

УДК 541.123.2.034.6–143

РАСТВОРИМОСТЬ СЕРЕБРА В ЖИДКОМ ЦЕЗИИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭТИХ РАСТВОРОВ

© 2023 г. В. М. Ивенко^{a, *}, В. Ю. Шишкин^a^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: V.Ivenko@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 12.01.2023 г.

После доработки 28.01.2023 г.

Принята к публикации 04.02.2023 г.

В Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН на протяжении ряда лет проводятся определения растворимости серебра в зависимости от температуры как в индивидуальных калии и цезии, так и с добавками к этим щелочным металлам их галогенидов. В начале исследования предполагались как коррозионные, вследствие сложившегося мнения в литературе о малой растворимости серебра в калии и еще меньшей в цезии. В данной работе показано, что растворимость серебра в цезии больше чем в калии. Здесь представлены измерения растворимости серебра в жидком цезии при температурах от 500 до 900 °С. Средняя для каждой температуры величина растворимости изменялась от 0.94 до 11.1 мол. % Ag соответственно. Экспериментальные данные по растворимости серебра в цезии аппроксимированы полиномом второй степени. $N_{\text{Ag}} = 6.066 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 5.966 \cdot 10^{-2} \cdot T + 15.58$, где N_{Ag} – растворимость серебра в мол. %, T – температура в °С. В данной статье, используя данные по растворимости серебра в цезии и уравнение идеальной растворимости Шредера, были получены значения коэффициентов активности серебра и парциальные энтальпии смешения серебра и его парциальная избыточная энтропия в данных растворах. Они соответственно равны: $\overline{\Delta H}_{\text{Ag}} = 38154.8$ Дж/моль и $\overline{\Delta S}_{\text{избAg}} = 14.215$ Дж/(моль · К). Уравнение Шредера использовалось в предположении независимости энтальпии плавления серебра от температуры. Значения логарифма коэффициента активности серебра от температуры аппроксимированы уравнением: $\ln(y_{\text{Ag}}) = 4589 \cdot 1/T - 1.7097$. Погрешность аппроксимации $R^2 = 0.9818$.

Ключевые слова: расплавы, растворимость, серебро, цезий, коэффициенты активности, парциальные термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0235010623030040, **EDN:** PRYZRK

ВВЕДЕНИЕ

Растворимость металлов в жидких щелочных металлах изучена недостаточно. Это вызвано как заметной агрессивностью щелочных металлов, так и их летучестью, что требует подбора материалов не взаимодействующих как со щелочными, так и с исследуемыми металлами, и изготовление герметичных, находящихся в изотермических условиях, приборов [1]. В литературе сложилось мнение о малой растворимости серебра в калии и еще меньшей в цезии [2–4]. Имеется работа по растворимости многих металлов в жидких щелочных металлах при одной температуре 873 К [5], значение растворимости серебра в калии из которой для этой температуры совпадает с нашими данными [6]. Существуют работы, в которых также имеются сведения о взаимодей-

ствии калия и цезия с серебром [7–10]. Сведения о растворимости серебра в данных средах интересны также с точки зрения понимания причин возникновения таких растворов. Кроме того, серебро используют в качестве электродов при электрохимических исследованиях, и при определенных потенциалах возможна его коррозия при взаимодействии с выделившимся щелочным металлом. Ранее нами было показано, что растворимость серебра в расплавах Cs–CsCl при одинаковой температуре больше, чем в расплавах K–KCl [11]. Подтверждение линейной зависимости растворимости серебра от концентрации калия и цезия в расплаве позволяет предсказать растворимость серебра в галогенидах калия и цезия с концентрацией щелочных металлов выше 10 мол. %, определяя растворимость серебра лишь в индивидуальном щелочном металле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все измерения растворимости серебра в калиевых и цезиевых расплавах проводились методом изотермического насыщения твердого серебра в расплаве щелочного металла в течение 8 ч. После чего насыщенный раствор серебра выливался из взвешенного предварительно стакана с закрепленным в нем серебром и по убыли массы стакана рассчитывали концентрацию серебра в расплаве. Перед этим стакан помещался в герметичный прибор, в который в вакууме перегонялось известное количество щелочного металла. После чего прибор герметизировался под вакуумом сваркой. Стакан и прибор изготавливались из нержавеющей стали 12Х18Н9Т. В исследовании использовались цезий высокой чистоты по ТУ 48-03-56-75 (основные примеси K, Rb в сумме не более 0.01 мас. %) и стерженьки серебра чистотой 99.99 мас. %.

