

УДК 541.451+546.131—143

Г. Ф. ПИНАЕВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Л. М. ВИНОГРАДОВ

**РАСТВОРИМОСТЬ ZnO И CdO В РАСПЛАВАХ
НА ОСНОВЕ ХЛОРИДОВ ЦИНКА И КАДМИЯ**

При 450—700° С изучена растворимость ZnO и CdO в расплавах хлоридов цинка и кадмия, содержащих добавки LiCl, NaCl, KCl и BaCl₂. Предложен вероятный механизм растворения изученных окислов в солевых расплавах.

Известно [1], что растворимость окиси кадмия в расплаве CdCl₂ при 580° С достигает 15 мол. %, а в твердой фазе идентифицирован оксихлорид состава 2CdO·CdCl₂. Надежные данные о растворимости ZnO в расплаве хлорида цинка в литературе отсутствуют. Целью данной работы было изучение влияния на растворимость окислов цинка и кадмия добавок к расплавам ZnCl₂ и CdCl₂ хлоридов щелочных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворимость окислов в солевых расплавах изучали на установке, собранной на основе фотоэлектрического абсорбциометра ЛМФ-64М. В электропечь помещали кювету из стекла пирекс (при температурах выше 600° С, — из кварца) с навеской расплава, заранее подготовленного

Таблица 1

**Растворимость ZnO и CdO
в цинк-хлоридных расплавах при 450°С**

Расплав	Мольная доля ZnCl ₂	MeO	Растворимость, мол. %
ZnCl ₂	1,0	ZnO	0,07
ZnCl ₂	1,0	CdO	0,06
ZnCl ₂ — KCl	0,8	ZnO	0,14
ZnCl ₂ — KCl	0,8	CdO	0,15
ZnCl ₂ — LiCl	0,8	ZnO	0,21
ZnCl ₂ — NaCl	0,8	ZnO	0,13
ZnCl ₂ — BaCl ₂	0,8	ZnO	0,12
ZnCl ₂ — CdCl ₂	0,8	ZnO	0,08

Таблица 2

**Растворимость ZnO и CdO
в кадмий-хлоридных расплавах
при 600°С**

Расплав	Мольная доля CdCl ₂	MeO	Растворимость, мол. %
CdCl ₂	1,0	CdO	11,20
CdCl ₂	1,0	ZnO	0,14
CdCl ₂ — LiCl	0,6	CdO	7,18
CdCl ₂ — NaCl	0,6	CdO	2,40
CdCl ₂ — KCl	0,6	CdO	1,13
CdCl ₂ — BaCl ₂	0,6	CdO	2,65
CdCl ₂ — ZnCl ₂	0,6	CdO	0,13

по методике, описанной в [2]. Перемешивание в расплаве осуществляли инертным газом (аргон с содержанием до 0,003% O₂). Изучали зависимость оптической плотности расплава от количества введенного в расплав окисла и путем графической экстраполяции определяли величину растворимости.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из табл. 1, 2 и рис. 1—3 видно, что растворимость окислов цинка и кадмия в кадмий-хлоридных расплавах выше, чем в расплавах на основе хлорида цинка. Добавка к расплавам $ZnCl_2$ и $CdCl_2$ хлоридов щелочных металлов и бария существенно изменяет растворимость указанных окислов. Так, в случае введения в расплав хлорида цинка до 20 мол. % $MeCl$ ($Me—Li, Na, K$) или $BaCl_2$ наблюдается заметное увеличение растворимости ZnO и CdO . Дальнейший рост содержания хлорида калия

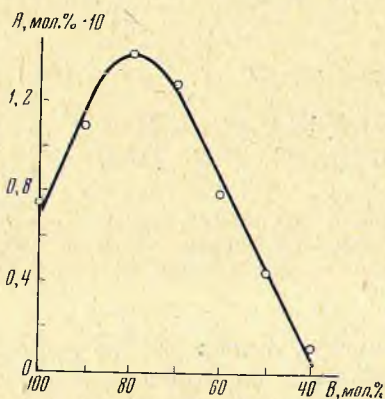


Рис. 1

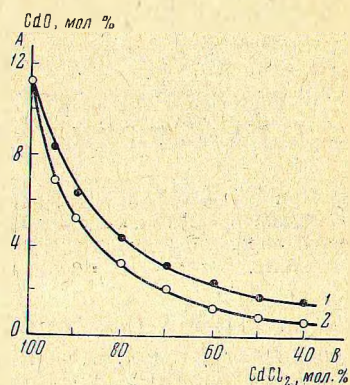


Рис. 2

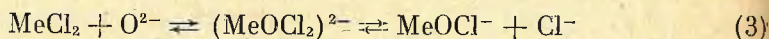
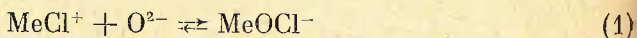
Рис. 1. Зависимость растворимости окиси цинка (A) в системе $ZnCl_2—KCl$ при $450^\circ C$ от количества $ZnCl_2$ в расплаве (B)

Рис. 2. Зависимость растворимости окиси кадмия (A) в системах $CdCl_2—NaCl$ (1) и $CdCl_2—KCl$ (2) при $600^\circ C$ от количества $CdCl_2$ в расплаве (B)

в расплаве приводит к понижению растворимости окисла (рис. 1). При добавлении к расплаву $CdCl_2$ хлоридов лития, натрия, калия или бария происходит резкое уменьшение растворимости окиси кадмия, причем при одинаковой мольной доле прибавляемых хлоридов растворимость CdO падает в ряду $LiCl—BaCl_2—NaCl—KCl$, т. е. с увеличением ионного радиуса щелочного металла и уменьшением величины заряда катиона добавляемого хлорида (рис. 2, табл. 2).

