

---

---

УДК 541.1-38-143:532.14

## ПЛОТНОСТЬ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ В ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ

© 2022 г. В. П. Степанов\*

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

*\*e-mail: v.stepanov@ihte.uran.ru*

Поступила в редакцию 26.07.2021 г.

После доработки 15.08.2021 г.

Принята к публикации 05.09.2021 г.

Обобщены результаты исследования плотности фаз вдоль двухфазной линии насыщения для расплавленных несмешивающихся смесей LiF + KBr, LiF + CsCl, LiF + RbBr, LiF + KI, LiF + CsBr, LiF + RbI, LiF + CsI, LiCl + AgBr и NaCl + AgI, полученные методом гидростатического взвешивания. Показано, что соотношение плотностей равновесных фаз существенно зависит от размеров смешиваемых ионов. Обсуждается зависимость изменения плотности вдали и вблизи критической точки смешения от природы химической связи между ионами.

*Ключевые слова:* солевые расплавы, расслаивание, критичность, плотность

**DOI:** 10.31857/S0235010622010091

### ВВЕДЕНИЕ

Знание плотности расплава важно не только для расчета других физико-химических характеристик, но имеет и большое самостоятельное значение. Это одно из фундаментальных свойств, играющих значительную роль в технологических процессах. Достаточно сказать, что при отсутствии сведений о плотности невозможно спроектировать ни одну промышленную ванну, а тем более замкнутую систему с расплавленным рабочим телом, например, теплообменник высокотемпературного реактора. Часто необходимо точно регулировать соотношение плотностей электролита и металла, получаемого электролизом в жидком виде, припоя и флюса при пайке и т.п.

Важно иметь в виду, что мольный объем, связанный с плотностью, является термодинамической характеристикой жидкости, изменение которой в зависимости от различных параметров системы представляет собой источник ценной информации о межчастичных расстояниях, которые, в свою очередь, отражают природу сил, действующих между компонентами. Именно важностью величин плотности для теории ионных расплавов и практики их промышленного использования обусловлено огромное число работ по экспериментальному их определению в зависимости от температуры и химического состава системы.

Удивительно, но, несмотря на относительную простоту измерений плотности жидкостей и большую информативность этого свойства, в литературе практически нет сведений о поведении плотности в двухфазных системах. Условно к работам в этой области можно отнести исследования систем хлоридов лития и натрия с трихлоридом алюминия [1, 2]. Пикнометрическим методом авторы измерили плотности двух жидких и паровой фаз. Показано, что верхняя фаза состоит практически из чистого трихлорида алюминия, параметры которой существенно менялись с ростом температуры. Поскольку плотность нижней фазы была неизменной вплоть до критической темпе-

ратуры, авторы не смогли извлечь из полученных результатов какую-либо информацию о критических показателях фазового перехода жидкость—жидкость. Более того, параметры равновесия жидкость—пар в этих системах мало чем отличались от параметров, найденных для чистого трихлорида алюминия [3].

В предлагаемой работе исследовано поведение расслаивающихся галогенидных расплавов с использованием данных по плотности фаз на линии насыщения с целью установления влияния размеров ионов и характера химической связи на критические характеристики фазового перехода жидкость—жидкость. Объектом исследования явились два семейства расплавов: смеси галогенидов щелочных с преимущественно кулоновским типом межчастичного взаимодействия и системы с галогенидами серебра, склонными к образованию ковалентных связей [4, 5].

### МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Для измерения плотности двухфазных ионных систем был выбран метод Архимеда, как наиболее просто реализуемый при высоких температурах и обеспечивающий высокую точность измерений. Он основан на определении разности масс твердого груза, висящего в воздухе и погруженного в жидкую фазу. Отношение этой разности к объему поплавка при данной температуре дает величину плотности жидкости. Основные сложности при реализации метода Архимеда заключаются в учете эффектов натекания жидкости на нить, к которой подвешен поплавок под действием сил поверхностного натяжения; конденсации паров соли на нити подвеса при высоких температурах эксперимента, а также теплового расширения поплавка. Дополнительные сложности создает агрессивность исследуемых электролитов, содержащих фторид лития, что вносит ограничения в подборе конструкционных материалов ячейки. Существенным требованиям к экспериментам было по возможности более точное поддержание и измерение температуры в расслаивающихся солях. Это необходимо, для того чтобы иметь достаточные основания для определения состояния системы вблизи критической температуры. Негативное влияние этих факторов в максимально возможной степени было устранено в процессе разработки методики измерения плотности в двухфазных жидких системах при высоких температурах [6–13]. Установка для измерения смонтирована на базе микровесов “Sartorius”, защитный корпус которых имел с измерительной ячейкой общее газовое пространство. В качестве поплавка использован платиновый или золотой цилиндр, подвешенный к коромыслу весов на тонкой платиновой проволоке. Электролит находился в тигле из стеклоуглерода, золота или платины, помещенном в кварцевую пробирку. Температуру поддерживали автоматически с точностью 1 К и измеряли платино-платинородиевой термопарой, которую погружали в середину расплава вблизи границы раздела расслоившихся фаз. Часть термопары, контактирующая с расплавом, была защищена от агрессивного электролита чехлом из платины. Перед проведением всех экспериментов систему вакуумировали, затем заполняли ее чистым аргоном.

