура смешения уменьшается при переходе от кальция к барию. В этом же направлении возрастает растворимость металлов в их расплавленных солях.

В системах Ca—CaF₂ и Ba—BaF₂ область расслоения, вероятно, отсутствует [38, 39]. Таким образом, при одинаковом анионе увеличение атомного радиуса металла увеличивает растворимость. В ряду хлорид—бромид—йодид рост атомного радиуса аниона также ведет к увеличению растворимости металла в своей соли.

В табл. 3 приведены значения растворимости, рекомендуемые в обзоре [10]. Указанная температура соответствует температуре монотектики или эвтектики в богатой солью части системы.



Рис. 3. Диаграммы состояния систем: *a*—Ca—CaCl₂, *б*— Ва—BaCl₂

Таблица	3
---------	---

Растворимость кальция, стронция и бария в их расплавленных галогенидах [10]

Система	<i>T</i> , °K	$x_{M}^{C\Phi} \cdot 100$	Система	<i>Т</i> , °К	$x_{M}^{C\Phi}$.100
Ca-CaCl ₂ Ca-CaBr ₂ Ca-CaJ ₂ Sr-SrCl ₂ Sr-SrBr ₂	1026 948 1018 1108 867	2,5 3,0 4,5 5,5 8,5	Sr—SrJ ₂ Ba—BaCl ₂ Ba—BaBr ₂ Ba—BaJ ₂	769 1153 1058 903	10 12 15 17

Данные отдельных работ могут отличаться очень сильно и повторные исследования различными методами для этой группы систем особенно важны. В табл. 4 приведены результаты определения монотектической температуры и растворимости для системы Ba—BaCl₂ сравнительно простой в экспериментальном отношении.

Наиболее подробные исследования взаимодействия щелочноземельных металлов с расплавленными галогенидами выполнены Эмонсом и сотр. Ими изучались системы Ca—CaCl₂, Ca— CaBr₂, Ca—CaJ₂ [43, 45], Sr—SrCl₂, Sr—SrBr₂, Sr—SrJ₂ [43, 46], Ba—BaCl₂, Ba—BaBr₂, Ba—BaJ₂ [43], исследовано влияние азота [47—49], водорода [50] на взаимодействие в системах металл—соль. В работах Эмонса [43, 51], в частности, подчеркивается невозможность образования субгалогенидов, например, MgCl или CaBr, при сплавлении металла с соответствующей солью. С помощью цикла Габера—Борна оценены энтальпии образования субгалогенидов щелочноземельных металлов и магния [51]. Данные для магния приведены в табл. 5.

Таблица 4

Монотектическая температура и растворимость в системе Ba—BaCl₂ по данным различных исследований

Таблица 5

Энтальпии образования субгалогенидов и галогенидов магния [51]

Темпера- тура, °К	<i>х</i> ^{СФ.} 100 Ва	Литера- тура	Соль	—	Соль	
1113 1151 1163 1153 1157	39 15 15 16 14,8	[40] [41] [42] [43] [44]	MgF MgCl MgBr MgJ	87,8 57,2 49,9 39,5	MgF ₂ MgCl ₂ MgBr ₂ MgJ ₂	263,5 153,4 123,7 86,0

Приведенные здесь энтальпии образования субгалогенидов несколько отличаются от величин, указываемых Укше и Букун [3], из-за использования других значений ионных радиусов. Результаты расчетов подтверждают нестабильность моногалогенидов в обычных условиях.

Диаграммы состояния систем Sr—SrCl₂, Sr—SrBr₂, Sr—SrJ₂, Ва—ВаВг₂, Ва—ВаЈ₂ исследовались также Бредигом и сотр. [52]. Растворимость кальция в расплавленном CaCl₂, по данным работы [53], при 800° С составляет 2,142 мол. %, при 850° С 2,748, при 900° С 3,257 %.

Основным методом исследования диаграмм состояния систем М—МХ и М—МХ₂ является термический анализ. Его проведение связано с серьезными экспериментальными трудностями, особенно при установлении состава сосуществующих фаз. В этом отношении значительную помощь для определения границы раздела фаз могут оказать, в частности, измерения электропроводности [10]. Вообще, величина растворимости металла в соли может быть определена с помощью самых разнообразных физико-химических и электрохимических методов — электропроводности, абсорбции γ -лучей, измерений электродвижущих сил, с помощью хронопотенциометрических измерений. Эти методы дополняют классические способы определения растворимости — термический анализ, «закаливание» системы, отбор проб из жидких фаз, определение весовых потерь металла.

К сожалению, как уже отмечалось, результаты различных исследований нередко плохо согласуются между собой. В работе [54] обращается внимание на значительные расхождения в величинах растворимости Zn в ZnCl₂ (от 0,326 до 2,2 мол. % при 600° C) и указывается, что равновесие между металлической и солевой фазами может быть достигнуто только при интенсивном перемешивании. Одного даже многочасового контакта без перемешивания для насыщения солевой фазы металлом недостаточно.

Сведения справочного характера о растворимости металлов в расплавленных солях содержатся в работах [6, 10, 15, 16].

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ МЕТАЛЛ — СОЛЬ

Существует ряд возможностей для определения термодинамических характеристик растворов металлов в расплавленных солях. Основная группа методов базируется на использовании в той или иной степени данных фазовой диаграммы.

Из электрохимических методов находит применение метод, основанный на измерении окислительно-восстановительного потенциала раствора.

Для рассматриваемой в обзоре группы систем методы измерения давления насыщенного пара получили пока лишь ограниченное применение.

Для систем, характери́зующихся обширной областью расслоения и наличием верхней критической температуры, имеется ряд методов расчета термодинамических характеристик, если известна фазовая диаграмма.

Относительно строгий метод расчета основан на использовании предложенных Редлихом и Кистером [55] интерполяционных уравнений для избыточных термодинамических функций:

$$\Delta G^{\mu_{36}} = x_1 (1 - x_1) [g_1 + (2x_1 - 1) g_2 + (2x_1 - 1)^2 g_3], \qquad (1)$$

$$\Delta H = x_1 (1 - x_1) [h_1 + (2x_1 - 1) h_2 + (2x_1 - 1)^2 h_3], \qquad (2)$$

$$\Delta S^{\mu_{36}} = x_1 (1 - x_1) [s_1 + (2x_1 - 1) s_2 + (2x_1 - 1)^2 s_3], \qquad (3)$$

при этом $g_i = h_i - Ts_i$ (i = 1, 2, 3); константы h_i и s_i принимаются не зависящими от температуры.

Как известно, в критической точке выполняются следующие условия [56]:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x_1^2}\right)_{x_1^{\text{KP}}, T_{\text{KP}}} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x_1^3}\right)_{x_1^{\text{KP}}, T_{\text{KP}}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^4 \Delta G}{\partial x_1^4}\right)_{x_1^{\text{KP}}, T_{\text{KP}}} > 0$$

Эти уравнения можно представить также в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta H}{\partial x_1^2}\right)_{x_1^{\text{Kp}}, T_{\text{Kp}}} = T_{\text{Kp}} \left(\frac{\partial^2 \Delta S^{\text{MA}}}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Delta S^{\text{MA}}}{\partial x_1^2}\right)_{x_1^{\text{Kp}}, T_{\text{Kp}}}, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial^{3}\Delta H}{\partial x_{1}^{3}}\right)_{x_{1}^{\mathrm{KP}},T_{\mathrm{KP}}} = T_{\mathrm{KP}}\left(\frac{\partial^{3}\Delta S^{\mathrm{H36}}}{\partial x_{1}^{3}} + \frac{\partial^{3}\Delta S^{\mathrm{H3}}}{\partial x_{1}^{3}}\right)_{x_{1}^{\mathrm{KP}},T_{\mathrm{KP}}}.$$
(5)

Из условия сосуществования фаз I (состав x_1^{I} , ΔG^{I}) и II (состав x_1^{II} , ΔG^{II}) можно записать следующие выражения:

$$\Delta G^{\mathrm{I}} - x_{1}^{\mathrm{I}} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x_{1}} \right)_{x_{1}^{\mathrm{I}}} = \Delta G^{\mathrm{II}} - x_{1}^{\mathrm{II}} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x_{1}} \right)_{x_{1}^{\mathrm{II}}}, \tag{6}$$

$$\Delta G^{I} + (1 - x_{1}^{I}) \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x_{1}} \right)_{x_{1}^{I}} = \Delta G^{II} + (1 - x_{1}^{II}) \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x_{1}} \right)_{x_{1}^{II}}.$$
 (7)

Введение уравнений (1)—(3) в уравнения (4)—(7) позволяет получить ряд уравнений для определения h_i и s_i . Этот метод был применен Неккелем [57] для определения термодинамических характеристик системы Na—NaCl. Результаты расчетов приведены в табл. 6.

Таблица (5
-----------	---

Термодинамические характеристики системы Na-NaCl при 1390°К [57]

<i>x</i> Na	ДН, кал/моль	∆S, нзб, кал/град. моль	∆G, изб, Кал/ моль	хNа	∆Н, кал/жоль	∆S, нзб, ХЗ, нзб, Кал град. моль	∆G, 436, кал/моль
0,05 0,10 0,20 0,30 0,40 0,50	777 1398 2252 2711 2890 2868	0,343 0,602 0,920 1,048 1,058 1,000	314 585 1009 1296 1462 1518	0,60 0,70 0,80 0,90 0,95	2686 2353 1843 1091 595	0,904 0,780 0,613 0,372 0,206	1465 1301 1015 589 317

Еще более простой метод оценки термодинамических функций расслаивающихся систем основывается на предположении о линейности α -функции, определяемой как отношение $\ln \gamma_i / (1 - x_i)^2$, в области малых и больших содержаний x_i , т. е. в области гомогенности систем (γ_i — коэффициент активности компонента) [58, 59].

