
УДК 541.1-38-143:532.613.4

МЕЖФАЗНЫЙ СЛОЙ В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

© 2023 г. В. П. Степанов*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 14.12.2022 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 05.02.2023 г.

В статье обобщены результаты исследования свойств межфазного слоя в расслаивающихся смесях LiF + KBr, LiF + CsCl, LiF + RbBr, LiF + KI, LiF + CsBr, LiF + RbI, LiF + CsI, LiCl + AgBr, LiCl + AgI и NaCl + AgI. Установлено, что толщина межфазного слоя увеличивается с ростом температуры, стремясь к бесконечности вблизи критической температуры смешивания. При равных температуре и соотношении размеров ионов толщина межфазного слоя в расплавах, содержащих галогениды серебра, оказалась меньшей, чем в смесях галогенидов щелочных металлов. Энергия образования поверхности для смесей галогенидов щелочных металлов уменьшается по мере увеличения температуры, подчиняясь в окрестностях критической температуры смешивания степенному уравнению с критической экспонентой, равной 1/5. Критическая экспонента для Гальвани-потенциала для смесей, содержащих галогенид серебра, оказалась на 18% меньше критической экспоненты для межфазного натяжения, что связано с особенностями химической связи галогенидов серебра. Показано, что при одинаковой температуре рост разности в размерах смешиваемых ионов приводит к увеличению энергии и уменьшению диффузности переходного слоя вследствие уменьшения взаимной растворимости компонентов в этом направлении.

Ключевые слова: ионный расплав, несмешиваемость, критичность, межфазный слой

DOI: 10.31857/S0235010623030106, **EDN:** PSIJXS

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время внимание исследователей привлечено к двухфазным ионным системам, являющимся перспективными рабочими средами для ряда современных технологий [1–7]. Практически важными направлениями применения двухфазных систем являются экстракция, гетерофазный катализ, коллоидная химия, которые связаны с переходом вещества через межфазную границу из одной фазы в другую. Для эффективного осуществления этих процессов весьма чувствительной является проблема строения и свойств границы раздела фаз. Относительно подробные сведения, касающиеся этой проблемы, содержатся в большом количестве оригинальных статей и обзоров, посвященных растворам органических и неорганических солей в средах с большой диэлектрической постоянной [8–14]. В указанных работах обсуждены результаты исследования строения межфазной границы, ее электрохимические аспекты, особенности ионного межфазного переноса.

Специального внимания заслуживают высокотемпературные расслаивающиеся системы на основе солей галогенидов металлов, не содержащие молекулярного растворителя [15, 16]. Особенности химической связи упомянутых объектов выражаются,

в частности, в их высокой стойкости к радиационному излучению, что делает их пригодными для использования в атомной энергетике [17–19].

Экстракционные возможности двухфазных систем продемонстрированы для солевых смесей $\text{KNO}_3 + \text{AgCl}$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{AgCl}$, $\text{KNO}_3 + \text{AgBr}$, $\text{KNO}_3 + (\text{Li}, \text{Na}, \text{K})_2\text{CO}_3$ и $\text{LiCl} + \text{KAlCl}_4$ [20–23]. Данные по распределению, полученные в этих работах, показывают, что благодаря различной растворимости компонентов в сосуществующих фазах, может быть достигнуто успешное их разделение. Показано, например, что концентрация хлорида цезия в легкой фазе, обогащенной KAlCl_4 , оказалась в 18 раз больше, чем концентрация хлорида цезия в нижней фазе, обогащенной хлоридом лития [22]. Если действительно удастся получить достаточно концентрированный раствор этих продуктов в одной из фаз, появляется возможность их последующего выделения из фазы путем, например, электролиза. На пути реализации этой идеи предстоит решить множество проблем. Одна из них связана с поиском ответа на вопрос, влияет ли растворимое вещество на устойчивость исходной двухфазной системы. Если такое влияние имеет место, то какое количество растворимого вещества можно концентрировать в фазах, которое приведет к слиянию фаз. К настоящему времени, например, известно о существенном влиянии добавок KCl и CsCl на критическую температуру смешивания расплавленной смеси $\text{LiF} + \text{KBr}$ [24].

Для понимания особенностей массопереноса в двухфазных солевых системах необходимы сведения о свойствах границы раздела фаз. В предлагаемой работе обобщены результаты исследования энергии образования и протяженности межфазного слоя применительно к двум семействам расслаивающихся систем галогенидов щелочных металлов и серебра. Выбор объектов обусловлен различной химической природой этих веществ. Щелочные галогениды широко известны как яркие представители солей, взаимодействие между частицами которых с высокой вероятностью может быть сведено к кулоновскому притяжению и отталкиванию ионов.

