

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РАСТВОРИМОСТИ СОЕДИНЕНИЙ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

© В. Ф. Зинченко, Е. В. Тимухин*

А. А. Омельчук**, 2013

*Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,
Одесса, Украина, vfzinchenko@ukr.net

**Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН
Украины, Киев, Украина, omelchuk@ionc.kar.net

Предложена концепция, связывающая основно-кислотные свойства соединений с ионным характером связей металл-неметалл (фториды, оксиды, халькогениды активных металлов) с их растворимостью в расплавах солей галогенидов щелочных металлов. В основе концепции растворимости лежит представление о направленности процессов в сторону уменьшения различия (нивелирования) параметров основности (кислотности). В системах растворимое вещество – солевой расплав, не содержащих общих ионов и, следовательно, не являющихся квазибинарными, растворимость обеспечивается протеканием обменных реакций, например:



Растворимость, или концентрация растворимого вещества (CaO), в его насыщенном растворе – расплаве определяется содержанием в нем Ca^{2+} либо O^{2-} . При условии полного выравнивания основностей, то есть при $\delta O = \Delta O_2 - \Delta O_1 \leq 0$ достигается полная взаимная растворимость; при $\delta O > 0$ растворимость является ограниченной и тем меньшей, чем больше значение δO .

На этом основании проведено прогнозирования растворимости фторидов и оксидов щелочноземельных металлов (Mg-Ba) и Pb в расплаве эвимолярной смеси NaCl-KCl, исходя из рассчитанных основности соединений (табл. 1). Из данных таблицы можно заключить, что обменные реакции протекают преимущественно с компонентом NaCl, обладающим меньшей основностью по сравнению со вторым компонентом солевого расплава, KCl. Из прогнозируемых значений δO следует, что растворимость фторидов ЩЗМ должна быть значительно более высокой по сравнению с их оксидами, причем в ряду соединений металлов от Mg до Ba эта величина должна существенно возрастать (табл. 2). Этот факт подтверждается экспериментальными данными, которые, кстати, заметно различаются у различных авторов. Особняком стоят соединения свинца (PbF_2 , PbO), значения растворимости которых очень сильно различаются между собой и попадают в различные части ряда соединений ЩЗМ: так, растворимость PbO находится между соответствующими значениями для MgO и CaO , а ее значения для PbF_2 (как это можно увидеть из последующих расчетов) вообще достигают наибольшей величины.

Таблица 1

Значения параметра основности некоторых неорганических соединений

Анион \ Катион	F ⁻	Cl ⁻	O ²⁻
Na ⁺	0,814	0,455	1,331
K ⁺	1,397	0,784	2,348
Mg ²⁺	0,241	0,113	0,395
Ca ²⁺	0,550	0,259	0,854
Sr ²⁺	0,679	0,322	0,927
Ba ²⁺	0,841	0,430	1,169
Pb ²⁺	0,669	0,343	0,508

Проведен термодинамический расчет растворимости из равновесий типа (1) по известным соотношениям:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T\Delta S_T^{\circ}, \quad (2)$$

$$\Delta G_T^{\circ} = -RT \ln K_x. \quad (3)$$

Уравнения соответствующих обменных реакций и связывающие константу равновесия и значения ΔG_T° приведены в табл. 2; там же представлены рассчитанные значения растворимости (в мол.%). Наибольшее несоответствие между прогнозируемыми значениями δO и растворимости (как экспериментальными, так и расчетными) наблюдаются в случае MgF_2 и PbF_2 . Это несоответствие, видимо, обусловлено влиянием, помимо основности, фактора жесткости-мягкости на протекание обменных реакций.

Таблица 2

Результаты прогнозирования и термодинамического расчета растворимости фторидов и оксидов ЩЗМ и Pb в расплаве NaCl-KCl (0,5:0,5) при 700 °С