Действительно, если записать для двухкомпонентной системы, что

$$x_2 = \frac{\ln \gamma_2}{(1-x_2)^2} = A + B(1-x_2) = A + Bx_1, \quad (8)$$

т. е. предположить линейную зависимость α_2 от состава, то на основании уравшения Гиббса — Дюгема получим

$$\alpha_1 = \frac{\ln \gamma_1}{(1-x_1)^2} = A + B\left(\frac{1}{2} + x_1\right).$$
 (9)

В уравнениях (8) и (9) А и В-коэффициенты, величина которых определяется составами равновесных фаз.

При таких зависимостях изменение энергии Гиббса при образовании смеси из чистых компонентов равно:

$$\Delta G = RT \left[(1 - x_2) \ln (1 - x_2) + x_2 \ln x_2 \right] + + RT \left[(x_2 - x_2^2) (A + B) + (x_2^3 - x_2^2) \frac{B}{2} \right].$$
(10)

Для любой температуры составы сосуществующих равновесных фаз (x_2^1 и x_2^{11}) соответствуют точкам касания при про-

ведении касательной к кривой ($\Delta G = f(x_2)$). Это позволяет записать следующее выражение:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x_{2}}\right)_{x_{2}^{\mathrm{I}}} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x_{2}}\right)_{x_{2}^{\mathrm{II}}} = \frac{\left(\Delta G\right)_{x_{2}^{\mathrm{I}}} - \left(\Delta G\right)_{x_{2}^{\mathrm{II}}}}{x_{2}^{\mathrm{I}} - x_{2}^{\mathrm{II}}}.$$
 (11)

Уравнения (10) и (11) дают возможность определить вели-

чины A и B при различных значениях x_2^{I} и x_2^{II} . Такие данные

в виде таблицы содержатся в

тоду активности натрия в сис-

теме Na-NaCl для составов,

лежащих в области гомоген-

ности, т. е. не насыщенных

натрием растворов [59]. Как и

следовало ожидать, система

Na-NaCl характеризуется рез-

ко выраженными положитель-

ными отклонениями от идеаль-

ного поведения. что вообше

свойственно системам с огра-

ниченной растворимостью.

На рис. 4 приведены результаты расчета по этому ме-

работе [58].



Рис. 4. Активность натрия в системе Na—NaCl. Расчетные данные при температуре (° K): 1-1353 [57], 2-1293 [59], 3-1143 [59]

Питцер [60] на основании данных по растворимости натрия в NaCl [25] рассчитал температурную зависимость избыточной парциальной энергии Гиббса для натрия при бесконечном раз $(\Delta \overline{G}_{Na}^{\mu_{3}6})_{x_{Na} \to 0} = 18, 1 - 0,009 T$ (ккал/г.атом).

При 1143° С эта величина оказывается равной 7,81 ккал/ /г-атом. Расчет по изложенному выше методу а-функций приводит к величине 8,10 ккал/г-атом, совпадение очень хорошее.

Аналогичные расчеты выполнены Питцером [60] и для систем Na—NaF, Na—NaBr, Na—NaJ.

Термодинамические характеристики системы Na—NaJ исследовались и рассчитывались также в работе [61].

В системе \dot{K} —КСІ полная взаимная растворимость компонентов наблюдается уже при 1063° К. Вычисленные Неккелем [57] для этой температуры величины $\Delta G^{\mu_{36}}$ положительны при всех составах. Максимальное значение равно 1090 кал/моль при $x_{\rm K}$ =0,40. По данным [27], из расплавов К—КСІ кристаллизуется практически чистый КСІ, что позволяет рассчитать величину коэффициента активности КСІ в расплаве по понижению температуры плавления. Подобные расчеты также были проведены в работе [57], отклонения от идеальности положительные.

В работе [62] выведены уравнения, описывающие температурную и концентрационную зависимости коэффициентов активности компонентов для всех систем типа М—МХ, имеющих область расслоения.

Избыточные термодинамические функции систем Na—NaCl, Na—NaBr, K—KCl и K—KBr рассчитывались с применением сигнификационно-структурной теории [63, 64]. Полученные результаты согласуются с расчетами, выполненными другими методами [57, 60].

Анализ работ показывает, что взаимодействие между компонентами в системах М—МХ не сопровождается значительными энергетическими эффектами, процесс смешения является эндотермическим.

В работах [65, 66] определялся окислительно-восстановительный потенциал ненасыщенных растворов натрия в NaCl (0,001 $< x_{Na} < 0,04$, 1093—1223° K). Индикаторный электрод из армко-железа, электрод сравнения — хлорный. Хотя полученные данные по растворимости натрия согласуются с ранее известными, результаты термодинамических расчетов требуют дополнительной проверки. Это замечание полностью относится и к исследованиям других систем, выполненным по аналогичной методике: K—KCl [65, 6], (Na, K)—(NaCl, KCl) [67, 69], Li—LiCl [65, 70], (Li, K)—(LiCl, KCl) [65, 70]. Для всех систем получены весьма большие отрицательные значения парциальной молярной энтальпии смешения. Экзотермические характеристики процесса смешения объясняются авторами [67] специфическим взаимодействием атомов растворенного металла со средой.

В работе [53] по данным о растворимости в системе Ca-CaCl₂ (800—925° C) рассчитаны парциальная молярная энтальпия растворения кальция, которая оказалась равной 10 ккал/моль, и избыточная парциальная молярная энтропия, равная 1,5 кал/град моль.

В ряде работ последнего времени электрохимическим методом изучены термодинамические свойства растворов кадмия в его галогенидах [71—77]. В работах [71—75] измерялся потенциал инертного (молибденового) электрода, помещенного в расплав CdCl₂, CdBr₂ или CdJ₂ с растворенным в нем кадмием заданной концентрации.

Электродом сравнения служил кадмий в расплаве галогенида, насыщенного металлом. Концентрационная и температурная зависимости потенциала инертного электрода позволяют определить растворимость кадмия в его галогенидах и рассчитать термодинамические характеристики систем металл—соль аналогично тому, как и при изучении растворов щелочных металлов. Во всех изученных системах наблюдаются положительные отклонения от идеального поведения, характерные для систем с областью расслоения.

Все это позволяет сделать вывод, что для растворов металлов в расплавленных солях характерны резко выраженные положительные отклонения от идеального поведения, эндотермический характер смешения, положительные значения избыточной энтропии смешения.

4. ВЛИЯНИЕ РАЗБАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ И СОЛЕВОЙ ФАЗ НА РАСТВОРИМОСТЬ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Известно лишь очень ограниченное количество экспериментальных данных, которые позволили бы судить о влиянии состава сосуществующих фаз на равновесную концентрацию металла, растворенного в солевой фазе. Однако, все же можно сделать вывод о решающем влиянии на процесс растворения активности металла в сплаве и природы образующихся интерметаллических соединений.

Еще Гейманом и сотр. [79, 80] было исследовано равновесное распределение натрия между NaBr и свинцом или кадмием, но отсутствие в то время данных о термодинамических свойствах металлической фазы затруднило обсуждение результатов. Исследования термодинамических свойств жидких сплавов натрия, в частности, системы Na—Pb [81, 82] позволили представить данные Геймана в координатах растворимость — активность натрия в сплаве (рис. 5). В системе Na—Pb—NaBr



Рис. 5. Зависимость растворимости натрия от его активности в металлической фазе в системе Na— Pb—NaBr при 780° С

наблюдается близкая к линейной зависимость растворимости натрия от $a_{Na}^{M\Phi}$, что и можно было ожидать в соответствии с законом действия масс, исходя из наиболее очевидных схем растворения:

$$Na \rightarrow Na^{0}$$
, (12)

$$Na + Na^+ \rightarrow Na_2^+. \tag{13}$$

Линейный характер зависимости $x_{Na}^{C\Phi} = f(a_{Na}^{M\Phi})$ отмечен также в системе Na — Pb — NaCl при 820, 850 и 880°С [83]. Разбавление металлической фазы свинцом существенно сказывается и на скорости растворения Na в NaCl [84, 85].

Изучение растворимости КСІ в калии и жидких сплавах системы К—Рb показало, что разбавление металлической фазы свинцом приводит к резкому уменьшению равновесной концентрации КСІ в металлической фазе [86]. Понижение растворимости находится в соответствии с уменьшением активности калия при переходе от чистого металла к сплавам. С повышением температуры растворимость КСІ возрастает.

