

sition of the nucleus leads to the multilayer crystal formation packets. Binary deposits consist of V_2O_5 , Co_2O_3 oxide phases and CoV_2O_5 chemical composite.

1. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Баскевич и др. // Журн. прикл. химии. -2001. -74, № 9. -С. 1433—1437.

2. Andrukaitis E., Jacobs P.W., Lorimer J. W. // Solid State Ionics. -1990. -37, № 2. -P. 157—159.

3. Potiron E., Le Gal la Sale A., Verbaere A. et al. // Electrochim. Acta. -1999. -45. -P. 197—214.

4. Данилов А.И., Полукаров Ю.М. // Успехи химии. -1987. -VLI, № 7. -С. 1082—1102.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступила 19.04.2010

УДК 544.351.3-143: 544.6.076.327

В.Л. Чергинец, Т.П. Реброва, Ю.Н. Дацько, К.Н. Беликов, Е.Ю. Брылева

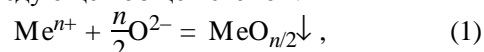
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОКСИДОВ НИКЕЛЯ И ЦИНКА В РАСПЛАВЕ CsI ПРИ 700 °С

Потенциометрическим методом (осадительное титрование) с использованием мембранного кислородного электрода определены произведения растворимости ZnO и NiO в расплаве CsI при 700 °С. Установлено, что значения произведений растворимости оксидов в иодидном расплаве $pL_{ZnO} = 10.0 \pm 0.5$ и $pL_{NiO} = 11.2 \pm 0.2$ (в моляльной шкале) существенно ниже, чем в хлоридных, и приблизительно равны растворимости в бромидных расплавах. Полученный результат объяснен в рамках концепции ЖМКО ослаблением степени взаимодействия оксидов как аддуктов жесткая кислота—жесткое основание с ионом I^- (мягкая кислота) по сравнению с хлорид-ионом (жесткое основание). Найдена корреляция растворимости оксидов в изученном расплаве с величиной поляризующего действия катиона по Гольдшмидту. Она практически линейна и может быть использована для расчета растворимости оксида на основании заряда и радиуса составляющего его катиона.

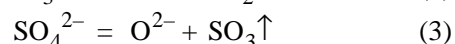
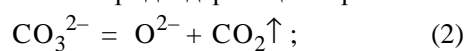
ВВЕДЕНИЕ. Иодид цезия находит широкое применение в сцинтилляционной технике для получения сцинтилляционных монокристаллов с широким спектром эксплуатационных параметров (световых выход, быстродействие, максимум спектра люминесценции), которые можно варьировать, вводя в ростовой расплав различные легирующие добавки (Na^+ , Tl^+) [1]. В то же время качество монокристаллов CsI существенно зависит от наличия в них кислородсодержащих примесей, которые приводят к снижению радиационной прочности, окрашиванию кристаллов и увеличению послесвечения [2]. Поэтому разработка способов очистки расплавов от кислородсодержащих примесей является важной практической задачей для этого и подобных ему материалов.

Один из наиболее перспективных и технологически несложных способов очистки расплавов с помощью катионных кислот состоит в добавлении к расплаву галогенида металла, образующего практически нерастворимый в данной среде оксид. Реакция взаимодействия может быть пред-

ставлена следующей общей схемой:



где Me — обозначение металла. Связывание оксид-ионов сдвигает вправо равновесия диссоциации анионных кислородсодержащих примесей:



с удалением газообразных продуктов в газовую фазу. Поскольку оксид-ионы также удаляются из расплава по реакции (1), такая обработка ведет к практически полной очистке расплава от кислородсодержащих соединений.

Степень очистки расплавов от примесей по этому способу зависит от величины произведения растворимости оксида, образующегося вследствие реакции (1), — L_{MeO} . в случае катионов Me^{2+} она выражается следующим уравнением:

$$L_{MeO} = m_{Me^{2+}} \cdot m_{O^{2-}}$$

($m_{Me^{2+}}$ и $m_{O^{2-}}$ — моляльности Me^{2+} и O^{2-} соответ-

© В.Л. Чергинец, Т.П. Реброва, Ю.Н. Дацько, К.Н. Беликов, Е.Ю. Брылева, 2010

ственно). Чем меньше значение L_{MeO} , тем более полной будет степень осаждения оксида и степень разрушения примесей по реакциям (2), (3).

