

УДК 541.123.2.034.6-143

КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ ЦЕЗИЯ В РАСПЛАВАХ Cs—CsI

© 2019 г. **В. В. Чебыкин^a**, В. М. Ивенко^{a,*}, Л. А. Циовкина^a^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 09.07.2018

После доработки 15.09.2018

Принята к публикации 07.11.2018

Из тензиметрических данных (20 составов от 0.39 до 90 мол. % Cs) исследования расплавов Cs—CsI получены аппроксимирующие уравнения для коэффициентов активности цезия в конкретных опытах. Обсуждены условия проведения эксперимента и их влияние на погрешность полученных экспериментальных данных.

Ключевые слова: расплавы, растворы, коэффициенты активности, цезий, фторид цезия.

DOI: 10.1134/S0235010619040054

Термодинамические характеристики растворов часто определяют из тензиметрических данных. Для расплавов Cs—CsI давление насыщенных паров измерены статическим тензиметрическим методом на установке, описанной в работе [1]. Материал установки, контактирующий с цезием и иодидом цезия, — сталь 12X18H9T. Коррозионных процессов при контакте иодида цезия с данной сталью данным методом не обнаружено, хотя известно, что данная сталь незначительно взаимодействует со фторидами цезия [2] и калия [3]. Иодид цезия марки х. ч. сушился под вакуумом с последующей очисткой зонной плавкой по методике описанной в работе [4], а цезий особой чистоты (основная примесь калий, менее 0.01 мас. %) запаянный в ампулы, вскрывался и перегонялся в прибор в вакууме при давлении остаточных газов около 1 Па.

Конструкция прибора позволяла после эксперимента изменять концентрацию цезия отгонкой его части в вакууме не вскрывая прибор. Все это позволяет снизить неконтролируемые контакты цезия и его соли с окружающей средой.

Тензиметрический метод измерения позволяет определять общее давление в приборе при определенной температуре расплава. Для определения термодинамических характеристик цезия необходимо знание парциального давления цезия и его концентрацию в расплаве.

Схема расчета [5] позволяет рассчитать концентрацию цезия в расплаве при каждой измеряемой температуре. Общее давление складывалось из парциальных давлений цезия и мономера и димера иодида цезия. Предполагалось отсутствие соединений в паре на основе цезия и его солевого компонента.

Особенностью данных расплавов является большое различие в давлении паров индивидуальных компонентов, отличающиеся в зависимости от температуры на 2–3 порядка. Вклад парциального давления солевого компонента в общее давление заметен лишь для разбавленных растворов щелочного металла. При увеличении концентрации цезия общее давление паров возрастает настолько, что вклад давления солевого компонента приближается к погрешности определения общего давления. Также необходимо отметить, что в области разбавленных растворов цезия солевой компонент проявляет себя как близкий к идеальному, т.к. коэффициент активности его при приближении концентрации к 100% стремится к 1.