Объем цилиндра определяли его взвешиванием в кипяченой дистиллированной воде при 298 К, а затем в чистых расплавленных CsCl и NaCl при нескольких температурах. Из полученных значений  $\Delta m$  и известных плотностей жидкостей [14, 15] находили величины объема, по формуле ( $v = \Delta m / \rho_{\text{ж}}$ ). Такая калибровка автоматически учитывает влияние температуры и втягивающей силы поверхностного натяжения. Использование этих величин объема поплавка при разных температурах для определения плотностей известных солей показывает хорошее совпадение последних со справочными значениями. Неопределенность в определении плотности составляет 2 кг/м<sup>3</sup>.

**Таблица 1.** Плотность верхней  $\rho_1$  и нижней  $\rho_2$  (кг/м<sup>3</sup>) фаз вдоль линии насыщения для расслаивающихся расплавленных смесей

LiF + KBr			LiF + RbBr			LiF + CsBr			LiF + KI			LiF + RbI		
T, K	$\rho_1$	$\rho_2$	T, K	$\rho_1$	$\rho_2$	T, K	$\rho_1$	$\rho_2$	T, K	$\rho_1$	$\rho_2$	T, K	$\rho_1$	$\rho_2$
1101	1806	1920	1123	1826	2436	1120	1846	2690	1115	1750	2454	1119	1810	2755
1127	1809	1914	1133	1823	2401	1145	1828	2663	1136	1752	2430	1132	1806	2738
1144	1810	1912	1153	1816	2385	1153	1820	2647	1149	1758	2408	1149	1808	2719
1161	1812	1909	1173	1810	2349	1196	1806	2591	1163	1760	2393	1171	1804	2688
1175	1813	1903	1193	1793	2314	1209	1787	2565	1174	1762	2378	1192	1808	2657
1191	1816	1894	1211	1778	2271	1217	1773	2579	1187	1764	2377	1214	1807	2629
1210	1823	1881	1228	1762	2231	1238	1763	2503	1198	1765	2356	1234	1810	2618
1223	1827	1875	1243	1767	2204	1264	1736	2503	1211	1767	2358	1255	1807	2596
1230	1832	1870	1251	1764	2179				1229	1771	2339			
1235	1836	1866	1268	1745	2100				1248	1787	2323			
1239	1844	1864	1285	1728	1937				1260	1800	2305			
1241	1849	1862	1295	1720	1872									
1243	1850	1850												
LiF + CsI			LiF + CsCl			LiCl + AgBr			NaCl + AgI					
T, K	$\rho_1$	$\rho_2$	T, K	$\rho_1$	$\rho_2$	T, K	$\rho_1$	$\rho_2$	T, K	$\rho_1$	$\rho_2$			
1134	1796	2765	1143	1861	2365	819	2407	5018	1028	2301	4841			
1156	1782	2729	1173	1875	2325	823	2500	4921	1033	2388	4669			
1161	1779	2722	1203	1904	2268	825	2553	4844	1038	2459	4499			
1176	1773	2699	1215	1917	2236	829	2695	4771	1043	2580	4370			
1196	1765	2669	1225	1926	2212	833	2871	4649	1048	2769	4289			
1213	1760	2644	1237	1961	2173	836	3031	4499	1053	2900	4170			
1233	1753	2613	1243	1975	2152	839	3200	4401	1057	3032	4062			
1251	1747	2586	1253	1990	2095	841	3362	4239	1060	3209	3908			
			1255	2020	2078	842	3471	4117	1063	3440	3780			
			1258	2028	2028	843	3650	3650						

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Величины плотностей сосуществующих фаз для смесей фторида лития с галогенидами калия, рубидия и цезия, а также смесей галогенидов щелочных металлов и серебра для соответствующих температур приведены в табл. 1.

Для наглядности плотности сосуществующих фаз для трех изученных расплавов в зависимости от температуры показаны на рис. 1 и 2.

Известно, что плотность полностью смешивающихся галогенидных расплавов линейно уменьшается с ростом температуры [14, 15] за счет увеличения дефектности объема среды и интенсификации теплового движения ионов. Аналогичным образом ведут себя в зависимости от температуры склонные к сегрегации смеси LiCl + AgBr выше температуры расслаивания [16], а также равновесные фазы на линии насыщения смесей солей, плохо растворимых друг в друге из-за значительной разницы в размерах смешиваемых ионов (LiF + CsI и др.). Ситуация кардинально меняется при пе-

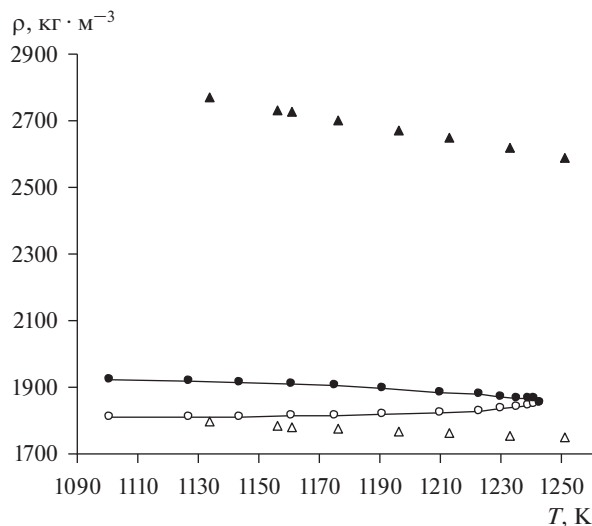


Рис. 1. Зависимость плотности на линии насыщения расплавленных смесей  $\text{LiF} + \text{KBr}$  (○, ●) и  $\text{LiF} + \text{CsI}$  (△, ▲).