Ниже приведены полученные экспериментальные данные по растворимости серебра в цезии методом насыщения. Видно, что погрешности определения растворимости серебра в цезии заметно превышают погрешности определения растворимости серебра в калии [6]. С чем это может быть связано. Одна из причин это разность в атомных массах щелочных металлов. Они различаются в 3.4 раза. Т.е. одно и тоже количество щелочного металла в граммах и в молях различаются в 3.4 раза.

Также была изменена методика выливания раствора серебра из стаканов. Для калиевых растворов стаканы переворачивались вместе с печью. Цезиевые растворы выливались после вытаскивания приборов из печи в течении 1.5–2 с. Часть приборов с цезиевыми растворами при высоких температурах разгерметизировалась по сварке тонкостенной трубки из-за больших давлений щелочного металла (при 900°C давление цезия 5.8 атм, калия – 3.1). При температурах выше 800°C пришлось разгружать приборы противодавлением аргона в 1.5–2 атм. В табл. 1 приведены основные экспериментальные данные.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показана зависимость растворимости серебра в цезии от температуры. Там же для сравнения показана растворимость серебра в калии.

Из рисунка видно, что растворимость серебра в расплавленном цезии больше, чем в расплавленном калии.

Экспериментальные данные по растворимости серебра в цезии в зависимости от температуры были аппроксимированы полиномом второй степени.

$$N_{\text{Ag}} = 6.066 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 5.966 \cdot 10^{-2} \cdot T + 15.58, \quad R^2 = 0.9988, \quad (1)$$

где N_{Ag} – растворимость серебра в мол. %; T – температура в °C, R^2 – погрешность аппроксимации.

Таблица 1. Экспериментальные данные для разных температур

Температура	500°C			600°C		650°C	
Стакан	1	2	3	1	2	1	2
Было, г	22.7360	27.1302	21.5561	27.9246	29.0835	27.8551	29.5295
Стало, г	22.7061	27.1045	21.5286	27.8838	29.019	27.774	29.5144
Разница, г	0.0299	0.0257	0.0275	0.0408	0.0645	0.0811	0.0151
Ag, моль	0.00028	0.00024	0.00025	0.00038	0.0006	0.00075	0.00014
Cs, моль	0.02685	0.0294	0.02526	0.02928	0.0325	0.02852	0.00614
Cs, г	3.5683	3.9075	3.3566	3.8913	4.3192	3.7910	0.8154
N_{Ag} , %	1.02	0.80	1.00	1.28	1.81	2.57	2.23
Среднее	0.942			1.54		2.40	
Отклонение	0.080	−0.138	0.057	−0.266	0.266	0.169	−0.169
%	8.5	−14.7	6.1	−17.2	17.2	7.0	−7.0

Температура	700°C			750°C		
Стакан	1	2	3	1	2	3
Было, г	22.8864	27.2765	21.6703	27.8638	27.5204	28.9927
Стало, г	22.736	27.1302	21.5656	27.6776	27.3657	28.8137
Разница, г	0.1504	0.1463	0.1047	0.1862	0.1547	0.1790
Ag, моль	0.00139	0.00136	0.00097	0.00173	0.00143	0.00166
Cs, моль	0.03175	0.04094	0.02802	0.02971	0.02887	0.02936
Cs, г	4.2193	5.4413	3.7238	3.9491	3.8372	3.9022
N_{Ag} , %	4.21	3.21	3.35	5.49	4.73	5.35
Среднее	3.59			5.19		
Отклонение	0.620	−0.381	−0.239	0.300	−0.458	0.159
%	17.3	−10.6	−6.7	5.8	−8.8	3.1