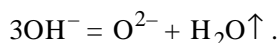
Ранее [3] в расплаве CsI были определены произведения растворимости BaO ($pL_{BaO}=3.80$), SrO ($pL_{SrO}=5.10$), CaO ($pL_{CaO}=6.32$), CdO ($pL_{CdO}=6.82$), PbO ($pL_{PbO}=6.52$). Мерой эффективности очистки для соответствующего катиона является растворимость оксида, которая достигается при добавлении в расплав количества катионной кислоты, эквивалентного общей концентрации кислородсодержащих примесей, она оценивается по формуле:

$$s_{MeO} \approx m_{Me^{2+}} = m_{O^{2-}} = \sqrt{L_{MeO}} \quad (4)$$

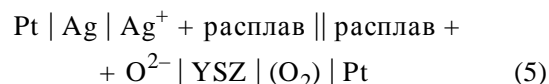
Для оксидов CaO и CdO, обладающих наименьшими значениями произведения растворимости из изученных в работе [3], величины s_{MeO} приблизительно равны $5 \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹. Это отвечает содержанию примесей в расплаве на уровне $2 \cdot 10^{-2}$ % мас. Столь высокая концентрация кислородсодержащих и катионных примесей недопустима в расплавах, используемых в качестве ростовых сред для оптических монокристаллов.

В то же время известно, что растворимость оксидов в расплавах снижается с уменьшением радиуса катиона, входящего в состав оксида [4], что делает целесообразным поиск подходящих кислотосаждителей для оксид-ионов среди металлов, катионы которых обладают меньшими радиусами, чем изученные в работе [3] ($r_{Me^{2+}} < 0.1$ нм).

Целью данной работы было определение растворимости ZnO и NiO ($r_{Zn^{2+}} = 0.083$ нм, $r_{Me^{2+}} = 0.074$ нм по данным [5]) в расплаве CsI при 700 °С. Исследование проводили методом потенциометрического титрования растворов хлоридов ZnCl₂ и NiCl₂ добавками сильного основания NaOH с потенциометрическим контролем концентрации ионов O²⁻. В силу чрезвычайно высокой чувствительности кислых иодидных расплавов к следам O₂ и H₂O аргон высокой чистоты, используемый для создания инертной атмосферы над расплавом, дополнительно очищали пропусканием через колонку с P₂O₅ и трубку с губчатым титаном, нагретую до 850 °С. Это позволило снизить концентрацию кислорода в аргоне ниже 10—5 % об. Гидроксид-ион, является сильным основанием и в отсутствие водяного пара в атмосфере над расплавом полностью диссоциирует по уравнению:



Для определения равновесной моляльности O²⁻ в расплаве при проведении титрования использовалась потенциометрическая цепь с мембранным электродом, обратимым к оксид-ионам:



(YSZ — твердый электролит состава 0.9ZrO₂:0.1Y₂O₃). Предварительно цепь (5) была отградуирована по известным добавкам NaOH, полученная зависимость ЭДС цепи от pO ($pO = -\lg m_{O^{2-}}$) была использована для оценки равновесных моляльностей O²⁻ в процессе потенциометрического титрования катионов добавками NaOH.

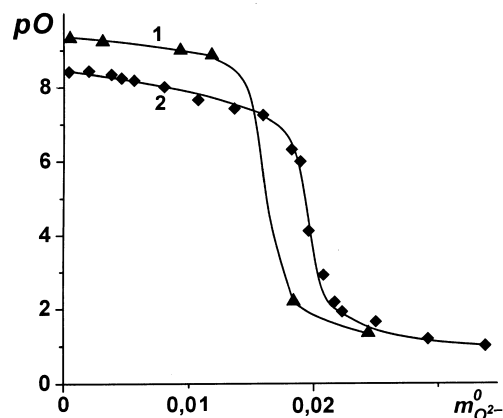


Рис. 1. Зависимость pO от моляльности титранта (O²⁻) при титровании растворов: 1 — NiCl₂ ($m_{Ni^{2+}}^0 = 0.017$ моль·кг⁻¹); 2 — ZnCl₂ ($m_{Zn^{2+}}^0 = 0.020$ моль·кг⁻¹) в расплаве CsI при 700 °С.

Для потенциометрического титрования в расплав вводили навеску ZnCl₂ (NiCl₂), примерно соответствующую моляльности 0.02 моль·кг⁻¹ расплава, и измеряли равновесную ЭДС цепи (5) (ЭДС считали равновесной, если три последовательных измерения, проведенные через 5 мин, давали погрешность ± 0.001 В и при этом дрейф ЭДС отсутствовал). Затем производили ряд последовательных добавок титранта, каждый раз измеряя равновесную ЭДС цепи (5). 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 (рис. 1) и производили расчет параметров соответствующих равновесий. Методика обработки результатов эксперимента подробно описана в работе [6].