Взаимодействие в системе Mg--MgCl₂ может быть описано следующими схемами:

$$Mg \rightarrow Mg^0,$$
 (14)

$$Mg + Mg^{2+} \rightarrow 2Mg^{+}, \tag{15}$$

 $Mg + Mg^{2+} \rightarrow Mg_2^{2+}.$ (16)

Учитывая малую растворимость Mg в MgCl₂, можно считать, что активность образующегося субиона (Mg⁺ или Mg²⁺) пропорциональна его концентрации, т. е. коэффициент активности сохраняет постоянное значение. Тогда в соответствии с законом действия масс в случае реакции (15) растворимость будет пропорциональна $\sqrt{a_{Mg}^{M\Phi}}$. В случае же реакций (14) и (16) растворимость будет пропорциональна $a_{Mg}^{M\Phi}$. Кривая на рис. 6





построена с использованием данных работы [87] об активности магния в сплавах с алюминием и данных работы [34] по растворимости в системе Mg—Al—MgCl₂. При 800°С наблюдается линейная зависимость растворимости от активности магния в сплаве.

Полученные в работе [32] экспериментальные данные по растворимости в системах $Mg - Pb - MgCl_2 \mu Mg - Pb$) $MgCl_2, x_{MgCl_2} = 0,1$, KCl:NaCl=1:1) при 800°C также указывают на механизм растворения, соответствующий схеме (16).

Крумпельт и сотр. [36] исследовали равновесие в системе $Mg - Cu - MgCl_2$. Медь не переходит в солевую фазу. Содержание Mg, растворенного в MgCl₂, линейно зависит от активности магния в сплавах с медью. Авторы [36] приходят к выводу об образовании иона Mg_2^{2+} .

Добавление к MgCl₂ хлоридов щелочных (LiCl, NaCl, KCl) и щелочноземельных (CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂) металлов уменьшает растворимость магния в солевой фазе [31—33]. Из хлоридов щелочных металлов наиболее сильно в этом направлении влияет добавление KCl, меньшее влияние оказывают NaCl и LiCl. Как известно, в таком же порядке влияют хлориды щелочных металлов и на активность MgCl₂ в солевой фазе [88]. Отмечается также параллелизм между поляризующим действием постороннего катиона и растворимостью магния в бинарных смесях хлоридов.

В работе [53] изучено равновесие в системе Ca—Cu—CaCl₂, на основании данных о равновесии рассчитаны активности компонентов в жидких сплавах системы Ca—Cu. Автор [53] считает возможным образование мономера субхлорида Ca⁺ или образование иона Ca²⁺ и двух электронов в состоянии, подобном *F*-центрам.

Фиорани и сотр. исследовали распределение кадмия между расплавленным CdCl₂ и жидкими сплавами Cd—Cu [89, 90] и Cd—Au [91]. Наблюдается весьма близкая к линейной зависимость между растворимостью кадмия в солевой фазе и его активностью в металлической фазе, что может рассматриваться как подтверждение образования ионов Cd₂²⁺. Изучена также система Zn—Au—ZnCl₂ при 975 и 1050° K [92]. Исследование зависимости $x_{Zn}^{M\Phi}$ от активности цинка в сплавах Zn—Au показало, что процесс растворения может быть описан с помощью двух параллельно протекающих реакций:

И

256

$$Zn + Zn^{2+} \rightarrow 2Zn^{+}, \qquad (17)$$

$$Zn + Zn^{2+} \rightarrow Zn_2^{2+}.$$
 (18)

Преимущественно протекает реакция (18), константа равновесия которой при 1050° К равна $2 \cdot 10^{-2}$, а для реакции (17) константа равновесия равна $7 \cdot 10^{-5}$.

В работе [93] исследовано влияние добавления хлоридов шелочных металлов (NaCl, KCl, CsCl) на растворимость Cd в CdCl₂ (410—730° C). Растворимость CdCl₂ особенно сильно уменьшается при добавлении KCl и CsCl, что связано с образованием в солевой фазе конгруэнтно плавящихся соединений и уменьшением активности CdCl₂ в солевой фазе. Во всех изученных системах растворимость линейно растет с ростом температуры. Аналогичного характера зависимости наблюдаются и при растворении Cd в разбавленных смесях CdCl₂ с LiCl, LiCl— KCl, MgCl₂—NaCl—KCl [94]. Изучено также взаимодействие в системе Cd—CdCl₂—ZnCl₂ [95].

Простая форма зависимости между активностью распределяемого компонента в металлической фазе и его равновесным содержанием в солевой фазе наблюдается только в тех случаях, когда не образуется интерметаллических соединений, способных растворяться в расплавленных солях. Довольно часто, однако, наблюдается переход в солевую фазу обоих компонентов сплава. Первые сведения о растворимости интерметаллических соединений в расплавленных солях содержатся в работах Геймана и сотр. [79, 80]. Такое явление оказалось характерным для систем Na—Sn—NaBr, Na—Bi—NaBr, Na—Sb— —NaBr, Cd—Sb—CdCl₂. Для металлической фазы всех этих систем свойственно образование прочных интерметаллических соединений с частично ионным характером связей.

По данным работы [79], в системе Na—Bi—NaBr (1043° K) при $x_{Na}^{M\Phi} = 0,6$ содержание натрия и висмута в солевой фазе проходит через максимум и составляет: $x_{Na}^{C\Phi} = 0,10, x_{Bi}^{C\Phi} = -0,036$. Такое соотношение как раз соответствует составу интерметаллического соединения Na₃Bi.

Взаимодействие целого ряда сплавов натрия (с Au, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi) с расплавом NaCl—NaJ эвтектического состава изучено Корбеттом и сотр. [103]. Содержание висмута в солевой фазе возрастает по мере приближения металлической фазы к составу, отвечающему соединению Na₃Bi. При этом отношение $x_{Na}^{C\Phi}$: $x_{Bl}^{C\Phi}$ близко к трем. Аналогичное явление наблюдается и при растворении сплавов Na—Sb.



Рис. 7. Диаграммы состояния систем NaJ-Na₃Bi и NaJ-Na₃Sb

В работе [97] методом термического анализа исследованы фазовые равновесия в системах NaJ—Na₃Bi и NaJ—Na₃Sb. Как видно из рис. 7, в обоих системах образуются эвтектики. В системе NaJ—Na₃Bi на кривой ликвидуса отчетливо проявляется

17-4914

тенденция к расслоению. В системе NaJ—Na₃Sb наблюдается образование плавящегося инконгруэнтно соединения NaJ·5Na₃-Sb. Обе диаграммы свидетельствуют о близости свойств интерметаллических соединений и галогенидов натрия и далеко идущем процессе взаимодействия.

Большой интерес представляют исследования взаимодействия интерметаллических соединений лития с расплавленными солями в связи с разработкой высокотемпературных источников тока с литиевым анодом. Поведение интерметаллидов в расплавах изучалось, в частности, спектрофотометрическим методом [98-100]. Установлено наличие характерной полосы поглощения Li₃Bi в расплавленной эвтектической смеси LiCl-LiF [98]. Растворимость Li₃Bi в смеси LiCl—LiF составляет 0,05 мол.% при 600° и 2 мол. % при 1000° С. В работе [101] изучена фазовая диаграмма псевдотройной системы Li2Se—Še—(LiBr—RbBr). Эвтектическая смесь рассматривается как отдельный компонент. Определялась также отдельно растворимость Li2Se и Se в расплавленной смеси. Наличие растворенного в расплаве Li2Se увеличивает растворимость селена. Вообще же растворимость интерметаллических соединений лития в расплавах значительно меньше, чем соединений натрия. Растворимость Li₂Se и Se в смеси LiBr-RbBr составляет при 363° С соответственно 0,030 и 0,026 мол. %. При совместном присутствии Li₂Se и Se равновесное содержание растворенного в расплаве селена достигает 1,45 мол.% [101]. Относительно невысокая растворимость позволяет исследовать термодинамические свойства системы Li-— Se методом э. д. с. с применением расплавленных электролитов [102]. Расплавленные соли успешно применялись и при изучении других сплавов лития, в частности, систем Li-Sn [103], Li—Pb [104], Li—Bi [105].

Способность некоторых тяжелых металлов образовывать с натрием, кальцием, магнием прочные интерметаллиды, растворимые в ионных расплавах, лежит в основе катодного рафинирования свинца, висмута, сурьмы, олова, цинка. Подробные исследования в этой области выполнены Делимарским и сотр. [106-118]. При катодном рафинировании чернового металла на жидком катоде (очищаемом металле) происходит выделение щелочного или щелочноземельного металла с образованием интерметаллических соединений с металлическими примесями. Интерметаллиды переходят в расплав и переносятся с катода на анод, где происходит или концентрирование, или окисление удаляемых примесей. Таким образом, в процессе катодного рафинирования происходит только извлечение примесей, основной металл не подвергается каким-либо превращениям (химическим или электрохимическим). При переходе интерметаллидов в солевую фазу наряду с истинными растворами не исключено образование коллоидных растворов и высокодисперсных суспензий. В качестве электролитов могут применяться как легкоплавкие хлоридные смеси, так и расплавленный гидроксид натрия. Обязательное условие успешного проведения процесса — возможность образования с удаляемыми примесями интерметаллидов, более прочных, чем интерметаллиды, характерные для основного металла. О «прочности» интерметаллидов в первом приближении можно судить по величинам теплот образования и температур плавления [111].

Склонностью к взаимодействию с солевыми расплавами обладают не только интерметаллические соединения, образованные щелочными и щелочноземельными металлами. Весьма значительна растворимость в системе Cd—Sb—CdCl₂ [80]. Кадмий с сурьмой образуют соединение Cd₃Sb₂. Термодинамические свойства жидких сплавов этой системы подробно изучены [119]. Как видно из рис. 8, сурьма в чистом виде не взаимодействует



Рис. 8. Зависимость растворимости: 1-кадмия и 2-сурьмы от активности кадмия в металлической фазе в системе Cd-Sb-CdCl₂ при 690° С

с CdCl₂. При растворении сплавов соотношение между металлами в солевой фазе приблизительно соответствует по составу соединению Cd₃Sb₂.

