

УДК 546.48 815 87+541.48:541.49+54—143:541.124

ПРИРОДА ИОННО-СОЛЬВАТНЫХ СИСТЕМ РАСПЛАВОВ ГАЛОГЕНИД ТЯЖЕЛОГО НЕПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА — НЕПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ

С. В. Волков, В. С. Наумов, А. А. Омельчук

Исследование расплавов галогенидов щелочных металлов (ГЩМ) с нестехиометрическим содержанием щелочных металлов (ЩМ) различными методами, в том числе электронной спектроскопии поглощения и ЭПР [1], позволило выявить в них помимо ионов и электроны и охарактеризовать их как ионно-электронные жидкости [1, 2]. В то же время при растворении тяжелых непереходных металлов в расплавах своих солей, например в нестехиометрических системах Cd—CdCl₂, Bi—BiCl₃ и др., зафиксированы субкатионы [3, 4] и строение таких расплавов можно описать в рамках образования ионно-сольватной жидкости [5].

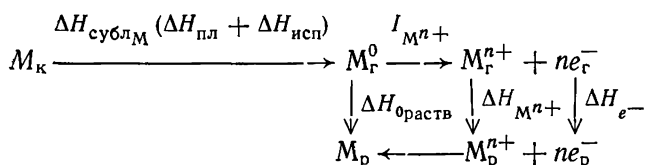
Химико-аналитические исследования [6, 7] растворимости кадмия в расплавленной смеси хлорида кадмия с хлоридами щелочных металлов и цинка указывают на взаимодействие кадмия с его катионами, то есть на образование ионно-сольватных группировок. По нашим данным на основании химического анализа солевой фазы BiCl₃, находящейся в равновесии с металлическим висмутом при 420°, на один атом висмута приходится два атома хлора и на каждый грамм-ион Bi³⁺ в среднем — 0,5 г·атома растворенного металлического висмута.

В работах [2, 5] предложен критерий образования этих двух типов расплавов с нестехиометрическим содержанием металла, заключающийся в выполнении неравенства $\Delta H_{\text{субл}M} + \Delta G_{\text{ион}M} < \Delta G_{\text{сольв}M_s^+} + \Delta G_{\text{сольв}e_s^-}$ для ионно-электронного типа жидкости и обратного неравенства для ионно-сольватного типа жидкости. Здесь $\Delta H_{\text{субл}M}$ — энтальпия сублимации растворенного металла (при сохранении атомарного строения металла $\Delta H_{\text{субл}M} = \Delta H_{\text{крист.реш}M}$); $\Delta G_{\text{ион}M}$ — свободная энергия ионизации металла; $\Delta G_{\text{сольв}M_s^+}$ — свободная энергия сольватации катиона металла в расплаве; $\Delta G_{\text{сольв}e_s^-}$ — свободная энергия сольватации электрона в расплаве.

Цель настоящей работы заключается в развитии представлений о структуре солевых расплавов с нестехиометрическим содержанием тяжелых непереходных металлов и в количественном обосновании образования в этом случае систем ионно-сольватного типа.

Расчет энергии взаимодействия $\Delta H_{\text{ораств}}$ тяжелого непереходного металла (Cd, Pb, Bi и др.) с солевой средой проведен приближенно в параметрах соответствующих энтальпий процессов, исходя из цикла Борна — Габера (рисунок):

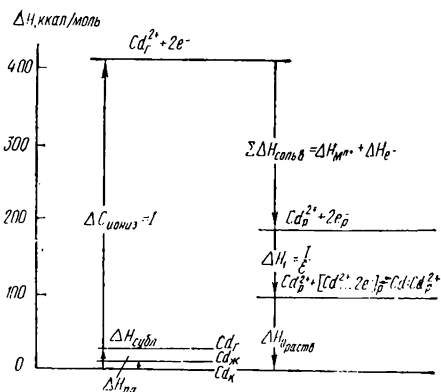
$$\Delta H_{\text{ораств}} = \Delta H_{\text{субл}M} + (I_{M^{n+}} - \Delta H_1) - \Delta H_{\text{сольв}M^{n+}} - \Delta H_{\text{сольв}e^-};$$