Галогениды серебра занимают промежуточное положение между соединениями с ионными и чисто ковалентными химическими связями. Об этом свидетельствуют следующие факты:

- температуры плавления щелочных галогенидов, для которых размер катиона был близок к размеру иона серебра, были выше, чем у галогенида серебра (935 К для NaI против 831 для AgI [25]);
- экспериментальные значения изменения объема при температурах плавления для галогенидов серебра намного меньше, чем для щелочных галогенидов [26];
- эффект Холла ионов наблюдался в расплавленном AgI , в то время как сигнал Холла отсутствует в расплавленном NaCl [27].

Нелишне напомнить также, что катионы серебра в присутствии анионов галогенидов могут образовывать ковалентные гибридные орбитали [28], катионы же щелочных металлов этим свойством не обладают. Согласно подробному анализу теоретических и экспериментальных работ, связанных со структурными особенностями солей [29], галогениды серебра плавятся в четырех-координатную структуру, тогда как в жидких щелочных галогенидах каждый ион окружен шестью ионами противоположного заряда. В этом исследовании будет рассмотрено, в том числе, влияние характеристик химической связи на поведение границы раздела фаз.

ТОЛЩИНА МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ

С теоретической точки зрения, интересным является вопрос, насколько плавно меняются свойства системы в переходном слое между двумя фазами, находящимися в условиях термодинамического равновесия. Гуггенгейм [30] полагал, что между гомогенными фазами находится промежуточный слой, свойства которого меняются в направлении, нормальном к плоскости разделяющей границы. По мнению Гуггенгейма,

этот слой заключен между двумя параллельными плоскостями, в окрестностях которых свойства системы не отличаются от свойств соответствующих объемных фаз. Для жидкостей с Ван-дер-Ваальсовым типом межчастичного взаимодействия толщина его не превышает 10^{-6} см из-за малости радиуса действия межмолекулярных сил.

Методами статистической механики Русанову [31] удалось получить строгие соотношения, описывающие изменение плотности жидкости и тангенциальной составляющей тензора давления от расстояния до граничной поверхности, из которых можно рассчитать эффективную толщину межфазного слоя. Оказалось, что для молекулярных жидкостей толщина слоя различна для разных свойств и меняется от единиц до нескольких десятков молекулярных слоев.

Ткачев и Кобелев [32] в рамках модели заряженных твердых сфер рассмотрели поведение границы раздела применительно к расплавленным солям, характеризующимся преимущественно кулоновским межчастичным взаимодействием. Теория предсказывает увеличение диффузности межфазного слоя при приближении температуры к критической точке, причем толщина слоя оказалась зависимой от размеров ионов, входящих в состав расплава.

Удобным способом для экспериментального изучения межфазного слоя является зондирование двухфазной системы на разных удалениях от границы раздела при разных температурах вплоть до критической точки смешивания и при разном соотношении размеров смешиваемых ионов. В работе [33] при измерении скорости звука в двухфазных смесях фторида лития с бромидом калия было показано, что между равновесными фазами есть промежуточный слой толщиной в несколько миллиметров. Для получения более полной информации о параметрах межфазного слоя в зависимости от температуры и природы солевого расплава проведены специальные измерения электросопротивления смесей $\text{LiF} + \text{KBr}$, $\text{LiF} + \text{RbBr}$, $\text{LiF} + \text{CsBr}$, $\text{LiF} + \text{RbI}$, $\text{LiF} + \text{CsI}$, $\text{LiF} + \text{CsCl}$, $\text{LiF} + \text{AgI}$, $\text{LiCl} + \text{AgI}$, $\text{LiBr} + \text{AgI}$, $\text{NaCl} + \text{AgI}$, составы которых близки к вершине купола несмешиваемости, а компоненты существенно различаются размерами своих ионов [33–40].

Для решения поставленной задачи сконструирована установка, позволяющая измерять электросопротивление на любой глубине расплавленной двухфазной системы. При фиксированных температуре и глубине погружения измерительных электродов в расплав измеряли комплексный импеданс электродной системы с использованием станции Zahner electric IM6E и потенциостата-гальваностата Parstat 2273 в интервале частот от 1 Гц до 1 МГц. Обработкой импеданса системы по стандартной методике находили сопротивление электролита. Абсолютная ошибка определения составила 0.5%. Воспроизводимость результатов была лучше 0.1%.

Измерения проводили при шаговом погружении электродов в расплавы. На рис. 1 в качестве примера приведены зависимости значений удельной электропроводности, κ , расплава $\text{AgI} + \text{NaCl}$ от глубины погружения L при разных температурах. Как видно, для каждой из фаз при постоянной температуре на некотором расстоянии от границы раздела сопротивление остаются постоянными независимо от положения электродов в пространстве. В переходной зоне вблизи границы раздела значения сопротивления меняются плавно при переходе от одной фазы к другой. Повышение температуры приводит к тому, что ширина переходной зоны увеличивается. Для системы, указанной выше, при 1065 К наблюдается переход от двухфазной системы к однофазной, при этом электросопротивление на любой глубине погружении электродов в расплав остается постоянным при устоявшейся температуре.