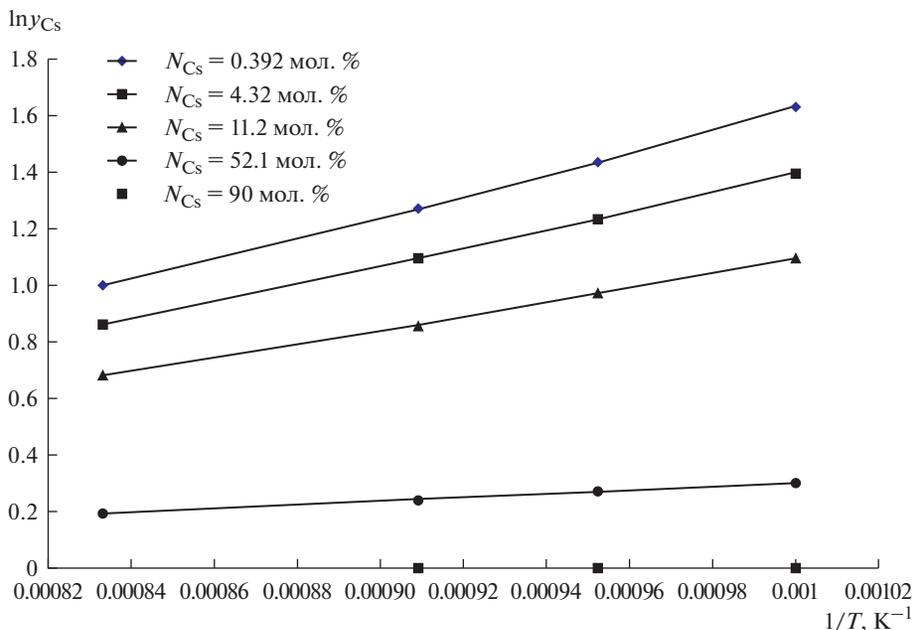


Рис. 1. Зависимость коэффициента активности цезия от температуры для расплавов Cs—CsI.

Схема расчета, однако, учитывала неидеальность солевого компонента после решения уравнения Гиббса—Дюгема и после последующего определения парциального давления цезия вновь позволяла рассчитать коэффициент активности щелочного металла. После сравнения рассчитанных коэффициентов активности цезия в приближении идеальности солевого компонента и после учета его не идеальности делался вывод о целесообразности повторной итерационной процедуры определения неидеальности солевого компонента.

Все необходимые данные по давлению цезия и его иодида рассчитывались с использованием справочника [6]. Из парциального давления пара цезия по этому же справочнику рассчитывалась fugитивность цезия при каждой температуре и fugитивность цезия над индивидуальным цезием при данной температуре. Коэффициент активности цезия в расплаве находили из выражения:

$$\gamma_{\text{Cs}} = f/(f_0 N_{\text{Cs}}).$$

где γ_{Cs} — коэффициент активности цезия, f — fugитивность цезия при его парциальном давлении, f_0 — fugитивность цезия над индивидуальным цезием при данной температуре, N_{Cs} — мольная доля цезия.

Вид аппроксимирующего уравнения для γ_{Cs} :

$$\ln \gamma_{\text{Cs}} = A + \frac{B}{T} + C \cdot (\ln T) \pm \Delta.$$

Коэффициенты уравнения, общая погрешность на доверительном уровне 0.95 с использованием при расчете коэффициента Стьюдента, число экспериментальных точек и интервал температуры исследования в однофазной области для конкретных опытов приведены в табл. 1.

На рис. 1 показана температурная зависимость для экспериментальных данных $\ln \gamma_{\text{Cs}}$ от $1/T$. Видно, что $\ln \gamma_{\text{Cs}}$ в этих координатах линейно убывает с ростом температуры.

Таблица 1

№	$N_{Cs} \cdot 100$	A	B	C	Δ	Число т.	$\Delta T, K$	
1	0.392	-67.6639	12580	8.21672	0.0123	25	926	1190
2	0.606	-44.7019	9575.9	5.3221	0.0120	15	911	1173
3	0.911	-43.2173	9212.5	5.153	0.0163	11	927	1180
4	1.06	-37.4774	8303.4	4.4326	0.0352	13	910	1191
5	1.27	-40.2126	8573.1	4.7999	0.0154	11	915	1242
6	1.32	-40.9292	8896.1	4.8616	0.0102	21	921	1236
7	4.32	-19.3257	5581.5	2.1878	0.0040	28	914	1234
8	7.26	-27.0893	6255.8	3.1893	0.0085	16	898	1253
9	8.48	-12.9962	4310.1	1.4322	0.0108	15	886	1232
10	11.2	-22.4608	5366.6	2.6359	0.0088	21	893	1241
11	19.4	-4.8843	2464.7	0.4777	0.0140	11	880	1219
12	25.4	-15.5206	3531.4	1.5443	0.0100	17	870	1284
13	29.6	-4.2383	1838.9	0.4409	0.0118	12	878	1232
14	37.0	-4.1973	1567.3	0.4545	0.0093	12	878	1234
15	44.2	-0.9632	856.3	0.0722	0.0101	13	870	1200
16	52.1	1.8594	289.3	-0.2600	0.0120	13	870	1200
17	61.7	4.1947	-221	-0.5488	0.0106	16	870	1200
18	70.9	1.2236	29.59	-0.1666	0.0155	12	870	1200
19	79.6	3.3907	-324.46	-0.4364	0.0099	15	870	1200
20	90.0	1.2541	-137.6	-0.1579	0.0138	15	870	1200

