

---

---

УДК 541.123.2.034.6-143

## КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ ЦЕЗИЯ В РАСПЛАВАХ Cs–CsCl

© 2020 г. **В. В. Чебыкин<sup>а</sup>**, **В. М. Ивенко<sup>а, \*</sup>**, **Л. А. Циовкина<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

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

Поступила в редакцию 13.03.2019 г.

После доработки 11.04.2019 г.

Принята к публикации 26.04.2019 г.

Из тензиметрических данных (38 составов от 0.09 до 99.0 мол. % Cs) исследования расплавов Cs–CsCl получены аппроксимирующие уравнения для коэффициентов активности цезия в конкретных опытах, а также общее уравнение, описывающее все экспериментальные точки. Обсуждены условия проведения эксперимента и их влияние на погрешность полученных экспериментальных данных.

*Ключевые слова:* расплавы, растворы, коэффициенты активности, цезий, хлорид цезия

**DOI:** 10.31857/S0235010620020036

Из галогенидных цезиевых расплавов, содержащих металлический цезий, термодинамика хлоридных расплавов наиболее востребована. Электрохимические методы исследования возможны лишь в очень узком концентрационном интервале, да и то наталкиваются на проблемы конструкционных материалов и способы задания необходимой концентрации цезия.

Экспериментальные данные, представленные в данной работе, получены статическим тензиметрическим методом на установке, описанной в работе [1]. Материал установки, контактирующий с цезием и хлоридом цезия, — сталь 12X18H9T. Коррозионных процессов при контакте хлорида цезия с данной сталью данным методом не обнаружено, хотя известно, что данная сталь незначительно взаимодействует со фторидами цезия [2] и калия [3].

Хлорид цезия марки х.ч. сушился под вакуумом ~1–10 Па при нагревании до 500°C с ловушкой, охлаждаемой жидким азотом. Затем хлорид цезия нагревали на воздухе для выжигания оставшихся органических соединений в соли с последующей переплавкой. 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 для определенной температуры расплава. Чтобы определить термодинамические характеристики 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 хлорида цезия. При расчете 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 по-

рядка. Вклад парциального давления солевого компонента в общее давление заметен лишь для разбавленных растворов щелочного металла.

При увеличении концентрации цезия общее давление паров возрастает на столько, 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. Однако программа расчета после решения уравнения Гиббса–Дюгема учитывала неидеальность солевого компонента и в последующем определении парциального давления цезия вновь рассчитывала коэффициент активности щелочного металла. После сравнения рассчитанных коэффициентов активности цезия в приближении идеальности солевого компонента и после учета его неидеальности делался вывод о целесообразности повторной итерационной процедуры определения неидеальности солевого компонента. Все необходимые данные по давлению цезия и его хлорида рассчитывались с использованием справочника [6]. Из парциального давления пара цезия, через вириальное уравнение для пара цезия и мольный объем щелочного металла, по этому же справочнику [6] рассчитывалась фугитивность цезия и фугитивность цезия над индивидуальным цезием при данной температуре.

Коэффициент активности цезия в расплаве находили из выражения:

$$y_{Cs} = f / (f_o \cdot N_{Cs}),$$

где  $y_{Cs}$  – коэффициент активности цезия,  $f$  – фугитивность цезия при его парциальном давлении,  $f_o$  – фугитивность цезия над индивидуальным цезием при данной температуре,  $N_{Cs}$  – мольная доля цезия.

Вид аппроксимирующего уравнения для  $y_{Cs}$  в опытах:

$$\ln \gamma_{Cs} = A + \frac{B}{T} + C \cdot \left(1 - \frac{1050}{T} + \ln \frac{1050}{T}\right) \pm \Delta. \quad (1)$$

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

Все экспериментальные данные можно достаточно точно описать общим уравнением с 13 параметрами.

$$\ln \gamma_{Cs} = (1 - N_{Cs})^2 \cdot \left[ \sum_{i=0}^{m_1} a_i \cdot N_{Cs}^i + \sum_{i=0}^{m_2} b_i \cdot \frac{N_{Cs}^i}{T} + \sum_{i=0}^{m_3} c_i \cdot N_{Cs}^i \cdot \left(1 - \frac{T_o}{T} + \ln \frac{T_o}{T}\right) \right] \pm \Delta. \quad (2)$$

Коэффициенты общего уравнения, погрешность на доверительном уровне 0.95 с использованием при расчете коэффициента Стьюдента, и число экспериментальных точек, вошедших в обработку, приведено в табл. 2.

На рис. 1 показана температурная зависимость для экспериментальных данных  $\ln y_{Cs}$  от  $1/T$ . Видно, что логарифм коэффициента активности цезия в этих координатах линейно убывает с ростом температуры. Коэффициент активности цезия с увеличением концентрации щелочного металла резко уменьшается.

