

В.Л. Чергинец, В.А. Науменко, Т.П. Реброва

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ МАРГАНЦА(II) И НИКЕЛЯ(II) В РАСПЛАВЕ ЭКВИМОЛЯРНОЙ СМЕСИ KBr–NaBr ПРИ 973 К

Институт сцинтилляционных материалов Национальной академии наук Украины, г. Харьков

Методом потенциометрического титрования с использованием мембранного кислородного электрода Pt(O₂)|ZrO₂(Y₂O₃) определены произведения растворимости (K_{s,MeO}) оксидов марганца(II) и никеля(II) в расплаве KBr–NaBr (0,5:0,5) при 973 К – 1,40·10⁻⁸ и 1,65·10⁻¹⁰ моль²·кг⁻², соответственно. Установлено, что растворимость изученных оксидов (в молярных долях) в расплаве KBr–NaBr при 973 К несколько меньше чем в расплаве KCl–NaCl и снижается с уменьшением радиуса катиона, составляющего оксид.

Введение

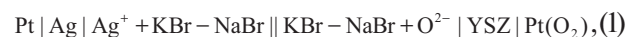
Расплавы на основе бромидов щелочных металлов используются в науке и технике, главным образом, в качестве сред для выращивания оптических монокристаллов, основанная масса которых используется для изготовления окон, прозрачных в ИК-диапазоне [1]. Смешанные расплавы на основе бромидов щелочных и редкоземельных металлов служат средой для выращивания перспективных сцинтилляторов, значительно превосходящих по эффективности традиционные сцинтилляционные материалы [2]. Качество этих материалов существенно зависит от примесного состава сырья. К наиболее нежелательным относятся примеси тяжелых металлов и кислородсодержащие примеси, наличие которых отрицательно сказывается на качестве продукта. К тому же эти примеси могут взаимодействовать между собой в расплаве, образуя взвесь оксидов тяжелых металлов, что приводит к появлению включений в выращенных монокристаллах. Для оценки возможности протекания подобных процессов необходима информация о растворимости соответствующих оксидов в ростовом расплаве. В этом отношении бромидные расплавы практически не изучались, за исключением работы [3], данных по растворимости оксидов в этих расплавах в литературе нет.

Цель данной работы – исследование растворимости оксидов марганца(II) и никеля(II) в расплаве эквимольной смеси KBr–NaBr при 973 К. Эти данные, помимо очевидного прикладного имеют и теоретическое значение, поскольку неисследованный в настоящее время расплав KBr–NaBr может быть выбран в качестве стандартного, подобно тому, как его хлоридный аналог KCl–NaCl является общепринятым стандартом для хлоридных расплавов. Также представляет интерес и изучение влияния

анионного состава расплава-растворителя на растворимость оксидов (данные по растворимости MnO и NiO в расплаве KCl–NaCl приведены в работе [4]).

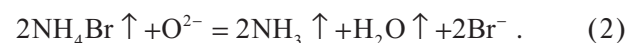
Экспериментальная часть

Исследования проводили потенциометрическим методом при температуре 973 К в электрохимической ячейке, принципиальная конструкция которой описана в [5], а схема может быть представлена следующим образом:



где YSZ – твердоэлектролитная мембрана с проводимостью по оксид-ионам состава 0,9ZrO₂+0,1Y₂O₃. В качестве электрода сравнения использовался серебряный электрод. Он представляет собой серебряную проволоку с платиновым токоотводом, погруженную в расплав эквимольной смеси KBr–NaBr с добавкой, 0,1 моль·кг⁻¹ AgBr. Электрод сравнения помещен в чехол из спеченного оксида алюминия, пористые стенки которого, пропитываемые расплавом в ходе исследования, служат солевым мостом.