Графики (рис. 2) показывают, как меняется протяженность переходного слоя L в зависимости от температуры для семейства галогенидов щелочных металлов. Следует подчеркнуть, что, скорее всего, влияние границы раздела распространяется на бесконечно большое число слоев. Поэтому речь может идти об эффективной толщине слоя, в котором в пределах ошибок измерения еще можно уловить разницу величин

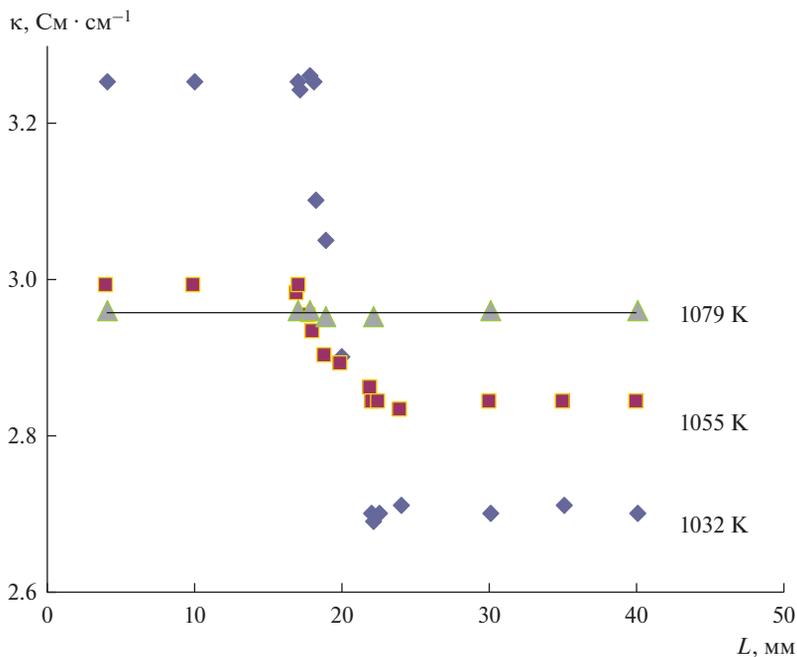


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности, κ , расплава AgI + NaCl от глубины погружения L при разных температурах.

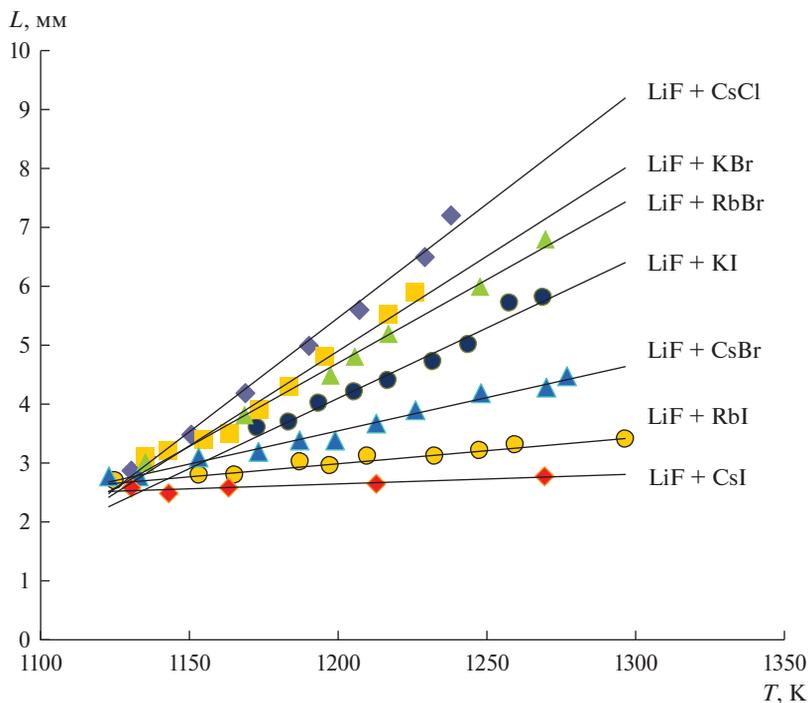


Рис. 2. Зависимость эффективной толщины межфазного слоя для расслаивающихся смесей галогенидов щелочных металлов от температуры.