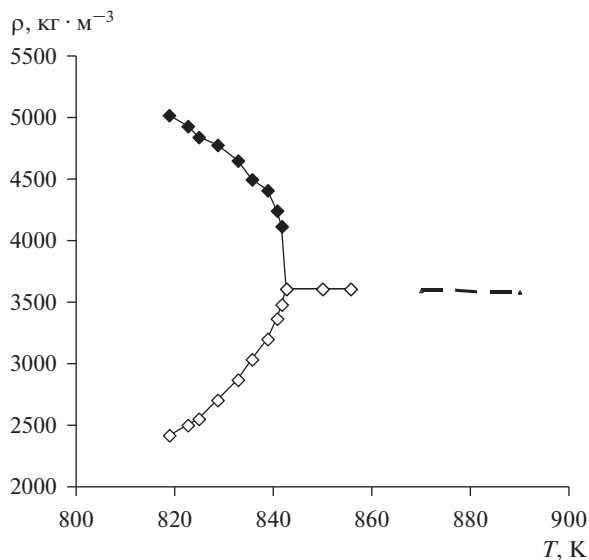


Рис. 2. Зависимость плотности расплавленных смесей  $\text{LiCl} + \text{AgBr}$  в двухфазной и однофазной областях. Пунктиром обозначены результаты [16].

переходе к смесям солей с меньшей разностью в размерах ионов, более склонных к смешиванию при той же температуре. Как видно, температурные зависимости плотности сосуществующих фаз становятся нелинейными и разнонаправленными. Для выяснения причины этой метаморфозы рассмотрим подробнее одну из исследуемых систем,

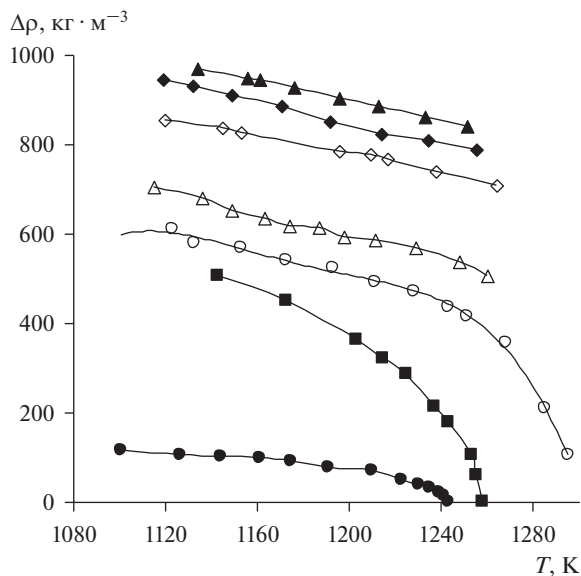
а именно расплав  $\text{LiF} + \text{KBr}$  с точки зрения модели заряженных твердых сфер произвольного диаметра [17]. Анализируемый расплав состоит из следующих ионов:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ . Согласно модели, сегрегация компонентов смеси солей возникает из-за различной экранирующей способности ионов: чем меньше радиус иона, тем лучше его экранирующая способность. Очевидно, что большие ионные потенциалы ( $ze/r$ , где  $ze$  – заряд, а  $r$  – радиус иона) и малая поляризуемость ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{F}^-$  провоцируют смещение обменной реакции  $\text{LiF} + \text{KBr} = \text{KF} + \text{LiBr}$  в сторону образования компонента с наименьшими ионами при температурах ниже критической точки. В результате образуется легкая фаза на основе  $\text{LiF}$  с максимально возможным энергетическим полем. В этом случае компонент с наибольшей суммой радиусов катиона и аниона не может предотвратить изоляцию фазы из-за мощной химической связи  $\text{Li}-\text{F}$  и “выдавливается” сильным полем из объема в поверхностном слое и образует вторую фазу, обогащенную бромидом калия. С ростом температуры, как следует из фазовой диаграммы [18], существенно меняется соотношение концентраций  $\text{LiF}$  и  $\text{KBr}$  в сосуществующих равновесных фазах. В тяжелой фазе, обогащенной бромидом калия, рост температуры сопровождается увеличением концентрации фторида лития. Плотность фторида лития меньше плотности бромида калия, что, как и рост температуры, способствует снижению плотности фазы в целом.

Для легкой фазы, обогащенной фторидом лития, температурный и концентрационный факторы действуют на плотность в противоположных направлениях. По мере возрастания температуры плотности расслоившихся фаз сближаются, как это и должно быть для систем с верхней критической точкой.

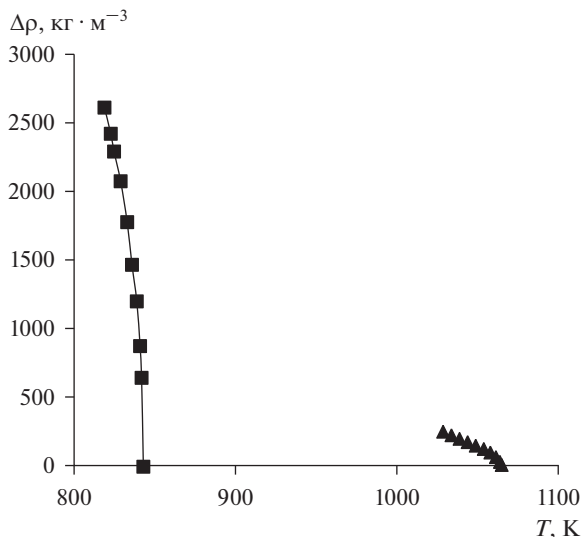
Следует обратить внимание на то, что плотность верхней фазы системы  $\text{LiF} + \text{CsI}$  меньше, чем у той же фазы в системе  $\text{LiF} + \text{KBr}$ , хотя плотность иодида цезия больше плотности бромида калия при одинаковой температуре. Причиной этого факта может быть только меньшая при прочих равных условиях растворимость компонента с большими размерами ионов во фториде лития, что находится в согласии с фазовыми диаграммами сравниваемых смесей [18].