Шихту расплава-растворителя готовили из бромидов калия и натрия «х.ч.», взятых в массовом соотношении 0,54:0,46. Алундовый стакан-контейнер с шихтой (50 г) помещали в электрохимическую ячейку, которую нагревали до температуры эксперимента. Непосредственно перед проведением эксперимента к расплаву добавляли бромид аммония, для удаления кислородсодержащих примесей по реакции:



После этого производили градуировку электрохимической цепи (1) добавками твердого

плавленого КОН, который в расплавах количественно диссоциирует с образованием оксид-ионов по уравнению:



После каждой добавки измеряли значение ЭДС (E), которое считали равновесным, если его колебания в течение 10 мин не превышали 0,001 В и при этом направленное смещение ЭДС (дрейф) отсутствовало. На основании полученных данных строили градуировочную зависимость E–pO, где pO – показатель равновесной моляльности оксид-ионов ($p\text{O} = -\lg m_{\text{O}^{2-}}$).

Для титрования в расплав вводили навеску безводного хлорида соответствующего металла (~0,04 моль·кг⁻¹) и измеряли равновесную ЭДС цепи (1). Затем производили ряд последовательных добавок титранта (КОН), каждый раз измеряя равновесную ЭДС цепи (1). Для достижения равновесия обычно требовалось 20–30 мин в области избытка катиона и около часа в области избытка титранта. На основании полученных значений ЭДС строили потенциометрические кривые и производили расчет параметров соответствующих равновесий (расчетные значения произведений растворимости и констант диссоциации оксидов MeO обозначены далее, как $K'_{s, \text{MeO}}$ и K'_{MeO} , соответственно).

Методика обработки результатов эксперимента подробно описана в [6]. Для установления стехиометрии взаимодействий в расплаве использовали лигандное число \bar{n} – количество связанного титранта в расчете на 1 моль титруемого вещества:

$$\bar{n} = (m_{\text{O}^{2-}}^0 - m_{\text{O}^{2-}}) / m_{\text{Me}^{2+}}^0 \quad (4)$$

где $m_{\text{O}^{2-}}^0$ и $m_{\text{Me}^{2+}}^0$ – начальная моляльность титранта и катиона, соответственно. Доверительные интервалы указаны при P=0,95.

Результаты и их обсуждение

Градуировочная зависимость E–pO в расплаве KBr–NaBr состоит из двух секций с угловыми коэффициентами 1,15 RT/F при высоких pO (рис. 1, зависимость 1) и 2,3 RT/F при низких (рис. 1, зависимость 2), излом зависимости наблюдается при pO=3,2.

В работе [7] такое поведение мембранного кислорода было объяснено пероксидной функцией газовых кислородных электродов. При низких концентрациях оксид-ионов на электроде протекает двухэлектронный процесс:



которому соответствует участок 1 на рис. 1.

При высоких концентрациях оксид-ионов на границе раздела «платина|кислород|расплав»

образуются устойчивые пероксид-ионы, и на электроде протекает другой потенциалопределяющий процесс с переносом 1 электрона:



которому соответствует участок 2 на рис. 1.

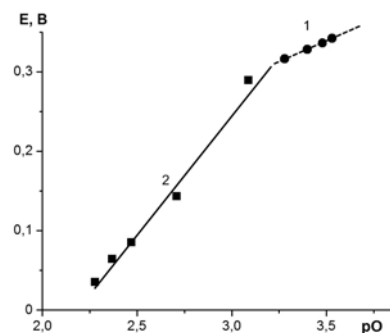


Рис. 1. Зависимость ЭДС цепи (1) от pO в расплаве KBr–NaBr при 973 К

Полученные зависимости, аппроксимируемые следующими уравнениями:

$$E = -0,521(\pm 0,050) + 0,246(\pm 0,20)' dpO, \quad pO < 3,2, \quad (7)$$

$$E = -0,044(\pm 0,020) + 0,097(\pm 0,005)' dpO, \quad pO > 3,2. \quad (8)$$

были использованы для расчета равновесной концентрации оксид-ионов в процессе титрования.

Обе кривые титрования катионов добавками донора оксид-ионов (рис. 2) имеют скачок pO в точке эквивалентности, соответствующей соотношению «катион:титрант»=1:1, что свидетельствует о протекании процесса:



где Me – Ni или Mn.