Здесь $\Delta H_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{исп}}$ — энтальпии плавления и испарения металла; $I_{M^{n+}}$ — потенциал (энергия) ионизации непереходного металла из газовой среды до максимальной степени окисления n^+ ; $\Delta H_{M^{n+}}$ — энтальпия сольватации катиона металла в расплаве соли; ΔH_{e^-} — гипотетическая величина энтальпии сольватации электрона катионами расплавленной соли; ΔH_1 — энергия сродства к электрону катиона непереходного металла в расплаве, равная $\Delta H_1 = \frac{I}{\epsilon}$, где $\epsilon \approx n^2$ (n — показатель преломления соли); $(I_{M^{n+}} - \Delta H_1)$ — выигрыш энергии при переходе электрона в расплав; индексы «к», «г», «р» обозначают фазовое состояние — кристалл, газ, расплав.

В приведенном уравнении, кроме энтальпий сольватации, все остальные параметры известны. Расчет энтальпий сольватации частиц в расплаве был проведен по методике, приведенной нами в [2], на основании электростатической теории Борна с использованием экспериментальных данных таблицы. Необходимый для расчета сольватации электрона параметр ϵ равен n^2 ; изменение электронных поляризу-

Схема цикла Борна—Габера для расчета энергии взаимодействия металлического кадмия с его ионами в расплаве.



емости атомов при их взаимодействии с катионами среды было учтено в изменении ионного радиуса, который рассчитывали по формуле Сандерсена [8]. Например, при взаимодействии катиона Cd^{2+} с атомом Cd^0 ионный радиус сольво-частицы ($Cd : Cd^{2+}$) рассчитывали как удвоенный радиус однозарядного катиона Cd^+ :

$$r_{Cd^+} = \sqrt{\frac{n}{4,19 \cdot \text{ЭП}_{\text{ин.г}} \cdot \text{ЭО}}}$$

где r_{Cd^+} — радиус катиона Cd^+ , определенный из ковалентного радиуса атома Cd^0 при степени ионности связи, равной 50%; n — число электронов катиона Cd^+ ; $\text{ЭП}_{\text{ин.г}}$ — электронная плотность изоэлектронного атома ближайшего инертного газа; ЭО — ионная электроотрицательность катиона металла. Выбранные значения ионных радиусов, образующихся в расплавах катионов, также как и расстояния катион — анион в расплавах, представлены в таблице.

Как оказалось, рассчитанные значения энтальпий сольватации катионов удовлетворительно согласуются с литературными данными [9] (см. таблицу).

Известно, что с уменьшением заряда катиона и увеличением его радиуса энергия сольватации частицы понижается, в связи с чем трудно ожидать в расплавах существования отдельных однозарядных катионов непереходных металлов из-за большего выигрыша энергии в случае сольватации многозарядных катионов и нескольких электронов. Данные таблицы и рисунка свидетельствуют о том, что величина $\Delta H_{\text{о.раств}}$ — положительна и выигрыш энергии от отдельной сольватации катионов и электронов в таких системах не может перекрыть затрат на сублимацию и ионизацию этих тяжелых непереходных металлов, то есть для обсужденных систем выполняется неравенство $\Delta H_{\text{субл.м}} + \Delta G_{\text{ион.м}} > \Delta G_{\text{сольв.м}^n} + \Delta G_{\text{сольв.е}^-}$.