Плотности фаз на линии насыщения для систем с галогенидом серебра меняется сходным образом, демонстрируя разный температурный наклон (рис. 2). График показывает, что, во-первых, плотность расплава критического состава в точке полного смешивания хорошо совпадает с величиной, полученной экстраполяцией данных [16] ( $3.610$  и  $3.619$  г/см<sup>3</sup>, соответственно). Вторая особенность графика заключается в том, что температурные наклоны зависимостей в однофазной и двухфазной областях существенно разнятся. Притом, что знак температурного наклона одинаков для тяжелой фазы и однофазного расплава, темп снижения плотности фазы, обогащенной бромидом серебра, значительно больше, чем это имеет место для однофазной системы. Дополнительным фактором снижения плотности тяжелой фазы является увеличение в ней концентрации хлорида лития, плотность которого меньше плотности галогенида серебра. Увеличение с ростом температуры плотности верхней фазы, обогащенной хлоридом лития, связано с увеличением растворимости галогенида серебра.

Соотношение плотностей фаз, находящихся в термодинамическом равновесии, существенно зависит от размеров смешиваемых ионов. Это следует из графиков, приведенных на рис. 3 и 4, где разность плотностей фаз на линии насыщения,  $\Delta\rho$ , отложены относительно температуры. Как видно, разность плотностей в равновесных фазах уменьшается с ростом температуры. В области низких температур характер этих зависимостей для расплавов щелочных галогенидов с большими катионами и анионами практически одинаков и хорошо передается прямыми линиями. Снижение разности плотностей по мере роста температуры резко ускоряется для смесей галогенидов щелочных металлов с меньшей разностью в размерах ионов и для всех расплавов, содер-



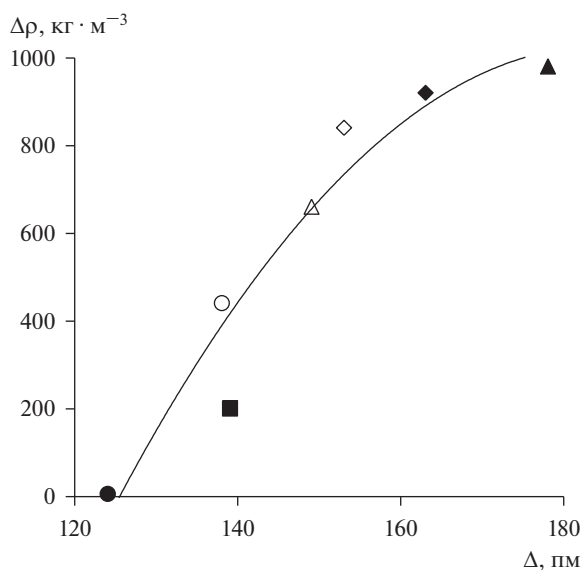
**Рис. 3.** Разность плотностей фаз на линии насыщения для расплавов LiF + KBr (●), LiF + CsCl (■), LiF + RbBr (○), LiF + KI (△), LiF + CsBr (◇), LiF + RbI (◆), LiF + CsI (▲).



**Рис. 4.** Температурная зависимость разности плотностей фаз вдоль линии насыщения для расплавов NaCl + AgI (▲), LiCl + AgBr (■).

жащих галогенид серебра. Для ряда систем удалось максимально приблизиться к температуре, когда плотности фаз стали неразличимыми.

Для понимания роли размерного фактора в механизме фазового перехода жидкость—жидкость в случае расплавленных солевых смесей показателен, на наш взгляд,



**Рис. 5.** Зависимость разности плотностей фаз на линии насыщения от размерного фактора  $\Delta$  для смесей LiF + KBr (●), LiF + CsCl (■), LiF + RbBr (○), LiF + KI (△), LiF + CsBr (◇), LiF + RbI (◆), LiF + CsI (▲) при 1240 К.

рис. 5. Он демонстрирует соотношение между разностью плотностей сосуществующих фаз расслоившихся расплавов с кулоновским характером межчастичных связей при 1240 К и разностью в размерах смешиваемых солей  $\Delta = R_{RX} - R_{LiF}$ . Здесь  $R_{RX}$  представляет собой сумму размеров крупных ионов щелочного металла и галогена, а  $R_{LiF}$  есть сумма радиусов наименьших ионов смеси. Из него следует, что различия в состоянии жидких фаз ионных солевых смесей, находящихся в условиях термодинамического равновесия, тем значительнее, чем больше различаются размерами смешиваемые ионы.

Судя по характеру фазовых диаграмм [19], подобную зависимость разности плотностей сосуществующих фаз относительно размерного фактора  $\Delta = R_{AgX} - R_{RX}$  ( $R_{AgX}$  – сумма радиусов катиона серебра и галогенидного аниона,  $R_{RX}$  – сумма размеров ионов галогена и щелочного металла) можно ожидать и для систем с галогенидом серебра. Для подтверждения этой гипотезы необходимо исследовать другие смеси этого семейства в дополнение к двум рассмотренным в статье системам. Пока лишь можно констатировать одну особенность расплавов с галогенидом серебра. Так, разность плотностей при 843 К в системе LiCl + AgBr близка к нулевому значению. При этой температуре смесь AgI + NaCl остается в твердом состоянии по причине более ионного характера химической связи в хлориде натрия по сравнению с галогенидами лития [20].