Растворимость соединений кадмия и цинка с сурьмой в расплаве LiCl—КСl исследовалась в работе [120]. Отмечается зависимость между степенью ионности связей в интерметаллических соединениях и их растворимостью. В работах Клокман и сотр. [121—123] на примере соединений Cd₃Sb₂, Zn₃Sb₂, PbSe, PbTe, SnTe показано, что они практически не растворяются в расплавах галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, т. е. в типично ионных жидкостях, если нет общего катиона с растворяемым соединением. При отсутствии обменных реакций это положение, по-видимому, справедливо для всех случаев взаимодействия интерметаллических соединений с расплавлен-

17*

ными солями. Величина растворимости определяется степенью взаимодействия с растворителем. В отдельных случаях это взаимодействие ведет к образованию в расплавах новых химических соединений [123].

5. ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ МЕТАЛЛ — СОЛЬ

Среди электрохимических методов исследования взаимодействия металлов с расплавленными солями большой интерес представляет хронопотенциометрический метод. Его теория подробно изложена в работах [124—126]. При изучении систем металл—соль применяется анодная хронопотенциометрия — ионы низшей валентности, образующиеся при растворении металла, анодно окисляются, образуя ионы нормальной валентности. При этом фиксируется изменение во времени потенциала индикаторного электрода (в гальваностатическом режиме). Согласно основному уравнению хронопотенциометрии

$$i\tau^{1/2} = nF\pi^{1/2}D^{1/2}\frac{c}{2},$$
 (19)

где i — плотность тока; τ — переходное время; n — число электронов, участвующих в процессе; D — коэффициент диффузии, концентрация окисляющихся ионов c пропорциональна произведению $i\tau^{1/2}$.

С помощью анодной хронопотенциометрии можно определить растворимость металла при данной температуре — по достижении насыщения произведение $i\tau^{1/2}$ становится постоянным. Можно также судить о механизме процесса, либо определяя величину *n*, либо изучая равновесие между солевой фазой и сплавом.

В работе [35] метод анодной хронопотенциометрии был применен для исследования системы $Mg-MgCl_2$. В равновесии с расплавленным $MgCl_2$ находились Mg или сплавы Mg-Pbразличного состава. Поскольку растворимость Mg в $MgCl_2$ невелика, принимается, что активность образующегося «субиона» пропорциональна его концентрации. Если обозначить $i\tau^{1/2}$ при равновесии расплава с чистым магнием $(a_{Mg}=1)$ через $(i\tau^{1/2})_0$, то при равновесии со сплавами в случае реакции (15) получим:

$$\frac{i\tau^{1/2}}{(i\tau^{1/2})_0} = a_{Mg}^{1/2}.$$
 (20)

В случае протекания реакции (16):

$$\frac{i\tau^{1/2}}{(i\tau^{1/2})_0} = a_{\rm Mg}.$$
 (21)

Графически (рис. 9) уравнение (20) будет представлено параболой, а уравнение (21) дает прямую линию. Результаты

хронопотенциометрического исследования подтверждают, что растворение Mg в MgCl₂ идет по схеме (16). На основании данных о растворимости Mg в MgCl₂ [34] с помощью уравнения (17) рассчитывался также коэффициент диффузии ионов Mg²⁺₂ [96]. Он оказался равным при 750°C 5,3·10⁻⁶ см²·сек⁻¹,



Рис. 9. Зависимость отношения $(i\tau^{1/2})$: : $(i\tau^{1/2})_0$ от активности магния в металлической фазе: $1-образование Mg_2^{2+}$, 2-образование Mg+

что близко к коэффициентам диффузии других ионов в рас плавах [15].

В работах [127] и [128] методом анодной хронопотенциометрии исследовалось взаимодействие в системах $Pb-PbCl_2$ и Zn-ZnCl₂. Показано, что процесс растворения металлов сопровождается образованием ионов Pb_2^{2+} и Zn₂²⁺. По данным [128], растворимость Zn в ZnCl₂ при 525°C составляет 0,187 мол. %, а при 600° С-0,326 мол. %.

Эмонс и Таутц [54] с помощью хронопотенциометрических измерений исследовали растворимость и механизм процесса растворения цинка в расплавленных ZnCl₂, ZnBr₂ и ZnJ₂. Результаты приведены в табл. 7.

Для выяснения механизма растворения цинка в его галоге нидах исследовались равновесия между сплавами Zn—Bi с различной активностью цинка и соответствующими расплавленными солями. Показано, что цинк растворяется в виде ионов Zn²⁺ [54].

В работе [54] изучена также система $Cd - CdCl_2$ и сделан вывод об образовании ионов Cd_2^{2+} . О дальнейшей ассоциации ионов Cd_2^{2+} с ионами Cd^{2+} на основании данных хронопотенциометрии судить нельзя. Таблица 7

Система	Температура, °С	Растворимость, мол. %
Zn—ZnCl ₂	550 575 600 625	$1,06\pm0,07$ $1,44\pm0,10$ $1,84\pm0,13$ $2,37\pm0,17$
Zn—ZnBr ₂	475 500 525 550 575	$0,54 \pm 0,04 \\ 0,85 \pm 0,06 \\ 1,14 \pm 0,08 \\ 1,45 \pm 0,10 \\ 2,13 \pm 0,15$
Zn—ZnJ2	- 550 575	$1,22\pm0,08$ $1,42\pm0,10$

Растворимость цинка в галогенидах цинка [54]

Рассмотренные примеры показывают, что метод анодной хронопотенциометрии весьма полезен при изучении взаимодействия в системах металл—соль.

6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ С ГИДРОКСИДНЫМИ И ГИДРОКСИДНО-ХЛОРИДНЫМИ РАСПЛАВАМИ

Исследованию взаимодействия в системе Na—NaOH в последнее время посвящен ряд работ [129—133]. По данным [129] в интервале температур 350—500° С растворимость натрия в NaOH растет, достигает максимума (x_{Na} =0,226) при 500° С, а затем снижается (рис. 10). Наличие максимума на кривой растворимости связывается с образованием в расплаве гидрида натрия и последующим его распадом при более высоких температурах.

По мнению Миткевича и Шихова [130, 131], систему Na— NaOH удобнее рассматривать как диагональное сечение более сложной системы, описываемой равновесием:

$2Na + NaOH \Rightarrow Na_2O + NaH.$

Протекание этой реакции слева направо при температурах выше точки плавления NaOH (320° C) сопровождается частичным выделением Na₂O в виде твердой фазы. При увеличении температуры от 410 до 540° C реакция полностью смещается в сторону пары NaOH—Na. Выпадение твердых продуктов реакции на границе металл—щелочь существенно замедляет процесс взаимодействия Na с NaOH [132]. При низких температурах (до 300° С) скорость образования гидрида натрия очень мала. Так, по данным Йохидзавы и Ватанабе [133], изучавших растворимость натрия в расплавах системы NaOH—NaBr—NaJ при температурах 240—290° С, процесс растворения сопровождается только протеканием реакции:

$Na+NaOH=Na_2O+1/2H_2$.

Добавление NaCl к NaOH снижает растворимость натрия, но характер зависимости ее от температуры не изменяется (рис. 10). Максимум кривой растворимости сдвигается в сторону более высоких температур.



Рис. 10. Зависимость растворимости натрия в расплавленных NaOH и NaOH—NaCl от температуры: *I*-NaOH, 2-85,4 мол.% NaOH, 14,6 мол.% NaCl; 3-59,5 мол.% NaOH, 40,5 мол.% NaCl.

Взаимодействие в системе К—КОН исследовалось Миткевичем и сотр. [134, 135]. Растворимость калия растет с повышением температуры, причем выше температур $605-610^{\circ}$ С в системе наблюдается неограниченная смешиваемость компонентов. Критической точке отвечает состав $x_{\rm K}=0,366$ [135]. В системе не происходит в сколько-нибудь значительной степени образования гидрида калия, что подтверждают, в частности, сравнения калориметрических определений теплот растворения в воде систем Na—NaOH и K—КОH (гидроксидных фаз, содержащих растворенный металл) [136].

При температурах 420—450° С частичная замена КОН на КСІ существенно не сказывается на растворимости калия. В

системах К—КОН и К—КСІ при сравнительно низких температурах наблюдается полная взаимная растворимость компонентов. Сходное поведение систем приводит к тому, что состав гидроксидно-хлоридной фазы заметно не влияет на величину растворимости калия.