Кривая титрования катионов Ni²⁺ (рис. 2, кривая 1) типична для практически нерастворимого в расплаве оксида, поскольку на ней отсутствует начальный участок с резким снижением pO [4,6]. Это означает, что осаждение оксида из расплава происходит уже при первой добавке титранта и все экспериментальные результаты относятся к насыщенному раствору NiO. Пример обработки данных приведен в табл. 1. Факт насыщения раствора при всех добавках титранта подтверждается существенным дрейфом (более 1 pK) расчетного значения константы диссоциации, сделанного в предположении о гомогенности исследуемого раствора. Обработка результатов дает значение показателя произведения растворимости $pK_{s, \text{NiO}} = 9,72 \pm 0,04$, что соответствует $K_{s, \text{NiO}} = 1,89 \cdot 10^{-10}$.

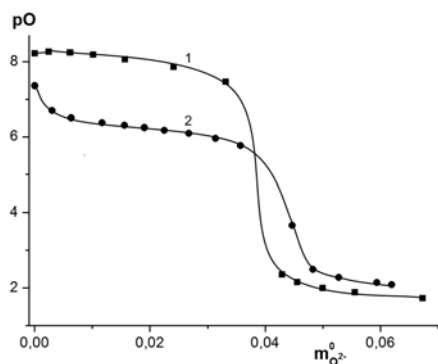


Рис. 2. Зависимости pO от концентрации титранта (2 KOH) при титровании катионов Ni²⁺ (1) и Mn²⁺ (2) в расплаве KBr–NaBr при 973 К

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные данные, полученные при титровании катионов Ni²⁺ (0,038 моль·кг⁻¹) добавками O²⁻ (2KOH) в расплаве KBr–NaBr при 973 К

m _{O²⁻} ⁰	pO	\bar{n}	pK' _{s,NiO}	pK' _{NiO}
0,0024	8,26	0,06	9,71*	7,10
0,0062	8,24	0,16	9,73*	7,52
0,0102	8,19	0,27	9,74*	7,75
0,0157	8,06	0,41	9,71*	7,91
0,0241	7,86	0,63	9,71*	8,09
0,0332	7,46	0,87	9,78*	8,30
0,0429	2,35	1,01	–	–

Примечание: * – данные, использованные для оценки pK_{s,NiO}

В отличие от результатов, полученных для Ni²⁺, кривая титрования катионов Mn²⁺ добавками донора O²⁻ содержит начальный участок, на котором происходит снижение pO примерно на 0,3. Это и есть область ненасыщенного раствора, по данным ЭДС из этого участка кривой рассчитано значение константы диссоциации MnO: pK_{MnO}=5,65±0,3, K_{MnO}=2,25·10⁻⁶ (табл. 2). Точки на пологом участке кривой титрования относятся к области насыщенного раствора, эти данные позволяют произвести оценку значения произведения растворимости MnO в исследуемом расплаве, как pK'_{s,MnO}=7,85±0,03, K_{s,MnO}=1,40·10⁻⁸. Насыщенность раствора относительно MnO в этой области подтверждается дрейфом расчетного значения pK'_{MnO}. В точке эквивалентности значение достигает 1, что подтверждает стехиометрию взаимодействия 1:1 для обоих исследованных катионов. В дальнейшем значимо не изменяется, т.е. образовавшийся оксид не присоединяет оксид-ионы. Зная значения произведения растворимости и константы диссоциации оксида в расплаве, можно рассчитать и концентрацию недиссоциированного

оксида марганца в насыщенном растворе s_{MnO}:

$$s_{MnO} = K_{s,MnO} / K_{MnO} = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}, \quad (10)$$

что примерно соответствует добавке титранта, отвечающей выходу потенциометрической кривой на плато, т.е., насыщению. Степень диссоциации этого оксида в насыщенном растворе α равна:

$$\alpha = K_{MnO}^{1/2} / (K_{MnO}^{1/2} + s_{MnO}) \approx 0,02. \quad (11)$$

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные данные, полученные при титровании катионов Mn²⁺ (0,044 моль·кг⁻¹) добавками O²⁻ (2 KOH) в расплаве KBr–NaBr при 973 К

m _{O²⁻} ⁰	pO	\bar{n}	pK' _{s,MnO}	pK' _{MnO}
0,0031	6,70	0,07	8,08	5,57**
0,0063	6,50	0,14	7,92	5,73**
0,0117	6,38	0,27	7,87*	5,94
0,0156	6,31	0,36	7,85*	6,05
0,0190	6,24	0,43	7,85*	6,13
0,0225	6,17	0,51	7,84*	6,19
0,0268	6,09	0,61	7,85*	6,28
0,0314	5,95	0,71	7,85*	6,35
0,0357	5,77	0,81	7,85*	6,40
0,0447	3,66	1,01	–	–
0,0483	2,49	1,02	–	–