Вместе с тем, рис. 5 дает возможность выявить существенное отличие в поведении этих двух семейств расслаивающихся систем. Так, в смесях фторида лития с другими галогенидами щелочных металлов сегрегация не обнаруживается, если размерный фактор,  $\Delta$ , меньше 125 пм (система LiF + KBr). Однако расплавы с галогенидом серебра склонны к расслаиванию в жидком состоянии при существенно меньших значениях размерного фактора. Так, например, для смесей AgI + NaCl разность в суммах радиусов тяжелых и легких компонентов, составляющих стабильную диагональ, равна 52 пм. По-видимому, дополнительным фактором, который способствует расслаива-

**Таблица 2.** Критические характеристики смешивания расслаивающихся ионных расплавов

Расплав	$\Delta$ , пм	$T_k$ , К	$T_k$ , К [18, 19]	$\rho_k$ , кг/м <sup>3</sup>
LiF + KBr	125	1242	1226	1850
LiF + CsCl	139	1257	1185	2028
NaCl + AgI	52	1065	1066	3450
LiCl + AgBr	54	843	843	3650

нию расплавов с галогенидом серебра, является более низкая плотность зарядов вокруг катиона серебра в расплаве по сравнению с галогенидом щелочного металла [21].

Графики на рис. 3 и 4 показывают, что с ростом температуры величины плотностей фаз сближаются. Для ряда расплавов (LiF + KBr, LiF + CsCl, NaCl + AgI и LiCl + AgBr) при некотором значении температуры плотности сравниваются, когда составы фаз выравниваются и системы становятся однофазными. Эта температура соответствует верхней критической точке фазового перехода жидкость–жидкость. Значения критических температур смешивания приведены в табл. 2 вместе с литературными данными [18, 19]. Здесь же даны величины критической плотности.

Как видно, найденные методом измерения плотности величины критической температуры смешивания в пределах 0.5% совпадают с известными значениями, соответствующими вершине купола несмешиваемости [19] для смесей, содержащих галогенид серебра. Для смесей галогенидов щелочных металлов измерения дали более высокие значения  $T_k$  (на 16 и 72 К для LiF + KBr и LiF + CsCl, соответственно). Как сообщают авторы [18, 19], момент фазового перехода жидкость–жидкость фиксировался визуально по помутнению расплава. Этот метод при высоких температурах, несомненно, уступает в точности инструментальному способу.

Данные табл. 2 демонстрируют существенную зависимость критической температуры смешивания от состава солевого расплава. В рамках модели заряженных твердых сфер произвольного диаметра [17] показано, что с ростом разности в размерах ионов компонентов расплавов должно происходить уширение двухфазной области и рост критической температуры смешивания. Экспериментальные величины критической температуры смешивания в целом находятся в соответствии с предсказаниями теории.

Рисунок 6 показывает, что вблизи критической точки смешивания температурная зависимость разности плотностей фаз на линии насыщения с хорошим приближением описывается универсальным уравнением  $\rho^* \approx (T^*)^\beta$ . Здесь  $T^*$  – приведенная температура  $(T_k - T)/T_k$ ,  $\rho^*$  – приведенная плотность  $\Delta\rho/\rho_k$ . Как видно, для обеих смесей галогенидов щелочных металлов критическая экспонента  $\beta = 0.50$ , что соответствует средне-полевому (классическому) поведению ионных расплавов [17, 22]. Семейство расплавов с галогенидом серебра также описывается одним уравнением, но для них критическая экспонента оказалась на 13% меньше (рис. 7), приближаясь к изинговому показателю критичности [23]. Подобное соотношение между критическими экспонентами для двух рассматриваемых семейств солевых систем найдено и при выборе других параметров порядка. Так, согласно более ранним исследованиям скорости звука [24–26], электропроводности [27, 28] и поверхностной энергии [29, 30] этих систем, разница в критических показателях составляет 8–15%.

Отсюда следует важный вывод, что закон соответственных состояний строго выполняется для семейств ионных систем с одинаковым типом парного потенциала. Возможно, в этом кроется корень противоречия в описании критичности систем на основе ионных жидкостей [22, 23]: учет только кулоновских сил предсказывает клас-



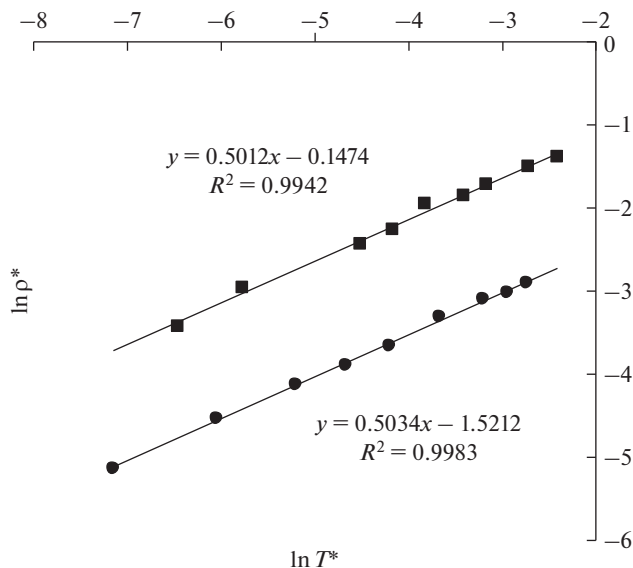


Рис. 6. Зависимость приведенной плотности,  $\rho^*$ , от приведенной температуры,  $T^*$ , для расплавленных смесей LiF + KBr (●) и LiF + CsCl (■) в логарифмических координатах.