Растворимое вещество	δO	Уравнение реакции	ΔG_T° , кДж/моль	s , % мол.	
				расч.	экспер.
MgF ₂	0,387	MgF ₂ + 2NaCl ↔ MgCl ₂ + 2NaF	160,1	$5,4 \cdot 10^{-2}$	—
MgO	1,068	MgO + 2NaCl ↔ MgCl ₂ + Na ₂ O	360,5	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$
CaF ₂	0,460	CaF ₂ + 2NaCl ↔ CaCl ₂ + 2NaF	105,0	0,52	0,77
CaO	0,703	CaO + 2NaCl ↔ CaCl ₂ + Na ₂ O	243,2	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
SrF ₂	0,268	SrF ₂ + 2NaCl ↔ SrCl ₂ + 2NaF	64,7	2,6	2,5
SrO	0,537	SrO + 2NaCl ↔ SrCl ₂ + Na ₂ O	153,5	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
BaF ₂	-0,010	BaF ₂ + 2NaCl ↔ BaCl ₂ + 2NaF	27,1	9,5	9,1
BaO	0,187	BaO + 2NaCl ↔ BaCl ₂ + Na ₂ O	126,9	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
PbF ₂	0,257	PbF ₂ + 2NaCl ↔ PbCl ₂ + 2NaF	7,9	15,3	—
PbO	0,935	PbO + 2NaCl ↔ PbCl ₂ + Na ₂ O	266,0	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$

Наибольшая сбалансированность (жесткая кислота + жесткое основание) наблюдается в случае MgF_2 , что не способствует растворимости, а наименьшая

(мягкая кислота + жесткое основание) – в случае PbF_2 , что, напротив, способствует растворимости. Установлена роль процессов комплексообразования в хлоридном расплаве, наиболее сильно выраженного при растворении соединений магния:



способствующего повышению растворимости. Разноанионное комплексообразование по схеме:



особенно выраженное для соединений Ba и Pb, напротив, должно снижать растворимость.

Аналогичный подход к термодинамической оценки оксидов некоторых 3d-, 4d- и 4f-металлов во фторидном расплаве (эвтектика LiF-NaF) также оказался достаточно эффективным. Как следует из данных, представленных в табл. 3, рассчитанные и экспериментально определенные значения растворимостей достаточно близки друг к другу. Установлено, что повышение основности оксидов в рядах ZnO-CdO и Tm_2O_3 - La_2O_3 способствует увеличению их растворимости во фторидном расплаве. Некоторая аномалия, наблюдаемая для экспериментально определенного значения растворимости Eu_2O_3 , очевидно, обусловлена переменной валентностью Eu и протеканием окислительно-восстановительных реакций в оксидно-фторидной системе.

Таблица 3

Результаты термодинамического расчета растворимости оксидов 3d-, 4d- и 4f-металлов в расплаве эвтектики LiF-NaF (0,61:0,39) при 900 °C

Растворимое вещество	Уравнение реакции	ΔG°_T , кДж/моль	s, % мол.	
			расч.	экспер.
CoO	$\text{CoO} + 2\text{LiF} \leftrightarrow \text{CoF}_2 + \text{Li}_2\text{O}$	219,0	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
NiO	$\text{NiO} + 2\text{LiF} \leftrightarrow \text{NiF}_2 + \text{Li}_2\text{O}$	215,7	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
ZnO	$\text{ZnO} + 2\text{LiF} \leftrightarrow \text{ZnF}_2 + \text{Li}_2\text{O}$	229,9	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
CdO	$\text{CdO} + 2\text{LiF} \leftrightarrow \text{CdF}_2 + \text{Li}_2\text{O}$	205,1	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
Y_2O_3	$\text{Y}_2\text{O}_3 + 6\text{LiF} \leftrightarrow 2\text{YF}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$	331,4	$9,3 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$
La_2O_3	$\text{La}_2\text{O}_3 + 6\text{LiF} \leftrightarrow 2\text{LaF}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$	370,7	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Pr_2O_3	$\text{Pr}_2\text{O}_3 + 6\text{LiF} \leftrightarrow 2\text{PrF}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$	411,8	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Sm_2O_3	$\text{Sm}_2\text{O}_3 + 6\text{LiF} \leftrightarrow 2\text{SmF}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$	443,9	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-3}$
Eu_2O_3	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + 6\text{LiF} \leftrightarrow 2\text{EuF}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$	433,4	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
Ho_2O_3	$\text{Ho}_2\text{O}_3 + 6\text{LiF} \leftrightarrow 2\text{HoF}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$	507,1	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$
Tm_2O_3	$\text{Tm}_2\text{O}_3 + 6\text{LiF} \leftrightarrow 2\text{TmF}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$	378,2	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$

Показаны перспективы применения разработанного подхода к прогнозированию и термодинамической оценке растворимости в солевых расплавах с участием систем с выраженным комплексообразованием.