Примечание: * – данные, использованные для оценки pK_{s,MnO}; ** – данные, использованные для оценки pK_{MnO}

Проведенные исследования подтверждают закономерность, установленную ранее для хлоридных расплавов [4]: с уменьшением радиуса катиона (r_{Mn²⁺}=0,091 нм, r_{Ni²⁺}=0,074 нм [8]) растворимость соответствующего оксида в бромидном расплаве снижается.

Что касается влияния анионного состава расплава-растворителя на растворимость оксидов, то для его оценки следует проводить сопоставление значений произведений растворимости, рассчитанных в молярных долях, что практически соответствует растворимости малорастворимых веществ в 1 моль расплава. Рассчитанные значения показателей произведений растворимости для NiO равны 11,38 и 11,55 в расплавах KCl–NaCl и KBr–NaBr соответственно, аналогичные значения для MnO равны 9,13 и 9,68. Таким образом, можно сделать вывод о небольшом уменьшении растворимости при переходе от хлоридного расплава к бромидному: растворимость NiO уменьшается в 1,2 раза, а MnO – в 1,9 раза. Наблюдаемое явление мож-

но объяснить, используя принцип ЖМКО Пирсона [9]. Процесс растворения оксида металла в расплаве сводится к образованию комплексов MeX_4^{2-} (XCl, Br), в результате этого равновесие процесса (9) смещается влево, что ведет к увеличению растворимости оксида в расплаве. Поскольку катионы Ni^{2+} и Mn^{2+} являются жесткими кислотами, а хлорид-ион — жестким основанием то прочность образующихся хлоридных комплексов будет больше, чем у бромидных, т.к. ион Br^- является не жестким, а промежуточным основанием Пирсона. Это и ведет к снижению растворимости оксидов металлов в бромидном расплаве по сравнению с хлоридным.

Выводы

Методом потенциометрического титрования определены произведения растворимости ($K_{s,MeO}$) оксидов марганца(II) и никеля(II) в расплаве KBr–NaBr при 973 К — $1,40 \cdot 10^{-8}$ и $1,65 \cdot 10^{-10}$ моль²·кг⁻², соответственно, константа диссоциации MnO — $2,25 \cdot 10^{-6}$, концентрация недиссоциированного оксида в насыщенном растворе — $6,2 \cdot 10^{-3}$ моль·кг⁻¹ и степень диссоциации в насыщенном растворе — 0,02.

Растворимость оксидов убывает с уменьшением радиуса соответствующего катиона. Замена аниона в расплаве-растворителе $Cl^- \rightarrow Br^-$ приводит к уменьшению растворимости оксидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://www.crystran.co.uk/optical-materials/potassium-bromide-kbr>.
2. Scintillation properties of $K_2LaX_5:Ce^{3+}$ (X=Cl, Br, I) / Van Loef E.V.D., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Kramer K.W., Gudel H.U. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.— 2005. — Vol.537. — № 1-2. — P.232-236.
3. Cherginets V.L., Khailova E.G., Demirskaya O.V. On the solubilities of metal oxides in ionic melt 2 CsBr·KBr at 700°C // Electrochim. Acta. — 1996. — Vol.41. — № 3. — P.463-467.
4. Чергинец В.Л., Баник В.В. Кислотные свойства катионов и растворимость оксидов в расплаве эвтектики KCl–NaCl при 973 К // Расплавы. — 1991. — № 1. — С.66-69.
5. А.с. 308772 СССР, МКИ В 01 С 01 К 1/00. Электролитическая ячейка / Ю.Ф. Рыбкин, А.С. Середенко (СССР). — № 1380226/23-26, Заявл. 25.11.1969, Опубл. 9.07.1971, Бюл.22. « 3 с.
6. Boyarchuk T.P., Khailova E.G., Cherginets V.L. Potentiometric measurements in molten chlorides. The oxide solubility in molten CsCl–KCl–NaCl at 600°C // Electrochim. Acta. — 1993. — Vol.38. — № 10. — P.1481-1485.