На кривых потенциометрического титрова-

ния катионов Zn^{2+} и Ni^{2+} добавками донора оксид-ионов наблюдается резкий скачок ЭДС при соотношении молярностей реагирующих веществ $m_{Me^{2+}} : m_{O^{2-}} = 1$. По виду потенциометрических кривых (отсутствие резкого скачка pO при небольших начальных добавках титранта вследствие образования ненасыщенного раствора) оба образующихся оксида (ZnO и NiO) могут быть отнесены к практически нерастворимым в расплаве CsI [7]. Это подтверждается и расчетными значениями произведений растворимости изученных оксидов в расплаве CsI при $700\text{ }^\circ\text{C}$ как $pL_{ZnO} = 10.0 \pm 0.5$ и $pL_{NiO} = 11.2 \pm 0.2$ ($P=0.95$, молярности). Полученные величины показывают, что растворимость оксидов цинка и никеля, оцененная на основании значений pL_{MeO} по уравнению (4), равна 10^{-5} и $2.5 \cdot 10^{-6}$ моль·кг $^{-1}$ соответственно, что в 50 раз ниже, чем у рассмотренных в работе [3] оксидов.

Параллельно с указанными экспериментами было проведено исследование растворимости оксидов цинка и никеля в расплаве CsI при $700\text{ }^\circ\text{C}$ методом изотермического насыщения с последующим определением концентрации цинка и никеля методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Полученные результаты позволяют оценить концентрацию металлов в расплаве около $1 \cdot 10^{-4}$ % мас., что соответствует $1.2 \cdot 10^{-5}$ моль·кг $^{-1}$ и величине произведений растворимости менее $1.4 \cdot 10^{-10}$ ($pL_{MeO} > 9.76$). Можно констатировать, что результаты аналитических определений дают практически такие же результаты, как и метод потенциометрического титрования. Несколько большие значения объясняются как погрешностью аналитического метода, так и тем фактом, что в раствор переходит небольшая часть исследуемого оксида в недиссоциированной форме.

Низкая растворимость изученных оксидов дает возможность достигнуть практически полного удаления кислородсодержащих примесей, добавляя в расплав количество катионной кислоты, эквивалентное суммарному содержанию O^{2-} . В этом случае загрязнение расплава растворенным оксидом будет минимальным.

Следует отметить, что растворимости оксидов цинка и никеля в изученном иодидном расплаве значительно меньше, чем в хлоридных расплавах ($KCl-NaCl$, $CsCl-KCl-NaCl$) и практически равны растворимости ZnO и NiO в бромидных ($CsBr-KBr$). Соответствующие значения pL_{ZnO} и pL_{NiO} в шкале молярных долей равны: для хло-

ридных расплавов — 9.28 и 11.38, для бромидных — 11.03 и 12.71 и для расплава CsI — 11.2 и 12.4. Наблюдаемый факт можно объяснить в рамках концепции жестких и мягких кислот и оснований Пирсона [8], в соответствии с которой наиболее устойчивыми продуктами взаимодействия кислот и оснований Льюиса являются комплексы жесткая кислота—жесткое основание или мягкая кислота—мягкое основание. Оксиды изученных металлов образованы жесткой кислотой и жестким основанием, поэтому их разрушение (и, следовательно, растворение) вследствие взаимодействия с галогенид-ионами более предпочтительно в случае иона Cl^- (жесткое основание), чем для ионов Br^- (промежуточное основание) или I^- (мягкое основание).

Как и в других расплавах галогенидов щелочных металлов, растворимость изученных оксидов в расплаве CsI снижается с уменьшением радиуса катиона металла, входящего в состав оксида, то есть с усилением его кислотных свойств. Кроме того, полученные значения дают возможность построить корреляционную зависимость растворимости оксидов от поляризующего действия катионов по Гольдшмидту в область малых значений радиусов катионов. Эта зависимость при-

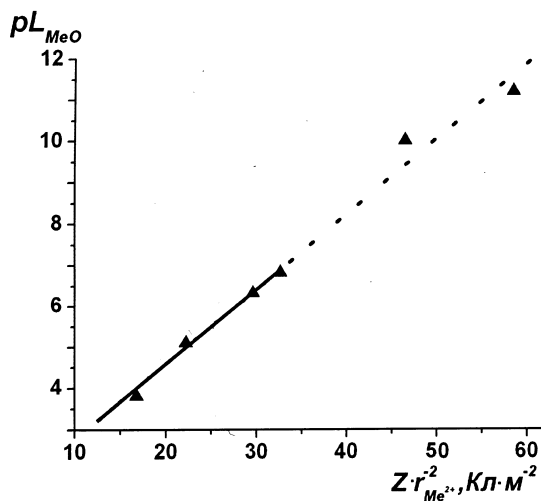


Рис. 2. Зависимость произведений растворимости оксидов MeO (pL_{MeO}) от поляризующего действия соответствующих катионов по Гольдшмидту ($Z \cdot r_{Me^{2+}}^{-2}$).