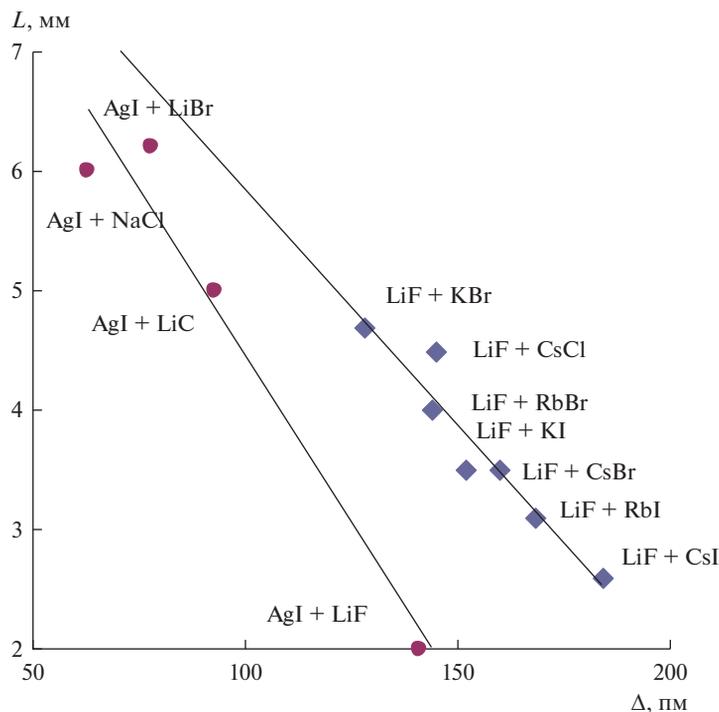


Рис. 3. Зависимость эффективной толщины межфазного слоя от размерного фактора для смесей LiF + KBr, LiF + CsCl, LiF + RbBr, LiF + KI, LiF + CsBr, LiF + RbI, LiF + CsI, LiF + AgI при 1175 К, LiCl + AgI, NaCl + AgI при 1170 К, LiBr + AgI при 970 К.

электросопротивления фазы и прилегающей к ней части межфазного слоя. С ростом температуры толщина слоя увеличивается, что находится в согласии с теоретическими выводами [32]. Для всех изученных расплавов температурная зависимость L вдали от критической точки смешивания практически линейна. Обращает на себя внимание меняющийся температурный наклон толщины слоя для расплавов разного состава. Он наименьший у смеси LiF + CsI, сумма радиусов катиона и аниона тяжелого галогенида которой составляет 387 пм, и наибольший у расплава LiF + KBr, где эта сумма существенно меньше (333 пм) [41].

Аналогичные температурные зависимости толщины межфазной границы получены для смесей галогенидов щелочных металлов с галогенидами серебра.

Диффузность слоя, как показывают измерения, зависит от соотношения размеров ионов, входящих в состав смесей. В этом убеждает рис. 3, где эффективная толщина межфазного слоя L отложена относительно размерного фактора Δ , представляющего собой разность сумм радиусов ионов компонентов для стабильной диагонали изученных систем. При одной и той же температуре толщина слоя между соприкасающимися фазами наименьшая в системе LiF + CsI, увеличиваясь для семейства галогенидов щелочных металлов по мере замены большего катиона или аниона на меньший ион. Эта тенденция заметна и для расплавов с иодидом серебра. Вместе с тем, в поведении этих двух семейств расплавов имеется заметное отличие. Графики рис. 3 показывают, что при одинаковом соотношении размеров смешиваемых ионов диффузность межфазного слоя в системах с галогенидом серебра существенно меньше той, которая ха-

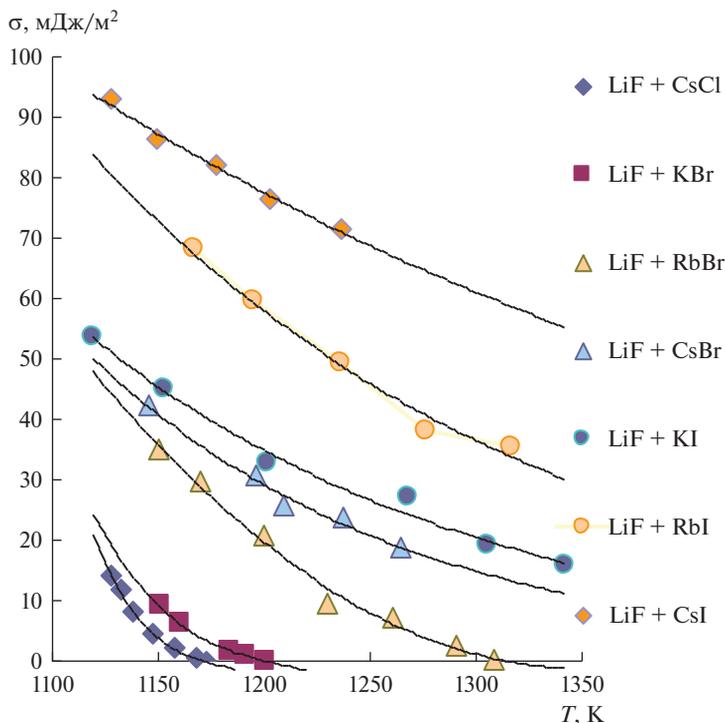


Рис. 4. Величины межфазного натяжения для расплавленных взаимных смесей галогенидов щелочных металлов в зависимости от температуры.