На рис. 2 показана концентрационная зависимость коэффициента активности цезия и его хлорида для конкретных опытов при температуре 1050 К. Здесь же, для сравнения, показана концентрационная зависимость коэффициента активности цезия, рассчитанная по общему уравнению. Видно, что коэффициент активности цезия максимален при небольших концентрациях щелочного металла и резко убывает с ростом его концентрации, асимптотически приближаясь к 1. Видно также, что коэффициент активности хлорида цезия при небольших концентрациях цезия мало отличается от 1. Концентрационная зависимость коэффициента активности цезия, рассчитанная по общему уравнению, хорошо описывает экспериментальные данные.

Таблица 1

№	$N_{Cs} \cdot 100$	A	B	C	$\Delta$	$n$	$\Delta T, K$	
1	0.09	-3.097	5406	-8.327	5.99	34	911	1310
2	0.15	-1.591	4160	-	8.03	13	984	1198
3	0.17	-2.652	5093	-13.035	1.98	22	925	1302
4	0.18	-2.958	5204	-2.294	2.66	15	935	1255
5	0.22	-2.680	5282	-6.860	4.14	19	916	1257
6	0.3	-2.976	5093	-13.804	3.59	7	935	1166
7	1.37	-2.613	4748	-2.657	0.23	12	917	1193
8	1.77	-2.515	4611	-4.101	1.43	8	945	1196
9	1.94	-2.352	4357	-1.687	1.50	7	947	1298
10	2.24	-2.476	4496	-5.088	1.49	12	912	1218
11	4.08	-2.201	4043	-2.104	0.50	16	918	1209
12	5.59	-1.395	3181	-	1.62	12	948	1246
13	6.88	-1.610	3243	-1.070	1.00	17	914	1268
14	8.68	-1.687	3212	-1.334	0.44	12	916	1269
15	10.9	-1.293	2683	-0.844	0.76	11	947	1264
16	13.8	-1.207	2461	-0.528	0.52	20	899	1258
17	24.1	-0.871	1743	-	1.29	17	905	1237
18	31.4	-0.721	1435	0.761	0.36	23	903	1254
19	37.5	-0.519	1087	0.719	0.77	17	903	1242
20	49.1	-0.307	676	1.690	0.67	21	892	1249
21	50.4	-0.457	810	-2.636	2.03	18	843	1188
22	58.9	-0.320	569	1.167	0.6	10	895	1202
23	71.1	-0.197	314	-1.274	1.26	14	840	1188
24	77.1	-0.112	175	-	1.18	27	883	1191
25	78.2	-0.138	189	-	0.80	14	892	1212
26	80.9	-0.206	259	-	1.07	19	862	1174
27	85.6	-0.114	151	0.47	0.54	9	868	1197
28	85.7	-0.087	105	0.615	0.31	37	830	1209
29	88.3	-0.078	62	-	1.40	8	867	1162
30	88.7	-0.084	109	-	1.10	13	869	1193
31	89.8	-0.037	43	0.391	0.47	14	844	1212
32	90.7	-0.064	74	0.714	0.21	9	816	1114
33	91.9	-0.02	-3	0.544	0.74	10	842	1215
34	92.7	-0.037	43	-	0.56	17	782	1188
35	96.1	0.049	-95	-1.003	1.21	16	808	1197
36	97.1	0.082	-82	-	0.61	12	754	1148
37	98.0	0.045	-93	-	0.85	10	855	1180
38	99.0	0.071	-110	-	1.88	16	719	1162

Таблица 2

Параметры уравнения								
1	$a_0$	-2.93290	6	$b_0$	5187.817	11	$c_0$	-5.421
2	$a_1$	15.50184	7	$b_1$	-21955.62	12	$c_1$	37.05028
3	$a_2$	-54.01748	8	$b_2$	73543.42	13	$c_2$	-32.7018
4	$a_3$	78.88302	9	$b_3$	-103251.5	$\Delta =$		0.0211
5	$a_4$	-44.15770	10	$b_4$	53956.81	= число точек		498

Величины коэффициента активности цезия в этих расплавах меньше чем у расплавов калия и натрия [7, 8] в собственных галогенидах, 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.

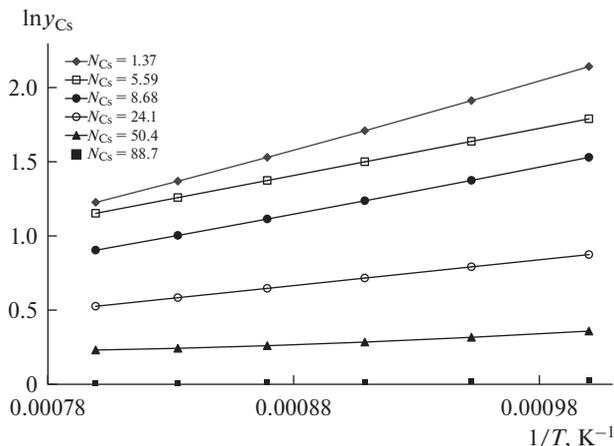


Рис. 1. Зависимость логарифма коэффициента активности цезия от температуры для расплавов Cs–CsCl.