В расплавах на основе хлоридов цинка или кадмия [3—6] существуют равновесия с участием ассоциатов $(MeCl_2)_n$, мономерных молекул $MeCl_2$ и ионов $MeCl^+$, Me^{2+} , Cl^- , $MeCl_3^-$ и $MeCl_4^{2-}$. Введение в указанные расплавы хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов приводит к разрушению ассоциатов и способствует образованию как мономера $MeCl_2$ и иона $MeCl^+$, так и хлоридных комплексов $MeCl_3^-$ и $MeCl_4^{2-}$. Устойчивость комплексных анионов возрастает в ряду $LiCl—BaCl_2—NaCl—KCl$.

Очевидно, растворимость ZnO и CdO в хлоридных расплавах изменяется антибатно концентрации комплексов $MeCl_3^-$ и $MeCl_4^{2-}$. Отсюда следует, что взаимодействие $MeCl_3^-$ и $MeCl_4^{2-}$ с растворенными окислами цинка и кадмия маловероятно и остается допустить возможность растворения последних в связи с протеканием реакций



Следовательно, растворимость окислов цинка и кадмия в рассматриваемых расплавах находится в корреляции с концентрацией мономерных молекул $MeCl_2$ или катионов $MeCl^+$.

Малые добавки (до 20 мол.%) хлоридов лития, натрия, калия или бария к расплаву хлорида цинка, разрушая ассоциаты $(\text{ZnCl}_2)_n$, увеличивают концентрацию частиц ZnCl_2 и ZnCl^+ , что проявляется в увеличении растворимости ZnO . Однако при повышении концентрации добавляемых хлоридов свыше 20 мол.% в расплаве начинают преобладать процессы образования комплексных анионов ZnCl_3^- и ZnCl_4^{2-} и растворимость окиси цинка падает. Введение в расплав ZnCl_2 хлорида кадмия мало изменяет величину растворимости ZnO , по-видимому, вследствие того, что в расплаве ZnCl_2 и CdCl_2 находятся в виде ассоциированных агрегатов.

Высокую растворимость окиси кадмия в расплаве чистого хлорида кадмия можно объяснить гораздо меньшей степенью ассоциации последнего и, соответственно, более высокой концентрацией частиц CdCl_2 и CdCl^+ . Добавка к расплаву CdCl_2 хлоридов щелочных металлов и бария приводит к уменьшению концентрации указанных частиц в связи с превращением их в хлоридные комплексы CdCl_3^- и CdCl_4^{2-} , что приводит к уменьшению растворимости CdO .

Изменение температуры расплавов $\text{CdCl}_2\text{—NaCl}$ и $\text{CdCl}_2\text{—KCl}$ от 500 до 700° С приводит к незначительному повышению растворимости CdO (рис. 3), что отвечает кажущейся теплоте растворения соответственно 1,3 и 1,0 ккал/моль. Влияние температуры на растворимость цинка в исследуемых расплавах практически не обнаруживается.

При растворении окислов цинка и кадмия в расплавах разноименных хлоридов возможно протекание обменной реакции между окислом одного и хлоридом другого металла и последующее взаимодействие образующегося одноименного окисла, согласно уравнениям (1) — (3).

Из табл. 1 и 2 видно, что значения растворимостей ZnO и CdO в расплаве хлорида цинка близки, а в расплаве CdCl_2 они различаются более чем в сто раз. Последнее вызвано смещением равновесия обменной реакции в сторону образования труднорастворимого окисла ZnO .

Литература

1. P. Ramamurthy, E. A. Sesso. *Canad. J. Chem.*, **47**, 1045 (1969).
2. Г. Ф. Пинаев, В. В. Печковский, Л. М. Виноградов. Сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков», Киев, 1969, ч. I, стр. 397.
3. М. Ф. Лантратов, А. Ф. Алабышев. *Ж. прикл. химии*, **26**, 353 (1953); **27**, 722 (1954).
4. Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский. *Укр. хим. журн.*, **19**, 255 (1953).
5. Б. Ф. Марков, С. В. Волков. Сб. «Физическая химия расплавленных солей», М., 1965, стр. 223; *Укр. хим. журн.*, **34**, 1115 (1968).
6. Ю. И. Родионов, В. Р. Клокман. *Радиохимия*, **7**, 159 (1965); **8**, 59 (1966).

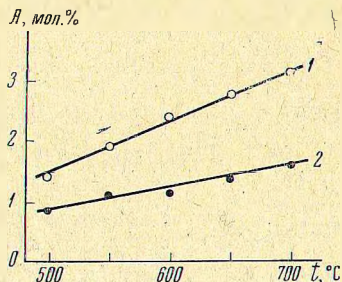


Рис. 3. Зависимость растворимости окиси кадмия (A) в системах $\text{CdCl}_2\text{—NaCl}$ (1) и $\text{CdCl}_2\text{—KCl}$ (2), содержащих 40 мол.% MeCl от температуры расплава

Поступила в редакцию
20 марта 1970 г.