Температура	800°C		850°C		900°C	
Стакан	1	2	1	2	1	2
Было, г	23.1463	21.8835	28.7910	28.1842	28.3680	29.4948
Стало, г	22.8883	21.679	28.5052	27.8626	27.9289	29.0857
Разница, г	0.258	0.2045	0.2858	0.3216	0.4391	0.4091
Ag, моль	0.00239	0.0019	0.00265	0.00298	0.00407	0.00379
Cs, моль	0.03113	0.03042	0.02815	0.0316	0.03192	0.03107
Cs, г	4.1373	4.0433	3.7419	4.2002	4.2430	4.1292
N_{Ag} , %	7.14	5.87	8.60	8.62	11.31	10.88
Среднее	6.50		8.61		11.09	
Отклонение	0.634	−0.634	−0.010	0.010	0.215	−0.215
%	9.8	−9.8	−0.1	0.1	1.9	−1.9

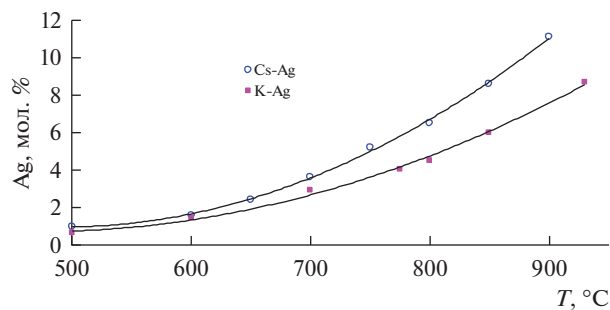


Рис. 1. Растворимость серебра в расплавленном цезии и калии в зависимости от температуры.

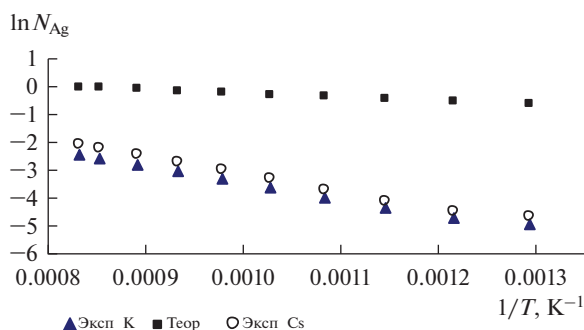


Рис. 2. Зависимость идеальной и экспериментальной растворимости серебра в цезии и калии от температуры.

Для расчета термодинамических функций растворенного серебра было использовано уравнение Шредера [12]. Уравнение выведено для идеальных растворов в предположении независимости энтальпии плавления растворяемого металла от температуры.

$$\ln N_{\text{Ag}} = \Delta H_{\text{пл,Ag}} / R \cdot (1/T_{\text{пл,Ag}} - 1/T). \quad (2)$$

В уравнение Шредера для идеальной растворимости серебра входят две константы, ($\Delta H_{\text{пл,Ag}} = 11\,296$ Дж/моль, $T_{\text{пл,Ag}} = 1234.93$ К) и универсальная газовая постоянная $R = 8.31441$ Дж/(моль · К), взятые из работы [15]. Сравнено с данными работ [13, 14].

Из данных по растворимости серебра в цезии и рассчитанных по уравнению Шредера можно получить значения коэффициентов активности серебра как отношения значений растворимости в идеальных растворах к значениям растворимости в реальных растворах.

$$N_{\text{Ag,ид.р-р}} / N_{\text{Ag}} = y_{\text{Ag}}. \quad (3)$$

Вид зависимостей идеальной и экспериментальной растворимости серебра в цезии и калии от температуры показан на рис. 2.

Видно, что в идеальном растворе серебра растворяется больше. Рассчитанные по уравнению (2) значения коэффициента активности серебра логарифмировали и получали зависимость логарифма коэффициента активности серебра от температуры. Они приведены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что наиболее сильно отличаются от аппроксимирующей прямой значения коэффициента активности серебра при низких темпера-

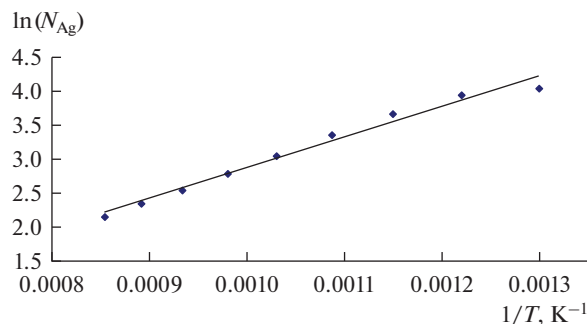


Рис. 3. Зависимость коэффициента активности растворенного в цезии серебра от температуры.