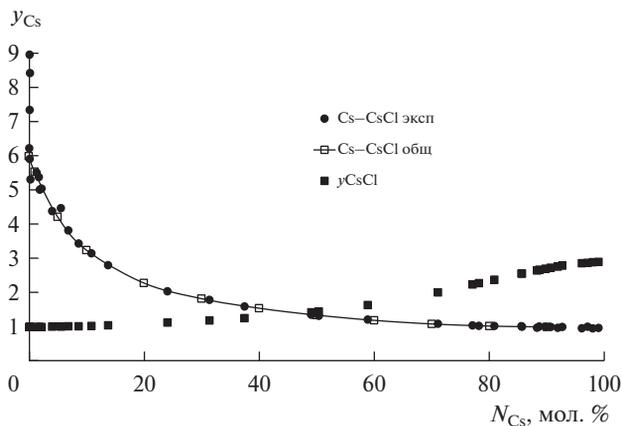


Рис. 2. Зависимость коэффициента активности цезия и его хлорида от концентрации цезия в расплавах Cs–CsCl. Температура 1050 К.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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.
- 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 – В87.
- Ивенко В.М., Циовкина Л.А. Давление насыщенных паров и термодинамические свойства калия, растворенного в расплавленном фториде калия // Расплавы. 1998. № 5. С. 41–47.
- Шишкин В.Ю., Митяев В.С. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. **18**. № 11. С. 1917–1918.
- Ивенко В.М. Давление насыщенных паров и термодинамические свойства растворов калия в расплавленных бинарных смесях его галогенидов. Дисс. канд. хим. наук. Свердловск: Ин-т электрохимии УНЦ АН СССР, 1988.
- Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. изд-е. М.: Наука, 1978, 1982.

7. Smirnov M.V., Chebykin V.V., Tsiovkina L.A. The thermodynamic properties of sodium and potassium dissolved in their molten chlorides, bromides, and iodides // *Electrochimica Acta*. 1981. **26**. № 9. P. 1275–1288.
8. Smirnov M.V., Ivenko V.M. Saturation vapor pressure and thermodynamic properties of potassium solutions in molten binary mixtures of its halides // *Electrochimica Acta*. 1990. **35**. № 2. P. 529–538.
9. Bredig M.A. Mixtures of metals with molten salts. In *Molten salts chemistry*. N.Y. ets.: Interscience Publ. 1964. P. 367–425.

## THE ACTIVITY COEFFICIENT OF CESIUM IN THE MELTS OF THE Cs—CsCl

V. V. Chebykin<sup>1</sup>, V. M. Ivenko<sup>1</sup>, L. A. Tsiovkina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

From tensimetric data (38 compositions from 0.09 to 99.0 mol % Cs) of Cs—CsCl melts, approximating equations were obtained for the cesium activity coefficients in specific experiments, as well as a general equation describing all experimental points. The conditions of the experiment and their influence on the error of the experimental data are discussed.

*Keywords:* melts, solutions, activity coefficients, cesium, cesium chloride

## REFERENCES

1. Smirnov M.V., Chebykin V.V., Tsiovkina 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. C. 1848–1850. (In Russian).
2. Chebykin V.V., Ivenko V.M., Tsiovkina L.A., Smirnov M.V. Eksperimental'noye issledovaniye davleniya nasyshchennykh parov rastvorov tseziya v yego rasplavlennykh galogenidakh. I. Sistema Cs—CsF [Experimental investigation of the pressure of saturated vapors of cesium solutions in its molten halides. I. System Cs—CsF]. Sverdlovsk. 1987. Dep. v VINITI 12.01.1987. № 799 — B87. (In Russian).
3. Ivenko V.M., Tsiovkina L.A. Davleniye nasyshchennykh parov i termodinamicheskiye svoystva kaliya, rastvorenogo v rasplavlennom floride kaliya [Saturated vapor pressure and thermodynamic properties of potassium dissolved in molten potassium fluoride] // *Rasplavy*. 1998. № 5. P. 41–47. (In Russian).
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. C. 1917–1918. (in Russian).
5. Ivenko V.M. Davleniye nasyshchennykh parov i termodinamicheskiye svoystva rastvorov kaliya v rasplavlennykh binarnykh smesyakh yego galogenidov [Saturated vapor pressure and thermodynamic properties of potassium solutions in molten binary mixtures of its halides]. Diss. Cand. Chem. sciences. Sverdlovsk: Inst. of Electrochemistry. UNTS AN SSSR, 1988. (in Russian).
6. Glushko V.P. Termodinamicheskiye svoystva individual'nykh veshchestv: Sprav, izd-ye [Thermodynamic properties of individual substances: Reference book] M.: Nauka, 1978, 1982. (in Russian).
7. Smirnov M.V., Chebykin V.V., Tsiovkina L.A. The thermodynamic properties of sodium and potassium dissolved in their molten chlorides, bromides, and iodides // *Electrochimica Acta*. 1981. **26**. № 9. P. 1275–1288.
8. Smirnov M.V., Ivenko V.M. Saturation vapor pressure and thermodynamic properties of potassium solutions in molten binary mixtures of its halides // *Electrochimica Acta*. 1990. **35**. № 2. P. 529–538.
9. Bredig M.A. Mixtures of metals with molten salts. In *Molten salts chemistry*. New York ets.: Interscience Publ. 1964. P. 367–425.