Равновесие обменной реакции в системе Na—K—NaOH— КОН изучалось при 500° С [137]. Как уже выше отмечалось, система Na—K близка к идеальной. Хотя о термодинамических свойствах расплавов NaOH—KOH никаких сведений не опубликовано, однако, судя по фазовой диаграмме, нет оснований ожидать заметных отклонений от идеального поведения. Все это приводит к тому, что концентрационное отношение

$$K_{x} = \frac{x_{\text{NaOH}}^{\text{C}\Phi} \cdot x_{\text{K}}^{\text{M}\Phi}}{x_{\text{KOH}}^{\text{C}\Phi} \cdot x_{\text{Na}}^{\text{M}\Phi}}$$

сохраняет относительно постоянное значение. Средняя величина K_x равна 1,53 [137]. Изотерма равновесия приведена на рис. 11. Разброс данных в основном связан с трудностями в определении растворенного металла. Величина суммарной растворимости натрия и калия в гидроксидной фазе получается непосредственно из экспериментальных данных [136]. Определение раздельной растворимости натрия и калия возможно лишь при допущении, что соотношение между ними при растворении та-



Рис. 11. Изотермы равновесия в системах: *1*-КОН+Na_₹NaOH+K, 500° C; 2-КС1+Na_₹NaC1+K, 900° С

кое же, как и в равновесной металлической фазе. В этом случае можно вычислить величины атомных долей натрия и калия в гидроксидной фазе. Общая растворимость щелочных металлов увеличивается с ростом содержания NaOH в равновесной фазе, что связано с процессом образования гидрида натрия при взаимодействии натрия с NaOH [136].

Равновесие в системе Na—K—NaCl—KCl исследовалось в работе [138]. Изотерма равновесия приведена на рис. 11. Среднее значение K_x составляет 0,079, что довольно близко к термодинамически ожидаемой величине при 900° С (0,107). Результаты определения суммарной растворимости Na+K в расплавах NaCl—KCl приведены в работе [136].

Исследование системы Na—K—NaOH—KOH—NaCl—KCl показало, что растворимость металлов выше в тех расплавах, которые находятся в равновесии с более богатой натрием металлической фазой [136].

В результате обменной реакции между натрием и расплавами системы КОН—КСІ в гидроксидно-хлоридную фазу переходят ионы натрия и расплав следует рассматривать как тройную взаимную систему К, NallOH, Cl. Исследование диаграммы плавкости этой системы показало, что она относится к категории необратимо-взаимных, диагональ NaOH—КСІ является стабильной [139]. Изотермы равновесия, характеризующие обменные реакции, сложно зависят от состава [140].

В работе [136] на основании простейших зависимостей теории ионных растворов оценены активности компонентов в расплавах этой системы и отмечена симбатность в изменении величины активности NaOH и величины суммарной растворимости натрия и калия.

Как уже отмечалось во введении, обзор охватывает лишь часть вопросов, относящихся к проблеме взаимодействия металлов с расплавленными солями. В нем не рассматриваются многочисленные физико-химические, электрохимические и структурные исследования ненасыщенных растворов металлов в их расплавленных солях, не обсуждаются модели растворов. В рамках данного обзора мы вынуждены были ограничиться лишь вопросами, непосредственно связанными с равновесиями между металлической и солевой фазами. Подход к этим вопросам осуществлялся преимущественно с термодинамических позиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белозерский Н. А. «Тр. Гос. ин-та прикл. химии», 1940, вып. 33, 50—108.

2. Cubicciotti D. «J. Chem. Educ.», 1960, 37, № 10, 540-544.

3. Укше Е. А., Букун Н. Г. «Успехи химии», 1961, 30, № 2, 243—273.

- 4. Баймаков Ю. В. В сб.: «Физическая химия расплавленных солей и шлаков». М., Металлургиздат, 1962, с. 22—42.
- 5. Баймаков Ю. В. «Тр. Ленингр. Политехн. ин-та», 1963, № 223, 7-24.
- 6. Bredig M. A. In «Molten salt chemistry». Ed. M. Blander. New York-London, «Interscience Publishers», 1964, p. 367-425.
- 7. Corbett J. D. In «Fused salts». Ed. B. R. Sundheim, New-York, 1964.
- 8. Corbett J. D. In «Survey of Progress in Chemistry». Vol. 2. Ed. A. F. Scott, 1964, p. 91-154.
- 9. Sundermeyer D. R. W. «Angew. Chemie», 1965, 77, № 6, 241-258.
- 10. Richter D., Emons H. «Z. Chem.», 1966, 6, № 11, 407-416.
- Беляев А. И., Жемчужина Е. А., Фирсанова Л. А. Физическая химия расплавленных солей. М., Металлургиздат, 1957.
- Делимарский Ю. К., Марков Б. Ф. Электрохимия расплавленных солей. М., Металлургиздат, 1960.
- Баймаков Ю. В., Ветюков М. М. Электролиз расплавленных солей. М., «Металлургия», 1966.
- 14. Lumsden J. Thermodynamics of molten salt mixtures. London, 1966.
- 15. Janz G. J. Molten salts handbook. New-York—London, Acad. Press, 1967. 16. Коршунов Б. Г., Сафонов В. В., Дробот Д. В. Диаграммы
- плавкости хлоридных систем. Л., «Химия», 1972.
- Bertram R., Wiebe D., Lambrecht P. «Z. Metalloberflache», 1970, 24, № 8, 277–281.
- Барабошкин А. Н., Смирнов М. В., Салтыкова Н. А. «Тр. ин-та электрохимии Урал. Фил. АН СССР», 1961, вып. 2, 41—52.
- 19. Смирнов М. В., Володин В. П., Озеряная И. Н. «Докл. АН СССР», 1964, 155, № 2, 418—421.
- 20. Смирнов М. В., Ќудяков В. Я., Подлесняк Н. П., Озеряная И. Н., Посохин Ю. В. «Тр. ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1970, вып. 14, 19—25.
- 21. Мотт Н. Электроны в неупорядоченных структурах. М., «Мир», 1969.
- 22. Веснин Ю. И. «Изв. Сиб. отд. АН СССР», 1969, № 2, сер. хим. н., вып. 1, 57-62.
- Веснин Ю. И. В сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков». Ч. 1. Киев, «Наукова думка», 1969, с. 377—385.
- 24. Dworkin A. S., Bronstein H. R., Bredig M. A. «J. Phys. Chem.», 1962, 66, № 3, 572—573.
- 25. Bredig M. A., Bromstein H. R. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 1, 64-67.
- 26. Bredig M. A., Johnson J. W., Smith W. T. «J. Amer. Chem. Soc.», 1955, 77, № 2, 307-312.
- 27. Bredig M. A., Bronstein H. R., Smith W. T. «J. Amer. Chem. Soc.», 1955, 77, № 6, 1454—1458.
- 28. Johnson J. W., Bredig M. A. «J. Phys. Chem.», 1958, 62, № 5, 604—607.
- 29. Bredig M. A., Johnson J. W. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 12, 1899—1900.
- 30. Адаев Е. И., Морачевский А. Г. «Ж. прикл. химин», 1965, 38, № 9, 2105—2107.
- 31. Букун Н. Г., Укше Е. А. «Докл. АН СССР», 1959, 128, № 6, 1217—1219.
- 32. Букун Н. Г., Укше Е. А. «Ж. неорган. химии», 1961, 6, № 4, 913—919.
- 33. Букун Н. Г., Укше Е. А. В сб. «Физическая химия расплавленных солей и шлаков». М., Металлургиздат, 1962, с. 199—206.
- Rogers P. S., Tomlinson J. W., Richardson F. D. «Metallurg. Soc. Conf.», 1961, 8, 909-924.
- 35. Van Norman J. D., Egan J. J. «J. Phys. Chem.», 1963, 67, № 11, 2460-2462.

- 36. Krumpelt M., Fischer J., Johnson I. «J. Phys. Chem.», 1968, 72, № 2, 506—511.
- 37. Комура А., Иманага Х., Ватанабэ Н., Наканиси К. «J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1968, 71, № 12, 1976—1979.
- 38. Dworkin A. S., Bredig M. A. «J. Phys. Chem.», 1971, 75, № 15, 2340-2344.
- 39. Lichter B. D., Bredig M. A. «J. Electrochem. Soc.», 1965, 112, № 5, 506-510.
- 40. Cubicciotti D. D., Thurmand C. D. «J. Amer. Chem. Soc.», 1949, 71, 2149.
- 41. Schäfer H., Niklas A. «Angew. Chem.», 1952, 64, 610.
- 42. Hinkebein J. A., Peterson D. T. «J. Phys. Chem.», 1959, 63, 1360.
- 43. Emons H.-H. «Z. anorgan, und allgem. Chem.», 1963, 323, № 3-4, 114-125.
- 44. Grjotheim K., Nebell N. G. «Acta chem. scand.», 1968, 22, № 4, 1159-1162.
- 45. Emons H.-H., Richter D., Grothe W., Recksch U. «Z. Chem.», 1962, 2, № 10, 313—315.
- 46. Emons H. H., Hellmold P. «Z. Chem.», 1962, 2, № 12, 377-378.
- 47. Emons H.-H., Grothe W. «Z. Chem.», 1962, 2, № 5, 157-158.
- 48. Emons H. H. «Z. Chem.», 1963, 3, № 1, 33-34.
- 49. Emons H.-H. «Z. anorgan, und allgem. Chem.», 1964, 333, № 1-3, 99-107.
- 50. Emons H.-H., Hellmold P. «Wiss. Z. Techn. Hochschule Chem. Leuna-Merseburg», 1963, 5, № 1, 9-14.
- 51. Emons H. H., Roewer G. «Z. phys. Chem.» (DDR), 1963, 222, № 1-2, 65-77.
- 52. Dworkin A. S., Bronstein H. R., Bredig M. A. «J. Phys. Chem.», 1968, 72, № 6, 1892—1896.
- 53. Sharma R. A. «J. Phys. Chem.», 1970, 74, № 22, 3896-3900.
- 54. Emons H.-H., Tautz W. «Z. anorg. allg. Chem.», 1972, 388, № 3, 245-256.
- 55. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О. Равновесие между жидкостью и паром. М., ИЛ, 1962.
- 56. Мюнстер А. Химическая термодинамика. М., «Мир», 1971.
- 57. Neckel A. «Monatsh. Chemie», 1965, 96, № 5, 1617-1632.
- 58. Wriedt H. A. «Trans. Met. Soc. AIME», 1961, 221, № 4, 377-383.
- 59. Морачевский А. Г., Львович Ф. И. «Ж. прикл. химии», 1973, 46, № 12, 2640—2643.
- 60. Pitzer K. S. «J. Amer. Chem. Soc.», 1962, 84, № 11, 2025-2028.
- 61. Castelman A. W., Tang I. N. «Trans. Amer. Nucl. Soc.», 1967, 10, № 2, 494-495.
- 62. Krupkowski A., Fitzner K. «Arch. Hutn.», 1970, 15, № 4, 359-373.
- 63. Vilcu R., Misdolea C. «Rev. roum. chim.», 1968, 13, № 3, 281-289.
- 64. Vilcu R., Misdolea C. «Rev. roum. chim.», 1969, 14, № 11, 1353-1360.
- 65. Смирнов М. В., Подлесняк Н. П. В сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков.» Ч. 1. Киев, «Наукова думка», 1969, с. 371—376.
- 66. Смирнов М. В., Подлесняк Н. П. «Тр. ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1968, вып. 11, 101—109.
- 67. Смирнов М. В., Подлесняк Н. П. «Тр. ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1970, вып. 14, 14—18.
- 68. Смирнов М. В., Подлесняк Н. П. «Докл. АН СССР», 1968, 178, 393—396.
- 69. Смирнов М. В., Подлесняк Н. П. «Ж. прикл. химии», 1969, 42, № 11, 2454—2459.
- 70. Смирнов М. В., Подлесняк Н. П. «Ж. прикл. химии», 1970, 43, № 7, 1463—1466.
- 71. Машовец В. П., Поддымов В. П. «Ж. прикл. химии», 1964, 37, № 4, 813—819.