рактерна для смесей галогенидов щелочных металлов. Этот экспериментальный факт нуждается в дополнительных исследованиях. Одной из причин эффекта может быть разная природа химической связи в указанных системах [29].

ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ

Важнейшей характеристикой устойчивости гетерофазной системы является энергия образования границы раздела фаз: чем больше энергия, тем стабильнее ведет себя система при изменении внешних факторов. В рамках комплексного исследования расслаивающихся систем заметное место занимает поиск закономерностей в изменении межфазного натяжения в месте контакта двух взаимно насыщенных расплавов галогенидов щелочных металлов и установление характера зависимости натяжения от температуры, в том числе в окрестностях критической точки смешивания.

Межфазное натяжение измерено методами веса мениска и отрыва. Экспериментальная установка и методика эксперимента подробно описаны в работах [42–45].

На рис. 4 приведены экспериментальные величины межфазного натяжения для расплавленных взаимных смесей галогенидов щелочных металлов в зависимости от температуры. Анализ полученных результатов показывает, что межфазное натяжение на границе двух жидких сред, σ , для всех исследованных смесей оказывается существенно меньше суммы поверхностных натяжений компонентов системы на границе с собственным паром, σ_1 и σ_2 [46]. Так, например, межфазное натяжение для смеси LiF + RbBr при 1150 К равно 35,0 мДж/м², тогда как величины поверхностного натя-

Таблица 1. Соотношение между работой адгезии и концентрационным интервалом несмешиваемости для смесей галогенидов щелочных металлов

Система	LiF + CsCl	LiF + KBr	LiF + RbBr	LiF + CsBr	LiF + KI	LiF + RbI	LiF + CsI
W , мДж/м ²	305	308	278	264	255	232	211
x_{LiF}	0.33–0.96	0.22–0.95	0.17–0.97	0.09–0.99	0.08–0.99	0.04–0.995	0.01–0.999

жения жидких LiF и RbBr равны при этой температуре 236.8 и 76.3 мДж/м² соответственно. Причиной этого экспериментального факта является, по-видимому, адгезия, W , возникающая в результате межчастичного взаимодействия в плоскости контакта фаз. Соотношение между величинами поверхностного натяжения каждого компонента смеси на границе с его паром и их межфазным натяжением передается уравнением Дюпре $W = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma$. Рассчитанные величины работы адгезии при 1150 К для изученных систем с использованием экспериментальных значений поверхностного натяжения солей [46] приведены в табл. 1. Здесь же указан интервал концентраций фторида лития, x_{LiF} (в мольных долях), ограничивающий купол несмешиваемости на линии кристаллизации [15].

Как видно, имеется четкая корреляция между работой адгезии и взаимной растворимостью компонентов в сосуществующих фазах, а именно, увеличение адгезии сопровождается ростом растворимости. Для указанных выше систем найдено также, что работа адгезии увеличивается с ростом температуры, т.е. по мере приближения к температуре полного смешивания компонентов. Совокупность этих двух фактов свидетельствует о том, что работу адгезии следует рассматривать в качестве важного критерия устойчивости двухфазных жидких систем. Действительно, чем адгезия больше, тем значительнее взаимодействие разнородных частиц, так что в конечном итоге межчастичные силы в каждой из соприкасающихся фаз уже не в состоянии препятствовать переходу частиц через межфазную границу. Таким образом, условие полной смешиваемости двух расплавов заключается в том, чтобы работа адгезии стала равной сумме свободных энергий образования поверхности каждого расплава, граничащего с насыщенным паром этого расплава.

Полученные экспериментальные данные, приведенные на рис. 4, фиксируют уменьшение межфазного натяжения с увеличением температуры для всех исследуемых расплавов. Аналогичная зависимость найдена также для поверхностного натяжения расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей [46], что вызвано в основном интенсификацией теплового движения частиц. Однако более тщательный анализ этих данных показывает, что температурный наклон межфазного натяжения существенно превышает таковой, найденный для поверхностного натяжения однофазных расплавов. Так, изменение температуры на 100 К сопровождается изменением поверхностного натяжения однофазных расплавов на 5.5–9.8 мДж/м² в зависимости от сорта соли, тогда как межфазное натяжение меняется при этом на 19–30 мДж/м². Дополнительным фактором, влияющим на изменение энергии поверхности, является, концентрирование на межфазной границе компонентов с наименьшей энергией образования собственной поверхности. Из результатов работы [46] следует, что в бинарных смесях галогенидов щелочных металлов с общим катионом поверхностноактивным является наибольший по размеру анион. В смесях с общим анионом поверхностный слой обогащен по сравнению с объемом расплава катионами большего размера. Применительно к рассматриваемым в данной работе взаимным системам без общих ионов в поверхностном слое должны накапливаться как катионы, так и анионы с наибольшими размерами. Когда разность в составах поверхностного слоя и объема расплава достигнет некоторого критического значения, на базе поверхностного