7. Cherginets V.L. Oxide ion electrodes and oxide ion donors in molten salts. A consideration of potentiometric studies // Electrochim. Acta. — 1997. — Vol.42. — № 10. — P.1507-1514.

8. Свойства неорганических соединений. Справочник / А.И. Ефимов, Л.П. Белоруква, И.В. Василькова, В.П. Чечев. — Л.: Химия, 1983. — 392 с.

9. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases // J. Amer. Chem. Soc. — 1963. — Vol.85. — № 22. — P.3533-3539.

Поступила в редакцию 25.07.2013

SOLUBILITIES OF MANGANESE (II) AND NICKEL (II) OXIDES IN MOLTEN EQUIMOLAR MIXTURE KBr–NaBr AT 973 K

V.L. Cherginets, V.A. Naumenko, T.P. Rebrova

Institute for Scintillation Materials of National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, Ukraine

Investigations on metal oxide solubilities in molten salts are of great importance for the growth of optical single crystals from melt. Cation admixtures react with oxide ones in the melt forming suspensions which worsen the quality of the said crystals. For bromide melts the data on the oxide solubilities are practically absent. To obtain the solubility products of the oxides solutions of the corresponding chlorides $MnCl_2$ and $NiCl_2$ with molalities near $0.04 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, the KBr–NaBr melts were titrated with KOH as oxide ion donor and the result treatment was performed on the basis of equilibrium concentration of O^{2-} . The latter was determined by a potentiometric method with the use of $Pt(O_2)|ZrO_2(Y_2O_3)$ membrane oxygen electrode. The solubility products of MnO and NiO at 973 K are $1.40 \cdot 10^{-8}$ and $1.65 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2\cdot\text{kg}^{-2}$, respectively. For MnO dissociation constant ($2.25 \cdot 10^{-6}$) and degree of dissociation in the saturated (0.02) are found. The oxide solubilities in the bromide melt are lower than those in the molten KCl–NaCl equimolar mixture at the same temperature.

Keywords: melts; bromides; titration; oxides; solubility.

REFERENCES

1. Potassium bromide KBr, Optics, IR, UV, Infrared, Ultraviolet — Database of Optical Materials. Available at: <http://www.crystran.co.uk/optical-materials/potassium-bromide-kbr>.
2. Van Loef E.V.D., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Kramer K.W., Gudel H.U. Scintillation properties of $K_2LaX_5:Ce^{3+}$ (X=Cl, Br, I). Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, 2005, vol. 537, no. 1-2, pp. 232-236.
3. Cherginets V.L., Khailova E.G., Demirskaya O.V. On the solubilities of metal oxides in ionic melt 2CsBr·KBr at 700°C. Electrochim. Acta, 1996, vol. 41, no. 3, pp. 463-467.
4. Cherginets V.L., Banink V.V. Acidic properties of cations and oxide solubilities in molten KCl–NaCl eutectic at 973 K. Rasplavy, 1991, no. 1, pp. 66-69. (in Russian).
5. Rybkin Yu.F., Seredenko A.S. Elektroliticheskaya yacheyka [Electrolytic cell]. Patent USSR, no. 308772, 1971.
6. Boyarchuk T.P., Khailova E.G., Cherginets V.L. Potentiometric measurements in molten chlorides. The oxide solubility in molten CsCl–KCl–NaCl at 600 °C. Electrochim. Acta, 1993, vol. 38, no. 10, pp. 1481-1485.
7. Cherginets V.L. Oxide ion electrodes and oxide ion donors in molten salts. A consideration of potentiometric studies. Electrochim. Acta, 1997, vol. 42, no. 10, pp. 1507-1514.
8. Efimov A.I., Belorukova L.P., Basilkova I.V., Chechev V.P., Svoistva neorganicheskikh soedinenii. Spravochnik [Properties of inorganic compounds. Handbook]. Khimiya, Leningrad, 1983. (in Russian).
9. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases. J. Amer. Chem. Soc., 1963, vol. 85, no. 22, pp. 3533-3539.