На рис. 2 показана концентрационная зависимость коэффициента активности цезия для конкретных опытов при температуре 1050 К.

Видно, что коэффициент активности цезия максимален при небольших концентрациях щелочного металла и резко убывает с ростом его концентрации. После 70 мол. % цезия, его коэффициент активности практически равен 1.

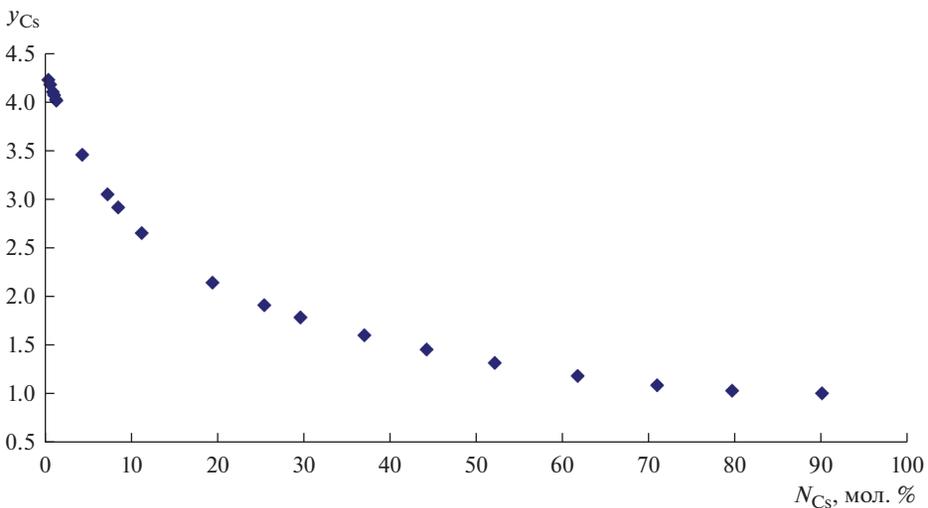


Рис. 2. Зависимость коэффициента активности цезия в расплавах Cs–CsI от его концентрации для температуры 1050 К.

Величины коэффициента активности цезия в этих растворах, по-видимому, меньше чем у всех расплавов щелочных металлов в собственных галогенидах, в том числе они меньше, чем у калия и натрия [7, 8], однако вид зависимости от концентрации и температуры схож. Известно также, что цезиевые металло-солевые смеси не имеют выраженного купола расслоения [9], однако т.к. коэффициенты активности цезия больше 1, то это может указывать на тенденцию к расслоению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов М.В., Чебыкин В.В., Циовкина Л.А., Краснов Ю.Н. Прибор для измерения давления агрессивных высокотемпературных сред статическим методом // Журн. физ. Химии. 1977. **51**. № 7. С. 1848–1850.
2. Чебыкин В.В., Ивенко В.М., Циовкина Л.А., Смирнов М.В. Экспериментальное исследование давления насыщенных паров растворов цезия в его расплавленных галогенидах. I. Система Cs–CsF. Свердловск, 1987. Деп. в ВИНТИ 12.01.1987. № 799. В 87.
3. Ивенко В.М., Циовкина Л.А. Давление насыщенных паров и термодинамические свойства калия, растворенного в расплавленном фториде калия // Расплавы. 1998. № 5. С. 41–47.
4. Шишкин В.Ю., Митяев В.С. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки // Изв. АН СССР, Неорганические материалы. 1982. **18**. № 11. С. 1917–1918.
5. Ивенко В.М., Циовкина Л.А. Коэффициент активности калия в его концентрированных растворах в расплавленных хлориде, бромиде и иодиде калия // Расплавы. 1998. № 5. С. 48–52.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. изд-е / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука. 1978.
7. Smirnov M.V., Chebykin V.V., Tsiiovkina L.A. // *Electrochimica Acta*. 1981. **26**. №. 9. P. 1275–1288.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(81\)85111-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)85111-0)
8. Smirnov M.V. Ivenko V.M. // *Electrochimica Acta*. 1990. **35**. № 2. P. 529–538.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)87040-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)87040-9)
9. Bredig M.A. Mixtures of metals with molten salts. In *Molten salts chemistry* / Ed. by M. Blander. New York etc.: Interscience Publ., 1964. P. 367–425.