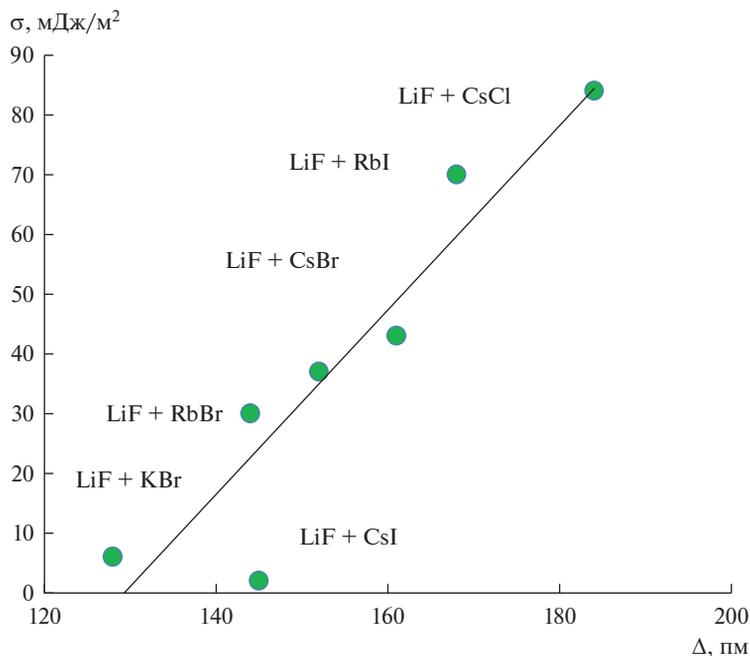


Рис. 5. Зависимость межфазного натяжения в смесях галогенидов щелочных металлов от соотношения размеров ионов при 1160 К.

слоя, обогащенного наиболее тяжелым компонентом, сформируется вторая фаза. Надо упомянуть, что предпосылки к расслаиванию тройных взаимных систем можно увидеть уже при температуре выше критической. Методом молекулярной динамики на примере смеси $\text{LiF} + \text{KBr}$ показано, что локальная среда благоприятствует формированию такого ближнего порядка, при котором меньшие ионы образуют свою первую координационную сферу вокруг меньших противоионов, а более крупные ионы – из своей первой координационной сферы вокруг более крупных противоионов [47]. Эта тенденция наблюдалась при температурах выше критической точки смешивания, когда система в целом оставалась макроскопически однородной. Ожидаемо, что снижение температуры будет способствовать увеличению микронеоднородности и, в конечном итоге, распаду системы на две фазы. По-видимому, именно по такому сценарию развиваются события в смесях щелочных галогенидов с фторидом лития, для расплава которого поверхностное натяжение максимально из всего ряда этого класса соединений. В соответствии с указанной логикой, из фазы, обогащенной фторидом лития, в максимальной степени должен “выжиматься” галогенид щелочного металла с наибольшими размерами ионов. Это действительно имеет место в изученных расплавленных системах.

На рис. 5 значения межфазного натяжения при 1160 К отложены относительно размерного фактора Δ . Из представленных графиков следует, что межфазное натяжение в расплавленных смесях фторида лития с бромидом и иодидами щелочных металлов возрастает с увеличением радиуса катиона щелочного металла в ряду $\text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. Аналогичным образом меняется энергия границы раздела фаз с размером аниона при одном и том же катионе: она наибольшая в расплавах, содержащих иодид цезия, и уменьшается при переходе к смесям с бромидом и далее с хлоридом цезия ($\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$).