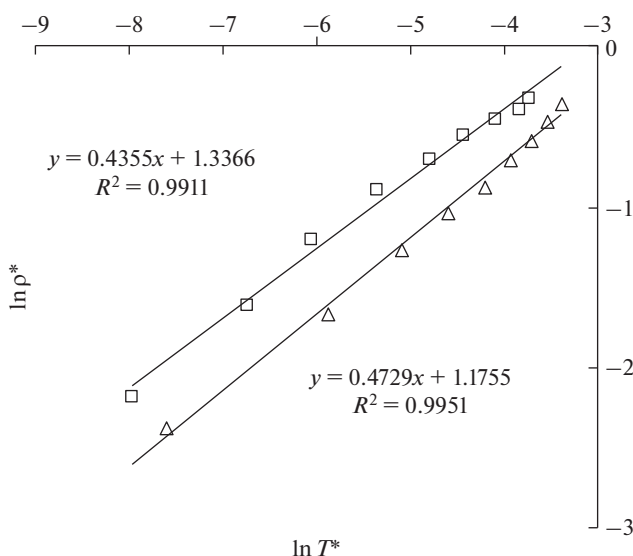


Рис. 7. Зависимость приведенной плотности,  $\rho^*$ , от приведенной температуры,  $T^*$ , для расплавленных смесей NaCl + AgI ( $\Delta$ ) и LiCl + AgBr ( $\square$ ).

сическое поведение систем в окрестностях критической точки смешивания жидкостей, тогда как введение в парный потенциал короткодействующих сил предписывает изинговоe поведение расслаивающихся жидкостей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плотности равновесных фаз для двухфазной области расплавленных смесей щелочных галогенидов друг с другом и с галогенидами серебра получены с использованием метода Архимеда с целью установления роли размера ионов в фазовом переходе жидкость–жидкость. Показано, что изменение плотности вдоль линии насыщения обусловлено суперпозицией влияний теплового движения частиц и состава фаз. Разница в значениях плотности для сосуществующих фаз возрастает с увеличением разницы в размерах замещающих друг друга ионов как для щелочных галогенидных расплавов, так и для смесей с галогенидом серебра. В окрестности критической точки смешения для исследуемых систем строго выполняется теорема о соответствующих состояниях. Однако критические показатели для расплавов, содержащих галогениды серебра, были ниже, чем для щелочных галогенидных расплавов, в которых преобладают дальнедействующие кулоновские силы. Различия в поведении расплава могут быть обусловлены тем, что галогениды серебра занимают промежуточное положение между типичными ионными солями и полностью ковалентными соединениями.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fannin A.A., King L.A., Seegmiller D.W., Oye H.A. Densities and phase equilibria of aluminium chloride-sodium chloride melts // *J. Chem. Eng. Data*. 1982. **27**. № 2. P. 114–119.
2. Carpio R.A., Fannin A.A., Kibler F.C., King L.A., Oye H.A. Densities and phase equilibria of aluminium chloride-lithium chloride melts // *J. Chem. Eng. Data*. 1983. **28**. № 3. P. 34–36.
3. Seegmiller D.W., Fannin A.A., Olson D.S., King L.A. Liquid and Vapor Densities of Aluminium Chloride // *J. Chem. Eng. Data*. 1972. **17**. № 3. P. 295–298.
4. Derrien J.Y., Dupuy J. Structure of molten silver chloride // *J. Phys. Chem. Liquids*. 1976. **5**. № 1. P. 71–91.
5. Onwuagba B.N. The Electronic Structure of AgF, AgCl and AgBr // *Solid Stats Comm*. 1996. **97**. № 4. P. 267–271.
6. Баталова В.Н., Рукавишникова И.В., Степанов В.П. Методика измерения плотностей в расслаивающихся солевых расплавах // *Расплавы*. 2005. № 2. С. 28–34.
7. Рукавишникова И.В., Локетт В.Н., Бурухин А.С., Степанов В.П. Плотность и поверхностное натяжение высокотемпературных расслаивающихся смесей бромидов щелочных металлов с фторидом лития // *Журн. физ. химии*. 2006. **80**. № 12. С. 2139–2143.
8. Рукавишникова И.В., Локетт В.Н., Степанов В.П. Плотность фторидно-йодидных расплавов с ограниченной взаимной растворимостью компонентов // *Журн. физ. химии*. 2008. **82**. С. 241–244.
9. Lockett V.N., Rukavishnikova I.V., Stepanov V.P. Phase Densities of Molten Mixtures of Alkali-Metal Halogenides with Limited Mutual Solubility // *Z. Naturforsch.* 2007. **62a**. P. 303–308.
10. Stepanov V.P. Adiabatic Compressibility along the Two-Phase Saturation Line for the Molten (LiF + CsCl) System // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. **138**. P. 345–349.
11. Степанов В.П. Плотность и адиабатическая сжимаемость смесей LiF + KBr в двухфазной области // *ТВТ*. 2019. **57**. С. 371–376.
12. Stepanov V.P., Kulik N.P., Peshkina K.G. Density of a Dissolving Mixture of Molten AgI + NaCl // *J. Chem. Thermodyn.* 2013. **63**. P. 84–87.
13. Stepanov V.P., Kulik N.P. Density and Adiabatic Compressibility of the Immiscible Molten AgBr + LiCl Mixture // *Z. Naturforsch.* 2017. **72a**. P. 359–363.
14. Smirnov M.V., Stepanov V.P. Density and Surface Tension of Molten Alkali Halides and their Binary Mixtures // *Electrochim. Acta*. 1982. **27**. P. 1551–1563.
15. Janz G.J., Dampier F.W., Lakshminarayan G.R., Lorenz P.K., Tomkins R.P.T. Molten salts, National Standard Reference Data, NBS; National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 1968. **15**. P. 1–168.
16. Brooks H.C., Paul R.L. Densities and Excess Volumes of Fused Halides // *Z. Naturforsch.* 1975. **30a**. P. 64–68.
17. Ткачев Н.К. Ограниченная растворимость солевых расплавов и различия в размерах ионов // *Расплавы*. 1999. № 5. С. 90–94.
18. Margheritis Ch., Flor G., Sinistri C. Miscibility Gap in Fused Salts. VII. Systems of LiF with Alkali Halides // *Z. Naturforsch.* 1973. **28a**. P. 1329–1334.
19. Flor G., Margheritis Ch., Viganò G.C., Sinistri C. Miscibility gap in fused salts. XI. Systems formed with silver halides and lithium or sodium halides // *Z. Naturforsch.* 1982. **37a**. P. 1068–1072.

20. Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: АН СССР, 1962.
21. Wilson M., Madden P.A. Polarization Effects in Ionic Systems from First Principles // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1993. **5**. P. 2687–2706.
22. Fisher M.E. The Story of Coulombic Criticality // *J. Stat. Phys.* 1994. **75**. P. 1–36.
23. Stell S. Criticality and Phase Transitions in Ionic Fluids // *J. Stat. Phys.* 1995. **78**. P. 197–238.
24. Stepanov V.P., Minchenko V.I. Ultrasound Velocity in Dissolving Alkali Halide Melts // *J. Chem. Thermodyn.* 2011. **43**. № 3. P. 467–470.
25. Stepanov V.P., Minchenko V.I. An Anion Effect on the Separation of AgI-Containing Melts Using Sound Waves // *J. Chem. Thermodyn.* 2015. **87**. P. 65–68.
26. Степанов В.П. Скорость ультразвука в расслаивающихся солевых расплавах на линии насыщения // *ТВТ*. 2020. **58**. № 3. С. 344–354.
27. Stepanov V.P., Babushkina L.M., Dokashenko S.I. Liquid + Liquid Equilibrium in Mixtures of Lithium Fluoride with Potassium and Rubidium Halides // *J. Chem. Thermodyn.* 2012. **51**. P. 12–16.
28. Stepanov V.P. Electrical Conductivity of Biphasic Mixtures of Molten Silver Iodide and Lithium Fluoride, Chloride, and Bromide // *Ionics*. 2017. **23**. P. 2055–2060.
29. Lockett V.N., Rukavishnikova I.V., Stepanov V.P., Tkachev N.K. Interfacial Tension in Immiscible Mixtures of Alkali Halides // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. **12**. P. 1139–1144.
30. Stepanov V.P., Kulik N.P. Galvani Potential at Liquid|Liquid Interfaces for Dissolving AgBr + LiCl and AgI + LiCl melts // *Ionics*. 2018. **24**. P. 2851–2856.

## DENSITY OF DISSOLVING SALT MELTS IN THE TWO-PHASE REGION

V. P. Stepanov

*Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

The results of the phase density study along the two-phase saturation line for molten immiscible mixtures LiF + KBr, LiF + CsCl, LiF + RbBr, LiF + KI, LiF + CsBr, LiF + RbI, LiF + CsI, LiCl + AgBr, LiBr + AgI and NaCl + AgI obtained by hydrostatic weighing are summarized. It is shown that the ratio of the equilibrium phase densities significantly depends on the size of the mixed ions. The dependence of the density change away from and near the critical mixing point on the nature of the chemical bond between the ions is discussed.

*Keywords:* salt melts, segregation, criticality, density

## REFERENCES

1. Fannin A.A., King L.A., Seegmiller D.W., Øye H.A. Densities and phase equilibria of aluminium chloride-sodium chloride melts // *J. Chem. Eng. Data*. 1982. **27**. № 2. P. 114–119.
2. Carpio R.A., Fannin A.A., Kibler F.C., King L.A., Øye H.A. Densities and phase equilibria of aluminium chloride-lithium chloride melts // *J. Chem. Eng. Data*. 1983. **28**. № 3. P. 34–36.
3. Seegmiller D.W., Fannin A.A., Olson D.S., King L.A. Liquid and Vapor Densities of Aluminium Chloride // *J. Chem. Eng. Data*. 1972. **17**. № 3. P. 295–298.
4. Derrien J.Y., Dupuy J. Structure of molten silver chloride // *J. Phys. Chem. Liquids*. 1976. **5**. № 1. P. 71–91.
5. Onwuagba B.N. The Electronic Structure of AgF, AgCl and AgBr // *Solid State Comm.* 1996. **97**. № 4. P. 267–271.
6. Batalova V.N., Rukavishnikova I.V., Stepanov V.P. Metodika izmereniya plotnostey v rasslaivayushchikhsya solevykh rasplavakh [Methods for measuring densities in exfoliating salt melts] // *Rasplavy*. 2005. № 2. P. 28–34. [In Russian].
7. Rukavishnikova I.V., Lockett V.N., Burukhin A.S., Stepanov V.P. Plotnost' i poverkhnostnoye natyazheniye vysokotemperaturnykh rasslaivayushchikhsya smesey bromidov shchelochnykh metallov s fluoridom litiya [Density and surface tension of high-temperature stratified mixtures of alkali metal bromides with lithium fluoride] // *Zhurn. fiz. khimii*. 2006. **80**. № 12. P. 2139–2143. [In Russian].
8. Rukavishnikova I.V., Lockett V.N., Stepanov V.P. Plotnost' fluoridno-iodidnykh rasplavov s ogranichennoy vzaimnoy rastvorimost'yu komponentov [Density of fluoride-iodide melts with limited mutual solubility of components] // *Zhurn. fiz. khimii*. 2008. **82**. P. 241–244. [In Russian].
9. Lockett V.N., Rukavishnikova I.V., Stepanov V.P. Phase Densities of Molten Mixtures of Alkali-Metal Halogenides with Limited Mutual Solubility // *Z. Naturforsch.* 2007. **62a**. P. 303–308.