The Coefficient of Activity of Cesium in Melts Cs–CsI

V. V. Chebykin¹, V. M. Ivenko¹, L. A. Tsiiovkina¹

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

From tensimetric data (20 compositions from 0.39 to 90.0 mol % Cs) of Cs–CsI melts, approximating equations were obtained for the coefficients of cesium activity in specific experiments. The conditions of the experiment and their influence on the error of the experimental data are discussed.

Keywords: melts, solutions, activity coefficients, cesium, cesium fluoride

REFERENCES

1. Smirnov M.V., Chebykin V.V., Tsiiovkina L.A., Krasnov Yu.N. Pribor dlya izmereniya davleniya agressivnykh vysokotemperaturnykh sred staticheskim metodom [A device for measuring the pressure of aggressive high-temperature media by the static method] // *Zhurnal fiz. Khimii*. 1977. **51**. № 7. P. 1848–1850.
2. Chebykin V.V., Ivenko V.M., Tsiiovkina L.A., Smirnov M.V. Eksperimental'noye issledovaniye davleniya nasyshchennykh parov rastvorov tseziya v yego rasplavlennykh galogenidakh. I. Sistema Cs–CsF. [Experimental study of the saturated vapor pressure of cesium solutions in its molten halides. I. System Cs–CsF.] Sverdlovsk, 1987. Dep. v VINITI 12.01.1987. № 799. В 87.

3. Ivenko V.M., Tsiovkina L.A. Davleniye nasyshchennykh parov i termodinamicheskiye svoystva kaliya, rastvorenogo v rasplavlennom ftoride kaliya [Saturated vapor pressure and thermodynamic properties of potassium dissolved in molten potassium fluoride] // *Rasplavy*. 1998. № 5. P. 41–47.
4. Shishkin V.Yu., Mityayev V.S. Ochistka galogenidov shchelochnykh metallov metodom zonnoy plavki [Purification of alkali metal halides by zone melting] // *Izv. ANSSSR, Neorgan. Materialy*. 1982. **18**. № 11. P. 1917–1918.
5. Ivenko V.M., Tsiovkina L.A. Koeffitsiyent aktivnosti kaliya v yego kontsentrirrovannykh rastvorakh v rasplavlennykh khlорide, bromide i iodide kaliya [The activity coefficient of potassium in its concentrated solutions in molten potassium chloride, bromide and iodide] // *Rasplavy*. 1998. № 5. P. 48–52.
6. Termodinamicheskiye svoystva individual'nykh veshchestv [Thermodynamic properties of individual substances]: Sprav, izd-ye / Pod red. V.P. Glushko. M.: Nauka. 1978.
7. Smirnov M.V., Chebykin V.V., Tsiovkina L.A. // *Electrochimica Acta*. 1981. **26**. №. 9. P. 1275–1288.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(81\)85111-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)85111-0)
8. Smirnov M.V. Ivenko V.M. // *Electrochimica Acta*. 1990. **35**. № 2. P. 529–538.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)87040-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)87040-9)
9. Bredig M.A. Mixtures of metals with molten salts. In *Molten salts chemistry* / Ed. by M. Blander. New York ets.: Interscience Publ., 1964. P. 367–425.