Как видим, суммы энергий сольватации катионов (даже многозарядных) и электронов не достаточно даже для сублимации и иониза-

Термодинамические и другие характеристики растворения ряда непреходных металлов в их расплавленных хлоридах ($T=1,1 T_{пл. соли}$)

Катион	Электронное строение	$r, \text{ \AA}$ [10]	$\Delta H_{субл}^0$ ккал/моль [11]	$f_{M^{n+}}$ ккал/моль [10]	$\Delta H_{M^{n+}}$ ккал/моль		ΔH_{e-} ккал/моль	Расстояние катион-анион в распл. ($1,07 \times d_{и}$)	$n, [8, 12]$
					Наши данные	[9]			
Cd^{2+}	$4d^{10}$	0,99	26,23	389,8	147,0	217,0	52,0	3,00	1,71
Cd^+	$4d^{10}5s^1$	1,14		207,4					
Hg^{2+}	$5d^{10}$	1,12	15,34	430,1	136,0	—	44,5	3,14	1,66
Hg^+	$5d^{10}6s^1$	1,27		240,7					
Pb^{2+}	$5d^{10}6s^2$	1,21	46,12	346,6	156,6	176,2	48,3	3,23	2,02
Pb^+	$5d^{10}6s^26p^1(5d^{10}6p^3)$	1,36		171,0					
Bi^{3+}	$5d^{10}6s^2$	1,08	49,9	590,4	363,5	—	51,3	3,09	1,85
Bi^+	$5d^{10}6s^26p^2$	1,19		168,1					

ции всего количества этих металлов до единой для всей низшей степени окисления (+1). Энергетические расчеты однозначно свидетельствуют о том, что в таких системах растворение атомов M^0_{∞} может осуществляться только до кластерных группировок типа Cd_2^{2+} , Bi_4^{3+} и т. п., также как катионы расплава, например Cd^{2+} , должны вступать во взаимодействие с сублимированными атомами Cd^0 с перераспределением s^2 -электронов атомов на вакантные s -орбитали катионов с образованием связи металл—металл. То есть избыточные электроны, вносимые в расплав атомами тяжелых металлов, взаимодействуют с солевой средой путем коллективизации их с катионами с образованием ионно-сольватных кластерных группировок.

Таким образом, на основании проведенных расчетов, согласующихся с другими экспериментальными данными, можно сделать вывод, что взаимодействие непреходных тяжелых металлов с их катионами в расплавах своих солей протекает с образованием ионно-сольватных группировок типа $[mM : M^{n+}]$. По мере увеличения температуры можно ожидать их разрушения и образования более простых частиц.

Термодинамические расчеты и представленная точка зрения подтверждаются данными исследований: оптических свойств систем $Cd-CdX_2$ [13]; электропроводности растворов Cd в $CdCl_2$ (см. обзор [14]). Уменьшение молярной проводимости системы $Cd-CdCl_2$ по сравнению с проводимостью индивидуального $CdCl_2$ свидетельствует о наличии в расплаве группировок $[mCd : Cd^{2+}]$ с локализацией избыточных электронов в потенциальных ямах этих сольваточастиц. Этим же объясняется и отсутствие электронного вклада в проводимость таких систем, что характерно для ионно-электронных расплавов ЩМ—ГЩМ. Результаты исследований магнитной восприимчивости растворов металлов в их расплавленных галогенидах [15] позволяют связать их диамагнетизм именно с образованием сольваточастиц типа $[Cd : Cd^{2+}]$, а не однозарядных ионов Cd^+ .

Аналогично может быть объяснено и растворение висмута в его расплавленных солях путем взаимодействия валентных p -электронов атомов висмута со свободными p -орбиталями катиона Bi^{3+} в расплаве. Поскольку электронная ловушка, создаваемая p -орбиталью катиона Bi^{3+} , — глубокая и имеется три вакантных p -орбитали, можно ожидать существенной коллективизации заряда катиона и образования ионно-сольватных групп типа $[mBi : Bi^{3+}]$ с $m > 1$. Незначительная разность энергий электрона вблизи катиона и атома металла $E_{катиона} - E_{атома} \approx \approx 20$ ккал/моль [16] вполне может быть скомпенсирована вибрационным смещением частиц ионно-сольватной группировки в расплаве. Этим можно объяснить некоторую электронно-ионную природу проводимости таких систем [17] при низкой концентрации растворенного

металла. Существование в расплавах $\text{Bi}-\text{BiX}_3$ ионно-сольватных группировок подтверждено и спектроскопическими методами [4]. Однако из-за сильной неупорядоченности структуры ионной жидкости и ее зависимости от внешних условий (концентрации растворенного металла, температуры и др.) трудно сейчас однозначно утверждать о преимущественном существовании в расплаве какой-то одной формы ионно-сольватной группировки.