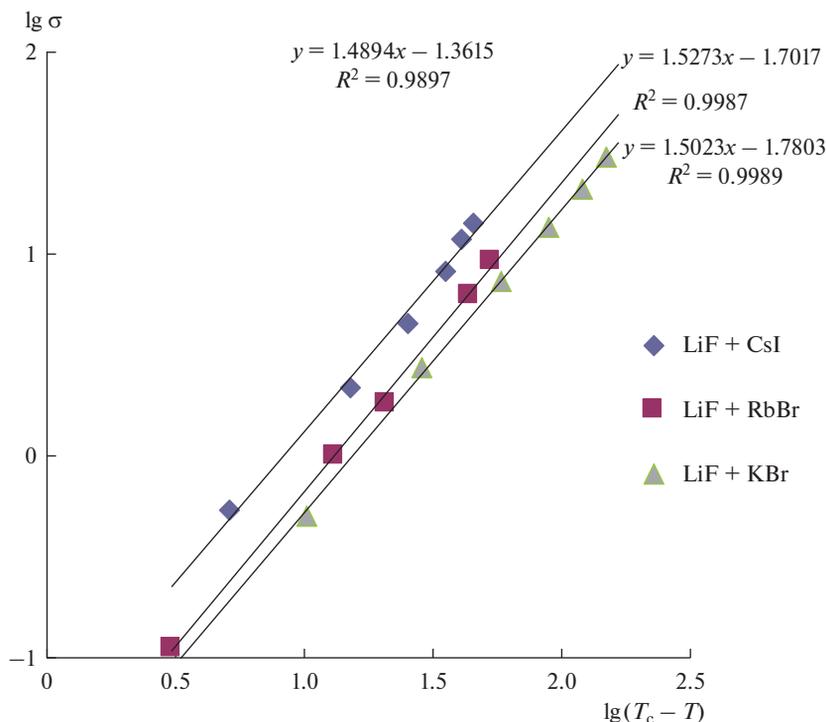


Рис. 6. Температурная зависимость межфазного натяжения для двухфазных расплавов LiF + CsCl, LiF + KBr и LiF + RbBr в логарифмических координатах.

В рамках современной теории фазовых переходов и критических явлений [48] показано, что вблизи критической точки T_c межфазное натяжение изменяется в зависимости от температуры согласно степенному закону $\sigma \approx (T_c - T)^\mu$. Как оказалось, критическая экспонента μ здесь равна $5/4$ для систем с короткодействующими силами между частицами и близка $3/2$ для систем с длиннодействующим кулоновским взаимодействием частиц. Оценить критическую экспоненту для ионных расслаивающихся расплавов удалось не для всех систем. Лишь в экспериментах с системами LiF + CsCl, LiF + KBr и LiF + RbBr удалось максимально приблизиться к температурам (1176, 1208 и 1318 К соответственно), когда межфазное натяжение достигает нулевого значения. Указанные выше значения температур близки к температурам максимума купола не смешиваемости [15], являющимся критическими температурами фазового перехода жидкость–жидкость, T_c . Вблизи критической точки температурная зависимость межфазного натяжения с хорошим приближением описывается уравнением Ван-дер-Ваальса $\sigma \approx (T_c - T)^{3/2}$ (рис. 6). Среднеполевой тип критичности жидких взаимных смесей галогенидов щелочных металлов установлен также в исследованиях плотности [7] и скорости звука [5] в окрестности критической точки смешивания. Для остальных смесей галогенидов не удалось приблизиться к температурам полной смешиваемости компонентов из-за сложностей с выбором конструкционных материалов. Они, по-видимому, лежат существенно выше приведенных выше значений.

МЕЖФАЗНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СОЛЕВЫХ СМЕСЯХ

Согласно классическим представлениям о капиллярности, энергия межфазной границы определяется градиентом плотности и локального давления в месте контакта фаз [49]. Эта аксиома, однако, в полной мере справедлива применительно к молекулярным системам. Специфика ионных систем предполагает, что, наряду с градиентом плотности, в поверхностном слое имеет место также пространственное разделение зарядов, обусловленное различными размерами и зарядами ионов. Анализ имеющихся экспериментальных данных о поверхностном натяжении расплавленных щелочных галогенидов с учетом различных размеров ионов показал, что величина натяжения хорошо коррелирует с размерной асимметрией соответствующих солей [50]. Оказалось, что максимальное поверхностное натяжение наблюдалось для солей с ионами близкого размера (RbBr, CsI). Наибольшие отклонения от этого максимального значения наблюдались для солей, содержащих ионы с наибольшими различиями в ионных радиусах (LiI и CsF). Причиной эффекта может быть существование контактного потенциала Гальвани на границе между расплавом и его паром, который вносит свой вклад в энергию образования поверхностного слоя. В окрестности критической температуры асимметричного электролита Дебая–Хюккеля такая контактная разность потенциалов возникает за счет различных потенциалов ионной атмосферы, которые действуют на катионы и анионы сосуществующих фаз [32]. Было показано, что для жидких галогенидов щелочных металлов этот контактный потенциал пропорционален размерной асимметрии их ионов. Подобный скачок потенциала существует не только на границе электролит–пар, но и на границе раздела двух несмешивающихся электролитов [51–54]. В работах показано, что знак и амплитуда межфазного потенциала на структуру пограничного слоя, скорость межфазного переноса вещества и т.п. Для некоторых систем приведены величины скачка потенциала [51, 55], укладываемые в интервале 10–130 мВ. В расплавах хлорида серебра с нитратами щелочных металлов найдено [55], что межфазный потенциал уменьшается с ростом температуры. Из-за ничтожно малой взаимной растворимости компонентов в этих системах не удалось приблизиться к критической температуре смешивания. Столь скудный материал относительно поведения межфазного потенциала в окрестностях критической точки объясняется сложностью при его измерениях. Дело в том, что с термодинамической точки зрения измерение разности внутренних потенциалов фаз возможно, если их химический состав одинаков и если система находится в равновесии. В системах с расплавленными солями возникает также проблема с организацией равновесных рабочих электродов. В определенной мере эти сложности удалось преодолеть в исследованиях температурной зависимости межфазного потенциала в расслаивающихся расплавленных смесях галогенидов серебра с хлоридами лития и натрия [56, 57].