турах. Значения логарифма коэффициента активности серебра от температуры можно аппроксимировать следующим уравнением:

$$\ln(y_{\text{Ag}}) = 4589 \cdot 1/T - 1.7097, \quad R^2 = 0.9818. \quad (4)$$

Коэффициент активности серебра связан с парциальными избыточными термодинамическими функциями следующим образом:

$$\overline{\Delta G}_{\text{избAg}} = R \cdot T \cdot \ln y_{\text{Ag}} = \overline{\Delta H}_{\text{Ag}} - T \cdot \overline{\Delta S}_{\text{избAg}}, \quad (5)$$

$$\ln y_{\text{Ag}} = \overline{\Delta H}_{\text{Ag}} / (R \cdot T) - \overline{\Delta S}_{\text{избAg}} / R. \quad (6)$$

Используя уравнения (4) и (6) можно рассчитать $\overline{\Delta H}_{\text{Ag}}$ и $\overline{\Delta S}_{\text{избAg}}$. Они соответственно равны: $\overline{\Delta H}_{\text{Ag}} = 38154.8$ Дж/моль и $\overline{\Delta S}_{\text{избAg}} = 14.215$ Дж/(моль · К).

ВЫВОДЫ

Получены экспериментальные данные по растворимости серебра в цезии и показано, что они больше чем данные по растворимости серебра в калии. Их температурная зависимость аппроксимирована полиномом второй степени.

Используя эти данные и уравнение Шредера, были рассчитаны коэффициенты активности серебра в цезии.

Получено аппроксимирующее уравнение для температурной зависимости коэффициента активности серебра.

Из этого уравнения были рассчитаны: парциальная энтальпия смешения серебра в цезии и парциальная избыточная энтропия смешения серебра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ивенко В.М. Исследование взаимодействия серебра и меди с расплавами К–KCl и К–KI // Расплавы. 2008. № 6. С. 32–39.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 1996. 1. № 37. С. 56–57.
3. Pelton A.D. The Ag–K (silver–potassium) system // Bulletin of alloy phase diagrams. 1986. 7. № 3. P. 223.
4. Pelton A.D. The Ag–Cs (silver–cesium) system // Bulletin of alloy phase diagrams. 1986. 7. № 3. P. 222.
5. Borgstedt H.U., Guminski C. Solubilities and solutions chemistry in liquid alkali metals // Monatshefte für Chemie. 2000. 131. P. 917–930.
6. Ивенко В.В., Шишкин В.Ю. Растворимость твердого серебра в жидком калии // Расплавы. 2020. № 2. С. 205–207.

7. Денисов В.М., Истомин С.А., Белоусова Н.В., Денисова Л.Т., Пастухов Э.А. Серебро и его сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2011.
8. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. Справ. изд. М.: Металлургия, 1986.
9. Никитин В.И. Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. М.: Атомиздат: 1967.
10. Локшин Э.П., Воскобойников Н.Б. Рубидий и цезий. Апатиты, 1996.
11. Ивенко В.В., Шишкин В.Ю. Растворимость серебра в расплаве K–KCl // Расплавы. 2015. № 4. С. 54–56.
12. Козин Л.Ф. Амальгамная пирометаллургия. Алма-ата: Наука Казахской ССР, 1973.
13. Благородные металлы. Справ. изд. /под ред. Савицкого Е.М. М.: Металлургия, 1984.
14. Binnewies M., Milke E. Thermochemical data of elements and compounds. Wiley-VCH. 2002.
15. Barin I. Thermochemical data of pure substances. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim. 1995.