- 72. Машовец В. П., Поддымов В. П. «Ж. прикл. химии», 1964, 37, № 6, 1268—1272.
- 73. Машовец В. П., Поддымов В. П. «Ж. прикл. химии», 1965, 38, № 5, 1137-1139.
- 74. Поддымов В. П., Машовец В. П. В сб. «Физическая химия расплавленных солей». М., «Металлургия», 1965, с. 236—243.
- 75. Поддымов В. П., Машовец В. П. В сб. «Защитные металлические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии». М.—Л., «Наука», 1965, с. 248—257.
- 76. Topol L. E. «J. Phys. Chem.», 1963, 67, № 10, 2222-2225.
- 77. Crawford G. A., Tomlinson J. W. «Trans. Farad. Soc.», 1966, 62, № 11, 3046-3057.
- 78. Topol L. E. «J. Phys. Chem.», 1965, 69, № 1, 11-17.
- 79. Heymann E., Weber H. P. «Trans. Farad. Soc.», 1938, 34, № 12, 1492-1501.
- 80. Heymann E., Martin R., Mulcahy M. «J. Phys. Chem.», 1943, 47, № 7, 473-484.
- 81. Морачевский А. Г. «Ж. прикл. химии», 1958, 31, № 8, 1266—1269.
- 82. Чудаков И. П., Морачевский А. Г. «Ж. прикл. химии», 1966, 39, № 7. 1647—1650.
- 83. Адаев Е. И., Морачевский А. Г., Алабышев А. Ф. В сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков». Л., «Химия», 1968, с. 104—110.
- 84. Буссе-Мачукас В. Б., Кубасов В. Л., Стаценко С. И., Маланина И. Б., Зарецкий С. А. «Ж. прикл. химии», 1970, 43, № 2, 280—284.
- 85. Львович Ф. И., Гребеник В. З., Морачевский А. Г. «Изв. высш. учебн. завед. Цветная металлургия», 1973, № 4, 33—37.
- 86. Буссе-Мачукас В. Б., Морачевский А. Г., Стаценко С. И., Борисова Л. В., Маркин В. И. «Ж. прикл. химии», 1973, 46, № 10, 2300—2301.
- 87. Вязнер М. Я., Морачевский А. Г., Тайц А. Ю. «Ж. прикл. химин», 1971, 44, № 4, 722—726.
- 88. Лантратов М. Ф., Алабышев А. Ф., Морачевский А. Г. В сб. «Физическая химия расплавленных солей и шлаков». М., Металлургиздат, 1962, с. 185—190.
- 89. Fiorani M., Bombi G. G., Toso G. «Ricerca Sci.», 1965, 35, ser. 2, 748-754.
- 90. Fiorani M., Bombi G. G. «Nature» (Engl.), 1965, 207, № 4994, 289-290.
- 91. Fiorani M., Bombi G. G., Sacchetto G. A., Magno F. «Ricerca Sci.», 1965, 35, ser. 2, 755-759.
- 92. Bombi G. G., Sacchetto G. A., Fiorani M. «Chem. Communs», 1966, № 16, 563-564.
- 93. Роднонов Ю. И., Клокман В. Р. «Радиохимия», 1965, 7, № 2, 159—166
- 94. Wenz D. A. «J. Chem. and Engng. Data», 1968, 13, № 3, 448—449. 95. Родионов Ю. И., Клокман В. Р. «Радиохимия», 1966, 8, № 1,
- 95. Родионов Ю.[•]И., Клокман В. Р. «Радиохимия», 1966, 8, № 1, 59—63.
- 96. Okada M., Guidotti R. A., Corbett J. D. «Inorg. Chem.», 1968, 7, № 10, 2118—2124.
- 97. Corbett J. D., Rounsaville J. F., Poeppelmeier K. R. «Inorg. Chem.», 1971, 10, № 8, 1830-1832.
- 98. Foster M. S., Crouthamel C. E., Gruen D. M., McBeth R. L. «J. Phys. Chem.», 1964, 68, № 4, 980—981.
- 99. Gruen D. M., McBeth R. L., Foster M. S. «J. Phys. Chem.», 1966, 70, № 2, 472-476.
- 100. Gruen D. M. «Quart. Rev.», 1965, 19, 349-368.

- 101. Cunningham P. T., Cairns E. J., Hathaway E. J., Johnson S. A., Maroni V. A. «J. Electrochem. Soc.», 1973, 120, № 5, 591-594.
- 102. Cairns E. J., Kucera G. H., Cunningham P. T. «J. Electrochem. Soc.», 1973, 120, № 5, 595-597.
- 103. Морачевский А. Г., Герасименко Л. Н., Демидов А. И., Дроздова О. А. «Электрохимия», 1972, 8, № 11, 1622—1624.
- 104. Демидов А. И., Морачевский А. Г., «Электрохимия», 1973, 9, № 6, 848—851.
- 105. Демидов А. И., Морачевский А. Г. «Электрохимия», 1973, 9, № 9, 1393—1394.
- 106. Делимарский Ю. К., Павленко И. Г., Зарубицкий О. Г. «Ж. прикл. химии», 1962, 35, № 2, 322—327.
- 107. Делимарский Ю. К., Павленко И. Г., Зарубицкий О. Г., Олейник В. А. «Ж. прикл. химии», 1965, 38, № 4, 816—822.
- 108. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г. В сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков». Л., «Химия», 1968, с. 274—281.
- 109. Делимарский Ю. К., Самоделов А. П. В сб.: «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков». Ч. 2. Киев, «Наукова думка», 1969, с. 107—112.
- 110. Делимарский Ю. К. Сб. «Электрохимическое рафинирование тяжелых легкоплавких металлов из расплавленных солей». Киев, «Наукова думка», 1971, с. 3—15.
- 111. Делимарский Ю. К., Самоделов А. П. Там же, с. 81-92.
- 112. Зарубицкий О. Г., Хороших Н. Н., Салабай О. А. Там же, с. 102—108.
- 113. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г., Будник В. Г. Там же, с. 172—181.
- 1.14. Делимарский Ю. К., Самоделов А. П. «Уч. зап. ЦНИИ оловян. пром-ти», 1970, № 2, 10—19.
- 115. Делимарский Ю. К., Самоделов А. П., Воронцова Е. А. Там же, 20—22.
- 116. Самоделов А. П., Розловский А. А., Булдаков А. А., Демина Н. В. Там же, № 3, 32—37.
- 117. Делимарский Ю. К., Самоделов А. П. «Укр. хим. ж.», 1973, 39, № 5, 494—496.
- 118. Самоделов А. П., Делимарский Ю. К., Воронцова Е. А., Скоробогатов А. А., Быков А. П., Гамалий Л. И. «Хим. технология. Науч.-произв. сб.», 1974, № 1 (73), 20—21.
- 119. Герасименко Л. Н., Кириченко И. В., Ложкин Л. Н., Морачевский А. Г. В сб. «Защитные металлические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии». М.—Л. «Наука», 1965, с. 236—241.
- 120. Ермолаев М. И., Гукова Ю. Я. «Тр. Воронежск. технолог. ин-та», 1968, 17, № 1, 199—201.
- 121. Родионов Ю. И., Клокман В. Р. «Радиохимия», 1966, 8, № 5, 556—566.
- 122. Родионов Ю. И., Рогозев Б. И., Крижанский Л. М., Клокман В. Р. «Ж. неорган. химии», 1968, 13, № 9, 2340—2342.
- 123. Родионов Ю. И., Клокман В. Р. В сб.: «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков». Ч. 2. Киев, «Наукова думка», 1969, 284—290.
- 124. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. М., ИЛ, 1957.
- 125. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М., «Мир», 1974.
- 126. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М., «Высшая школа», 1975.
- 127. Van Norman J. D., Bookless J. S., Egan J. J. «J. Phys. Chem.», 1966, 70, № 4, 1276-1281.