ведена на рис.2. На ней сплошной линией обозначена корреляция, полученная ранее в работе [4], прерывистой — корреляция с учетом данных, полученных в этой работе. Статистическая обработка зависимости дает возможность аппроксимировать ее следующим уравнением:

$$pL_{\text{MeO}} = 0.94(\pm 0.40) + 0.182(\pm 0.01) \cdot Z \cdot r_{\text{Me}}^{-2}, \quad (6)$$

которое может быть использовано для оценки растворимости других оксидов, исходя из заряда катиона и его радиуса.

РЕЗЮМЕ. Потенциометричним методом з використанням мембранного кисневого електрода визначено добутки розчинності ZnO і NiO у розплаві CsI при 700 °С. Встановлено, що значення добуток розчинності оксидів у йодидному розплаві ($pL_{\text{ZnO}} = 10.0 \pm 0.5$ і $pL_{\text{NiO}} = 11.2 \pm 0.2$, моляльна шкала) є істотно нижчими, ніж у хлоридних, але приблизно такими ж, як і у бромідних. Одержаний результат пояснений в рамках концепції ЖМКО послабленням міри взаємодії оксидів як комплексів жорстка кислота—жорстка основа з іоном I⁻ (м'яка кислота) у порівнянні з хлорид-іоном (жорстка основа). Знайдено кореляцію розчинності оксидів у дослідженому розплаві з величиною поляризуючої дії катіону за Гольдшмідтом. Вона є практично лінійною і може бути використана для розрахунків розчинності оксиду на основі заряду і радіусу катіону, що входить до його складу.

SUMMARY. Solubility products of ZnO and NiO were determined by potentiometric method in molten CsI at 700 °C using Pt(O₂)|YSZ oxygen electrode as an indicator one. The solubility products ($pL_{\text{ZnO}}=10.0 \pm 0.5$ and $pL_{\text{NiO}}=11.2 \pm 0.2$, molality scale) are appreciably lower

that in molten chlorides and practically the same as compared with molten alkali metal bromides. This fact is explained in frames Pearson's HSAB concept by weakening degree of interactions of ZnO and NiO (adducts hard acid—hard base) with iodide ion (soft base) as compared with Cl⁻ (hard base). The correlation between the oxide solubility and polarizing action of cation is found. It is practically linear and allows to predict solubilities of oxides on the basis of charge and radius of cation entering in the oxide composition.

1. *Globus M., Grinyov B., Kim J.K.* Inorganic Scintillators for Modern and Traditional Applications. -Khar'kov: Institute for Single Crystals, 2005.
2. *Zaslavsky B.G.* // J. Cryst. Growth. -2000. -**218**, №2-4. -P. 277—281.
3. *Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г., Демурская О.В.* // Журн. физ. химии. -1996. -**71**, № 2. -С. 371—373.
4. *Cherginets V.L., Khailova E.G.* // Electrochim. Acta. -1994. -**39**, № 6. -P. 823—829.
5. *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.* Свойства неорганических соединений. -Л.: Химия, 1983.
6. *Boyarchuk T.P., Khailova E.G., Cherginets V.L.* // Electrochim. Acta. -1993. -**38**, № 10. -P. 1481—1485.
7. *Cherginets V.L.* // J. Electroanal. Chem. -2000. -**493**, № 1-2. -P. 144—147.
8. *Pearson R.* // J. Amer. Chem. Soc. -1963. -**85**. -P. 3533—3539.

Институт сцинтилляционных материалов
НАН Украины, Харьков
Национальный технический университет "ХПИ"
Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков

Поступила 28.12.2009

УДК 546.171.1

Л.Е. Исаева, И.Е. Лев

ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ИНТЕРВАЛА И ТЕМПЕРАТУРНОГО МАКСИМУМА ОБРАЗОВАНИЯ НИТРИДОВ МОЛИБДЕНА В СТАЛЯХ

Предложен химический метод определения количества молибдена и азота в стали, связанных в нитриды. Результаты исследования зависимости количества связанных элементов от температуры позволяют определить температурный интервал и температурный максимум образования нитридов молибдена в сталях.

ВВЕДЕНИЕ. В химическом машиностроении широко применяются хромо-никелевые стали с титаном и молибденом [1]. В последнее время по-

явились стали повышенной прочности, содержащие азот [2]. Молибден с азотом образует в сталях труднорастворимые частицы — нитриды, ко-

© Л.Е. Исаева, И.Е. Лев, 2010