10. Stepanov V.P. Adiabatic Compressibility along the Two-Phase Saturation Line for the Molten (LiF + CsCl) System // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. **138**. P. 345–349.
11. Stepanov V.P. Plotnost' i adiabaticheskaya szhimayemost' smesey LiF + KBr v dvukhfaznoy oblasti [Density and adiabatic compressibility of LiF + KBr mixtures in the two-phase region] // *TVT.* 2019. **57**. P. 371–376. [In Russian].
12. Stepanov V.P., Kulik N.P., Peshkina K.G. Density of a Dissolving Mixture of Molten AgI + NaCl // *J. Chem. Thermodyn.* 2013. **63**. P. 84–87.
13. Stepanov V.P., Kulik N.P. Density and Adiabatic Compressibility of the Immiscible Molten AgBr + LiCl Mixture // *Z. Naturforsch.* 2017. **72a**. P. 359–363.
14. Smirnov M.V., Stepanov V.P. Density and Surface Tension of Molten Alkali Halides and their Binary Mixtures // *Electrochim. Acta.* 1982. **27**. P. 1551–1563.
15. Janz G.J., Dampier F.W., Lakshminarayan G.R., Lorenz P.K., Tomkins R.P.T. Molten salts, National Standard Reference Data, NBS; National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 1968. **15**. P. 1–168.
16. Brooks H.C., Paul R.L. Densities and Excess Volumes of Fused Halides // *Z. Naturforsch.* 1975. **30a**. P. 64–68.
17. Tkachev N.K. Ogranichennaya rastvorimost' solevykh rasplavov i razlichiya v razmerakh ionov [Limited solubility of salt melts and differences in ion sizes] // *Rasplavy.* 1999. № 5. P. 90–94. [In Russian].
18. Margheritis Ch., Flor G., Sinistri C. Miscibility Gap in Fused Salts. VII. Systems of LiF with Alkali Halides // *Z. Naturforsch.* 1973. **28a**. P. 1329–1334.
19. Flor G., Margheritis Ch., Vigano G.C., Sinistri C. Miscibility gap in fused salts. XI. Systems formed with silver halides and lithium or sodium halides // *Z. Naturforsch.* 1982. **37a**. P. 1068–1072.
20. Batsanov S.S. Elektrootritsatel'nost' elementov i khimicheskaya svyaz' [Electronegativity of elements and chemical bond]. Novosibirsk: AN SSSR, 1962. [In Russian].
21. Wilson M., Madden P.A. Polarization Effects in Ionic Systems from First Principles // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1993. **5**. P. 2687–2706.
22. Fisher M.E. The Story of Coulombic Criticality // *J. Stat. Phys.* 1994. **75**. P. 1–36.
23. Stell S. Criticality and Phase Transitions in Ionic Fluids // *J. Stat. Phys.* 1995. **78**. P. 197–238.
24. Stepanov V.P., Minchenko V.I. Ultrasound Velocity in Dissolving Alkali Halide Melts // *J. Chem. Thermodyn.* 2011. **43**. № 3. P. 467–470.
25. Stepanov V.P., Minchenko V.I. An Anion Effect on the Separation of AgI-Containing Melts Using Sound Waves // *J. Chem. Thermodyn.* 2015. **87**. P. 65–68.
26. Stepanov V.P. Skorost' ul'trazvuka v raslaivayushchikhsva solevykh rasplavakh na linii nasyshcheniya [Ultrasound velocity in exfoliating salt melts on the saturation line] // *TVT.* 2020. **58**. № 3. P. 344–354. [In Russian].
27. Stepanov V.P., Babushkina L.M., Dokashenko S.I. Liquid + Liquid Equilibrium in Mixtures of Lithium Fluoride with Potassium and Rubidium Halides // *J. Chem. Thermodyn.* 2012. **51**. P. 12–16.
28. Stepanov V.P. Electrical Conductivity of Biphasic Mixtures of Molten Silver Iodide and Lithium Fluoride, Chloride, and Bromide // *Ionics.* 2017. **23**. P. 2055–2060.
29. Lockett V.N., Rukavishnikova I.V., Stepanov V.P., Tkachev N.K. Interfacial Tension in Immiscible Mixtures of Alkali Halides // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. **12**. P. 1139–1144.
30. Stepanov V.P., Kulik N.P. Galvani Potential at Liquid|Liquid Interfaces for Dissolving AgBr + LiCl and AgI + LiCl melts // *Ionics.* 2018. **24**. P. 2851–2856.