СОДЕРЖАНИЕ

Ю. К. Делимарский. Полярография ионных расплавов		5
1. Особенности полярографии ионных расплавов 2. Капельный ртутный электрод в полярографии ионных	распла-	Č
BOB	• • •	6
З Нертутные капельные электроды	!	9,
4. Тверлые электроды	1	1
5. Обынная полярография	1	3.
	1	8
7 Анолизя полярография. Производная полярография	2	1
8 Конвективная полярография	2	4
О. Поняроскопия осниллополярография, переменнотоковая пол	ярогра-	
9. Hompockonna, ochmionomporpaquin, orp	1.1.2	7
	2	7
		8.
9.2. Осциплонолярография		3
9.3. Переменнотоковая полярография	3	4
10.1. Особонности поларопрафинских методов		4
10.1. Особенности полярографических методов	3	Ğ,
10.2. Определение энергии активации диффузионных процессов		<u>9</u> .
10.3. Коэффициенты диффузии	4	4
10.4. Обратимость электродных реакции	4	ĥ
10.5. Определение параметров электрохимической кинетики		Ř
11. Комплексообразование в ионных расплавах		
12. Применение полярограмм ионных расплавов для решени	ия раз-	3
личных задач		
13. Краткий перечень полярографических работ, относящихся	к ион-	n
ным расплавам	6	7
Литература	0	1
О А Есин Полимерная молель расплавленных силикатов .	. 70	6
	70	6
9 Всерозможные структуры без изомеров	8	Ō
2. DEEBOSMOWNIE DACUETH	8	1
2.1. Бесструктурные расчены и активности МО	8	3
0.2 Augurphoent voeweeeee	9	õ
2.0. AKINBHOUIB KREMICSEMA	9	ã.
5. Разветвленные цени и другие изомеры	9	ğ.
4. учет теплоты смешения полимеров	104	4
5. О возможном сочетании двух трупп теории	10	ĥ
Литература	100	0
А. В. Городыский, Э. В. Панов, В. В. Потоцкая. Фа	радеев-	0
ский импеданс	100	5
1. Теория электродного импеданса	$\cdot \cdot $	9°
1.1. Диффузионный импеданс		U 0
1.1.1. Импеданс Варбурга		<u>ال</u>
1.1.2. Реальный диффузионный импеданс	· · · 11	
1.2. Активационный импеданс	112	Z
1.2.1. Сопротивление переноса заряда	112	Z.
1.2.2. Диффузионная модель активационного импеданса		3
1.2.3. Разрял через сорбщию	114	1
1.3. Лвойнослойный импеданс	118	5
2. Метолы анализа электролного импеданса	116	Ś
3. Измерение электролного импеланса	12	1
4. Импеданс электродных реакций в расплавах	129	Э
4.1. Жилкие металлические электролы	129	Э
4.2. Тверлые металлические электроды	131	I
4.3. Хлорный электрол	138	5
Литература	136	3
	•	

128.	Ветюков М. М.,	, Акгва	Франсис.	«Электрохимия»,	1969,	5, №	2 3,
	362366.		-	•			
100	F	TT TZ	M				

- 129. Бердичевский Н. И., Морачевский А. Г. «Ж. прикл. химии», 1968, 41, № 5, 1021—1024.
- 130. Миткевич Э. М., Шихов Б. А. «Ж. неорг. химии», 1969, 11, № 3, 633-638.
- 131. Миткевич Э. М., Шихов Б. А. «Ж. неорг. химии», 1966, 11, № 3, 639-643.
- 132. Шихов Б. А., Карпенко В. Г., Чуб Г. Д., Таран Н. М. «Ж. прикл. химии», 1974, 46, № 10, 2331—2334.
- 133. Yoshizawa S., Watanabe N. «Techn. Repts. Engng Res. Inst. Kyoto Univ.», 1960, 10, № 13, 201-209.
- 134. Миткевич Э. М., Грот Л. С. «Ж. неорг. химин», 1966, 11, № 4, 902—905.
- 135. Миткевич Э. М., Шихов Б. А. «Ж. неорг. химии», 1966, 11, № 10, 2403—2405.
- 136. Морачевский А. Г., Бердичевский Н. И. «Ж: прикл. химин», **1969**, **42**, № 3, 597—605.
- 137. Бердичевский Н. И., Морачевский А. Г. «Ж. прикл. химин», 1966, 39, № 4, 791—794.
- 138. Бердичевский Н. И., Морачевский А. Г. «Ж. прикл. химии», 1966, 39, № 5, 1037—1041.
- 139. Морачевский А. Г., Бердичевский Н. И. «Ж. прикл. химии», 1968, 41, № 4, 759—763.
- 140. Бердичевский Н. И., Морачевский А. Г., Алабышев А. Ф. «Ж. прикл. химии», 1968, 41, № 1, 210—213.