В заключение упомянем еще об одном гипотетически возможном классе нестехиометрических расплавов: металл — его расплавленная соль.

Неравенство $\Delta H_{\text{субл.М}} + \Delta G_{\text{ион.М}} < \Delta G_{\text{сольв.М}_s^+} + \Delta G_{\text{сольв.}_e^-}$ обеспечивало условия образования и существования ионно-электронных расплавов, тогда как обратное неравенство оказалось справедливым для ионно-сольватного типа расплавов.

Между тем возможен вариант, когда энергетические затраты на сублимацию и ионизацию всего металла до низших степеней окисления могут оказаться равными выигрышу энергии от сольватации этих катионов и электронов. В этом случае в расплаве следует ожидать наличия ионов низших степеней окисления, как это наблюдается в случае In^+ , Ga^+ и т. п.

1. Волков С. В., Наумов В. С. Спектры и строение нестехиометрических расплавов галогенид щелочного металла—щелочной металл. — Укр. хим. журн., 1980, 46, № 8, с. 794—800.
2. Волков С. В., Наумов В. С. Образование и природа ионно-электронных систем расплавов: галогенид щелочного металла—щелочной металл. — Там же, 1982, 48, № 6, с. 563—568.
3. Делимарский Ю. К. Электрохимия ионных расплавов. — М.: Металлургия, 1978.— 248 с.
4. Волков С. В., Яцимирский К. Б. Спектроскопия расплавленных солей. — Киев: Наук. думка, 1977.—223 с.
5. Волков С. В. К вопросу о механизме растворения металлов и галогенов в расплавленных солях.— In: 3 International conference on molten salt chemistry proceeding. Wroclaw — Karpacz, Poland, 1979, p. 338—342.
6. Родионов Ю. И., Клокман В. Р. Растворимость кадмия в расплавах. — Радиохимия, 1966, 8, № 1, с. 59—63.
7. Родионов Ю. И., Клокман В. Р. Влияние разбавителя на растворимость металлического кадмия в расплавах хлорид кадмия — хлориды щелочных металлов. — Там же, 1965, 7, № 1, с. 159—166.
8. Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия. — М.: Изд-во МГУ, 1959.—223 с.
9. Notoya R., Matsuda A. Standard molal free energie of solvation of monoatomic ions and absolute electrode potentials in fused salts.—J. Research Inst. for Catalysis, 1980, 28, N 1, p. 1—14.
10. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродства к электрону / Л. В. Гурвич и др. — М.: Наука, 1974.—351 с.
11. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В. П. Глушко и др.— М.: ВИНТИ, 1975. Вып. III, IV, V, VI, X.
12. Веснин Ю. М. Рефрактометрическое изучение растворов кадмия в его расплавленных галогенидах. — Изв. СО АН СССР. Хим. науки, 1967, № 7, вып. 3, с. 57—62.
13. Greenberg J., Visible absorption spectra of cadmium in cadmium halides and lead chloride and in lead bromide. — J. Chem. Phys., 1964, 40, N 10, p. 3126—3127.
14. Укше Е. А., Букун Н. Г. Растворение металлов в расплавленных галогенидах. — Успехи химии, 1961, 30, № 2, с. 243—273.
15. Смирнов М. В., Кудряков В. Я. Магнитная восприимчивость ионных расплавов. — В кн.: Растворы. Расплавы: Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1975, т. 2, с. 172—199.
16. Nachtrieb N. H. Solutions of metal in molten salts / Non-Simple ligands. — Adv. Chem. Phys., 1975, v. 31, p. 465—480.
17. Bjerrum N. J., Boston C. R., Smith P. G. Lower oxidation states of bismut Bi^+ and Bi_5^{3+} in molten salt solutions. — Inorg. Chem., 1967, 6, N 6, p. 1362—1373.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 21.06.83