SOLUBILITY OF SILVER IN LIQUID CESIUM AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THESE SOLUTIONS

V. M. Ivenko¹, V. Y. Shishkin¹

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

For a number of years, the Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences has been determining the solubility of silver depending on temperature both in individual potassium and cesium, and with additions to these alkali metals of their halides. At the beginning of the study, they were assumed to be corrosive due to the prevailing opinion in the literature about the low solubility of silver in potassium and even less in cesium. In this work, it is shown that the solubility of silver in cesium is greater than in potassium. Here are measurements of the solubility of silver in liquid cesium at temperatures from 500 to 900°C. The average value of solubility for each temperature varied from 0.94 to 11.1 mol % Ag, respectively. Experimental data on the solubility of silver in cesium are approximated by a polynomial of the second degree. $N_{\text{Ag}} = 6.066 \cdot 10^{-5} T_2 - 5.966 \cdot 10^{-2} T + 15.58$, where N_{Ag} is silver solubility in mol %, T is temperature in °C. In this article, using data on the solubility of silver in cesium and the ideal Schroeder solubility equation, the values of the activity coefficients of silver and the partial enthalpy of mixing of silver and its partial excess entropy in these solutions were obtained. They are respectively equal: $\overline{\Delta H}_{\text{Ag}} = 38154.8 \text{ J/mol}$ and $\overline{\Delta S}_{\text{exAg}} = 14.215 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$. The Schroeder equation was used under the assumption that the enthalpy of silver melting is independent of temperature. The values of the logarithm of the silver activity coefficient versus temperature are approximated by the equation: $\ln(\gamma_{\text{Ag}}) = 4589 \cdot 1/T - 1.7097$. Approximation error $R^2 = 0.9818$.

Keywords: melts, solubility, silver, cesium, activity coefficients, partial thermodynamic properties

REFERENCES

1. Ivenko V.M. Issledovaniye vzaimodeystviya serebra i medi s rasplavami K–KCl i K–KI [Investigation of the interaction of silver and copper with K–KCl and K–KI melts] // Rasplavy. 2008. № 6. P. 32–39. [In Russian].
2. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem [State diagrams of binary metallic systems] / Ed. Lyakisheva N.P. M.: Mashinostroyeniye.1996. I. № 37. P. 56–57. [In Russian].
3. Pelton A.D. The Ag–K (silver-potassium) system // Bulletin of alloy phase diagrams. 1986. 7. № 3. P. 223.
4. Pelton A.D. The Ag–Cs (silver-cesium) system // Bulletin of alloy phase diagrams. 1986. 7. № 3. P. 222.
5. Borgstedt H.U., Guminski C. Solubilities and solutions chemistry in liquid alkali metals // Monatshefte für Chemie. 2000. 131. P. 917–930.

6. Ivenko V.V., Shishkin V.Yu. Rastvorimost' tverdogo serebra v zhidkom kalii [Solubility of solid silver in liquid potassium] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 205–207. [In Russian].
7. Denisov V.M., Istomin S.A., Belousova N.V., Denisova L.T., Pastukhov E.A. Serebro i yego splavy [Silver and its alloys]. Yekaterinburg: UrO RAN, 2011. [In Russian].
8. Drits M.Ye., Zusman L.L. Splavy shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh metallov [Alloys of alkali and alkaline earth metals]. Sprav. izd. M.: Metallurgiya, 1986. [In Russian].
9. Nikitin V.I. Fiziko-khimicheskiye yavleniya pri vozdeystvii zhidkikh metallov na tverdyye [Physico-chemical phenomena during the action of liquid metals on solid ones]. M.: Atomizdat. 1967. [In Russian].
10. Lokshin E.P., Voskoboynikov N.B. Rubidii i tseziy [Rubidium and cesium]. Apatity, 1996. [In Russian].
11. Ivenko V.V., Shishkin V.Yu. Rastvorimost' serebra v rasplave K–KCl [Silver solubility in K–KCl melt] // Rasplavy. 2015. № 4. P. 54–56. [In Russian].
12. Kozin L.F. Amal'gamnaya pirometallurgiya [Amalgam pyrometallurgy]. Alma-ata: Nauka Kazhskoy SSR, 1973. [In Russian].
13. Blagorodnyye metally [Noble metals]. Ref. ed. / ed. Savitsky E.M. M.: Metallurgiya, 1984. [In Russian].
14. Binnewies M., Milke E. Thermochemical data of elements and compounds. Wiley-VCH. 2002.
15. Barin I. Thermochemical data of pure substances. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim. 1995.