*

Е. А. УКШЕ, Н. Г. БУКУН. ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ И НУЛЕВЫЕ	
точки в ионных расплавах	140
1. Электрокапиллярный эффект в расплавленных солях	140
1.1. Заряд электродов и электрокацилларный эффект	141
1.2. Поляризуемость электролов в расплавленных солях	1/12
1.3. Методика электрокациллярных измерений в расплавленных солок	145
1.4. Результаты электрокапиллярных измерений	140
1.5. Потенциалы нулевого заряда и работы выхода электрона	151
2. Емкость лвойного слоя в рассплавленных сонах	152
2.1. Метолика определения емкости ДЭС в расплавлениих солог	100
2.2. Результаты емкостных измерений	154
2.3. Потенциалы минимальной емкости	100
Литература	102
N D Common D C V	100
м. в. Смирнов, В. Я. Кудяков. Магнитная восприимчивость	
ИОННЫХ РАСПЛАВОВ	172
	172
2. Экспериментальное определение магнитной восприимчивости рас-	
плавленных солеи при высоких температурах	175
5. Магнитная восприимчивость расплавленных галогенидов щелочных	
металлов	179
4. Магнитная восприимчивость твердых и расплавленных галогенидов	
ряда металлов.	186
5. Магнитная восприимчивость расплавленных бинарных смесей гало-	
генидов	100
	100
6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавлен-	100
6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавлен- ных галогенидах	193
6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавлен- ных галогенидах Литература	193 196
 6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавленных галогенидах Литература С. В. Волков. Электронная спектроскопия расплавленных солей 	193 196
 6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавленных галогенидах Литература С. В. Волков. Электронная спектроскопия расплавленных солей. Координационные соединения ионов d⁶—d⁹ переходных ме- 	193 196
 6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавленных галогенидах Литература С. В. Волков. Электронная спектроскопия расплавленных солей. Координационные соединения ионов d⁶—d⁹ переходных металлов 	193 196 200
 6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавленных галогенидах Литература 7. В. Волков. Электронная спектроскопия расплавленных солей. Координационные соединения ионов d⁶—d⁹ переходных металлов 1. Конфигурация d⁶(Fe^{II}, Co^{III}, Rh^{III}, Ru^{II}, Ir^{III}) 2. Электроинационные соединения d⁶(Co^{II}) 	193 196 200 202
 6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавленных галогенидах Литература 7. В. Волков. Электронная спектроскопия расплавленных солей. Координационные соединения ионов d⁶—d⁹ переходных металлов 1. Конфигурация d⁶ (Fe^{II}, Co^{III}, Rh^{III}, Ru^{II}, Ir^{III}) 2. Электронная конфигурация d⁷ (Co^{III}) 3. Конфигирация d⁶ (VIII) 	193 196 200 202 207
 6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавленных галогенидах Литература 7. В. Волков. Электронная спектроскопия расплавленных солей. Координационные соединения ионов d⁶—d⁹ переходных металлов 1. Конфигурация d⁶ (Fe^{II}, Co^{III}, Rh^{III}, Ru^{II}, Ir^{III}) 2. Электронная конфигурация d⁷ (Co^{II}) 3. Конфигурация d⁸ (Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}) 	193 196 200 202 207 220
 6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавленных галогенидах Литература 7. В. Волков. Электронная спектроскопия расплавленных солей. Координационные соединения ионов d⁶—d⁹ переходных металлов 1. Конфигурация d⁶ (Fe^{II}, Co^{III}, Rh^{III}, Ru^{II}, Ir^{III}) 2. Электронная конфигурация d⁷ (Co^{II}) 3. Конфигурация d⁸ (Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}) 4. Конфигурация d⁹ (Cu^{II}) 	193 196 200 202 207 220 236
 6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавленных галогенидах Литература С. В. Волков. Электронная спектроскопия расплавленных солей. Координационные соединения ионов d⁶—d⁹ переходных металлов 1. Конфигурация d⁶ (Fe^{II}, Co^{III}, Rh^{III}, Ru^{II}, Ir^{III}) 2. Электронная конфигурация d⁷ (Co^{II}) 3. Конфигурация d⁸ (Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}) 4. Конфигурация d⁹ (Cu^{II}) Литература 	193 196 200 202 207 220 236 239
 6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавленных галогенидах Литература С. В. Волков. Электронная спектроскопия расплавленных солей. Координационные соединения ионов d⁶—d⁹ переходных металлов 1. Конфигурация d⁶ (Fe^{II}, Co^{III}, Rh^{III}, Ru^{II}, Ir^{III}) 2. Электронная конфигурация d⁷ (Co^{II}) 3. Конфигурация d⁸ (Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}) 4. Конфигурация d⁹ (Cu^{II}) 7. Морачевский, А. И. Демидов. Взаимодействие металлов 	193 196 200 202 207 220 236 239
 6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавленных галогенидах Литература С. В. Волков. Электронная спектроскопия расплавленных солей. Координационные соединения ионов d⁶—d⁹ переходных металлов 1. Конфигурация d⁶ (Fe^{II}, Co^{III}, Rh^{III}, Ru^{II}, Ir^{III}) 2. Электронная конфигурация d⁷ (Co^{II}) 3. Конфигурация d⁸ (Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}) 4. Конфигурация d⁹ (Cu^{II}) Литература А. Г. Морачевский, А. И. Демидов. Взаимодействие металлов с расплавленными солями 	193 196 200 202 207 220 236 239 242
 6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавленных галогенидах Литература 7. В. Волков. Электронная спектроскопия расплавленных солей. Координационные соединения ионов d⁶—d⁹ переходных металлов 1. Конфигурация d⁶ (Fe^{II}, Co^{III}, Rh^{III}, Ru^{II}, Ir^{III}) 2. Электронная конфигурация d⁷ (Co^{II}) 3. Конфигурация d⁸ (Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}) 4. Конфигурация d⁹ (Cu^{II}) 7. Литература 7. Морачевский, А. И. Демидов. Взаимодействие металлов с расплавленными солями 1. Введение 	193 196 200 202 207 220 236 239 242 242
 6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавленных галогенидах Литература 7. В. Волков. Электронная спектроскопия расплавленных солей. Координационные соединения ионов d⁶—d⁹ переходных металлов 1. Конфигурация d⁶ (Fe^{II}, Co^{III}, Rh^{III}, Ru^{II}, Ir^{III}) 2. Электронная конфигурация d⁷ (Co^{II}) 3. Конфигурация d⁸ (Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}) 4. Конфигурация d⁹ (Cu^{II}) 7. Морачевский, А. И. Демидов. Взаимодействие металлов с расплавленными солями 1. Введение 2. Фазовые диаграммы систем металл соль 	193 193 196 200 202 207 220 236 239 242 242 244
 6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавленных галогенидах Литература 7. В. Волков. Электронная спектроскопия расплавленных солей. Координационные соединения ионов d⁶—d⁹ переходных металлов 1. Конфигурация d⁶ (Fe^{II}, Co^{III}, Rh^{III}, Ru^{II}, Ir^{III}) 2. Электронная конфигурация d⁷ (Co^{II}) 3. Конфигурация d⁸ (Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}) 4. Конфигурация d⁹ (Cu^{II}) 7. Морачевский, А. И. Демидов. Взаимодействие металлов с расплавленными солями 1. Введение 2. Фазовые диаграммы систем металл — соль 3. Термодинамические свойства систем металл — соль 	193 193 196 200 202 207 220 236 239 242 242 242 244 249
 6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавленных галогенидах Литература С. В. Волков. Электронная спектроскопия расплавленных солей. Координационные соединения ионов d⁶—d⁹ переходных металлов 1. Конфигурация d⁶ (Fe^{II}, Co^{III}, Rh^{III}, Ru^{II}, Ir^{III}) 2. Электронная конфигурация d⁷ (Co^{II}) 3. Конфигурация d⁸ (Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}) 4. Конфигурация d⁹ (Cu^{II}) Литература А. Г. Морачевский, А. И. Демидов. Взаимодействие металлов с расплавленными солями 1. Введение 2. Фазовые диаграммы систем металл — соль 3. Термодинамические свойства систем металл — соль 4. Влияние разбавления металлической и солевой фаз на раствори- 	193 196 200 202 207 220 236 239 242 242 244 249
 6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавленных галогенидах Литература С. В. Волков. Электронная спектроскопия расплавленных солей. Координационные соединения ионов d⁶—d⁹ переходных металлов 1. Конфигурация d⁶ (Fe^{II}, Co^{III}, Rh^{III}, Ru^{II}, Ir^{III}) 2. Электронная конфигурация d⁷ (Co^{II}) 3. Конфигурация d⁸ (Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}) 4. Конфигурация d⁹ (Cu^{II}) Литература А. Г. Морачевский, А. И. Деминдов. Взаимодействие металлов с расплавленными солями 1. Введение 2. Фазовые диаграммы систем металл — соль 3. Термодинамические свойства систем металл — соль 4. Влияние разбавления металлической и солевой фаз на раствори- мость металлов в расплавленных солях 	193 196 200 202 207 220 236 239 242 242 244 249 253
 6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавленных галогенидах Литература С. В. Волков. Электронная спектроскопия расплавленных солей. Координационные соединения ионов d⁶—d⁹ переходных металлов 1. Конфигурация d⁶ (Fe^{II}, Co^{III}, Rh^{III}, Ru^{II}, Ir^{III}) 2. Электронная конфигурация d⁷ (Co^{II}) 3. Конфигурация d⁸ (Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}) 4. Конфигурация d⁹ (Cu^{II}) 7. Морачевский, А. И. Демидов. Взаимодействие металлов с расплавленными солями 1. Введение 2. Фазовые диаграммы систем металл — соль 3. Термодинамические свойства систем металл — соль 4. Влияние разбавления металлической и солевой фаз на растворимость металлов в расплавленных солях 5. Хронопотенциометрические исследования систем металл — соль 	193 196 200 202 207 220 239 242 242 244 249 253 260
 6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавленных галогенидах Литература С. В. Волков. Электронная спектроскопия расплавленных солей. Координационные соединения ионов d⁶—d⁹ переходных металлов 1. Конфигурация d⁶ (Fe^{II}, Co^{III}, Rh^{III}, Ru^{II}, Ir^{III}) 2. Электронная конфигурация d⁷ (Co^{II}) 3. Конфигурация d⁸ (Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}) 4. Конфигурация d⁹ (Cu^{II}) 7. Морачевский, А. И. Демидов. Взаимодействие металлов с расплавленными солями 1. Введение 2. Фазовые диаграммы систем металл — соль 3. Термодинамические свойства систем металл — соль 4. Влияние разбавления металлической и солевой фаз на растворимость металлов в расплавленных солях 5. Хронопотенциометрические исследования систем металл — соль 6. Взаимодействие натрия и калия с гидоксилными и гилоксиния. 	193 196 200 202 207 220 236 239 242 242 244 249 253 260
 6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавленных галогенидах Литература С. В. Волков. Электронная спектроскопия расплавленных солей. Координационные соединения ионов d⁶—d⁹ переходных металлов 1. Конфигурация d⁶ (Fe^{II}, Co^{III}, Rh^{III}, Ru^{II}, Ir^{III}) 2. Электронная конфигурация d⁷ (Co^{II}) 3. Конфигурация d⁸ (Ni^{II}, Pd^{II}, Pd^{II}) 4. Конфигурация d⁹ (Cu^{II}) 7. Морачевский, А. И. Демидов. Взаимодействие металлов с расплавленными солями 1. Введение 2. Фазовые диаграммы систем металл — соль 3. Термодинамические свойства систем металл — соль 4. Влияние разбавления металлической и солевой фаз на растворимость металлов в расплавленных солях 5. Хронопотенциометрические исследования систем металл — соль 6. Взаимодействие натрия и калия с гидроксидными и гидроксидно- хлоридными расплавами 	193 196 200 202 207 220 236 239 242 242 244 249 253 260 262
 6. Магнитная восприимчивость растворов металлов в их расплавленных галогенидах Литература 7. В. Волков. Электронная спектроскопия расплавленных солей. Координационные соединения ионов d⁶—d⁹ переходных металлов 1. Конфигурация d⁶ (Fe^{II}, Co^{III}, Rh^{III}, Ru^{II}, Ir^{III}) 2. Электронная конфигурация d⁷ (Co^{II}) 3. Конфигурация d⁸ (Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}) 4. Конфигурация d⁹ (Cu^{II}) 7. Морачевский, А. И. Демидов. Взаимодействие металлов с расплавленными солями 1. Введение 2. Фазовые диаграммы систем металл—соль 4. Влияние разбавления металлической и солевой фаз на растворимость металлов в расплавленных солях 5. Хронопотенциометрические исследования систем металл—соль 6. Взаимодействие натрия и калия с гидроксидными и гидроксидно- хлоридными расплавами 	193 196 200 202 207 220 236 239 242 242 244 249 253 260 265

Редактор Н. Я. Мирошина

Технический редактор А. М. Мартынова

Сдано в набор 29/V-1975 г. Подписано в печать 27/XI-1975 г. Т-19843 Формат 60×90¹/16 Физ. п. л. 17,0 Уч.-изд. л. 14,17 Тираж 1000 экз. Цена 1 р. 66 к. Заказ 4914

Производственно-издательский комбинат ВИНИТИ, Люберцы, Октябрьский пр., 403