Контактный потенциал, E , на границе между равновесными фазами для ограниченно смешивающихся расплавленных систем $\text{AgI} + \text{NaCl}$, $\text{AgI} + \text{LiCl}$ и $\text{AgBr} + \text{LiCl}$ был найден путем измерения электродвижущей силы (ЭДС) ячейки с двумя серебряными электродами.

$\text{Ag} | x'\text{AgX} + (1 - x')\text{LiCl}$ (или NaCl) $| x''\text{AgX} + (1 - x'')\text{LiCl}$ (или NaCl) $| \text{Ag}$ в диапазоне температур от точки плавления до температуры, максимально близкой к критической температуре смешивания (здесь X^- это I^- или Br^-). Значения межфазного потенциала для изученных жидких систем показаны в зависимости от температуры на рис. 7. Как видно, для всех расплавов имеет место отрицательный температурный коэффициент для скачка потенциала на границе между равновесными фазами. Опытные кривые температурной зависимости для E имеют кривизну, подобную кривизне, найденной для температурных зависимостей межфазного натяжения в несмешивающихся смесях расплавов галогенидов щелочных металлов (рис. 4). Экстраполяция кривых на ось

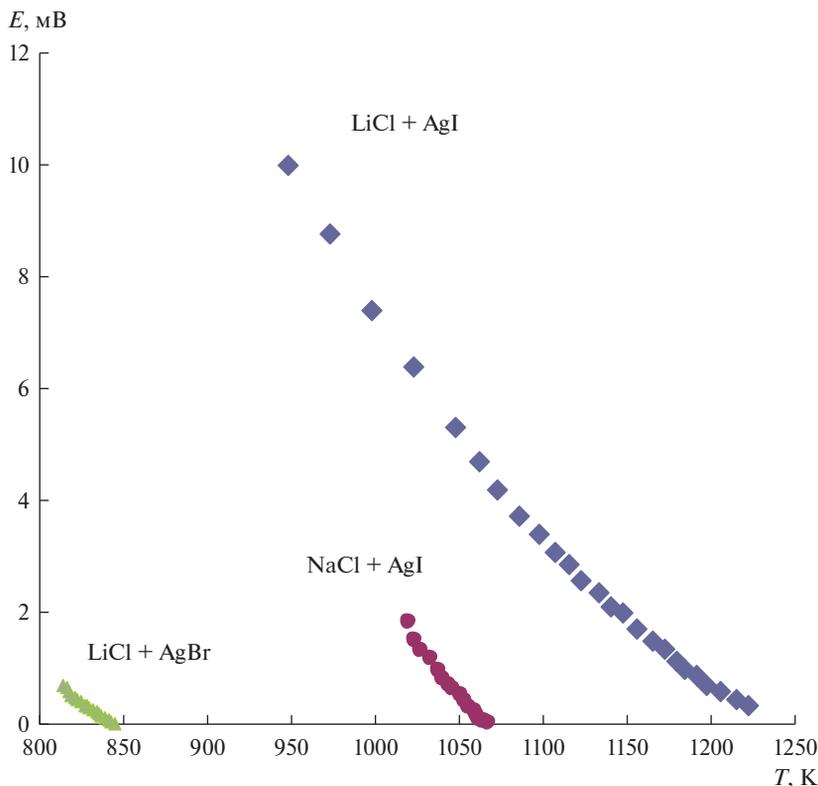


Рис. 7. Температурная зависимость межфазного потенциала для расплавов $\text{AgI} + \text{NaCl}$, $\text{AgBr} + \text{LiCl}$ и $\text{AgI} + \text{LiCl}$.

температуры дает возможность определить температуру, при которой скачок потенциала на межфазной границе исчезает. Точки пересечения экспериментальных кривых с осью температур составляли 843, 1067 и 1248 К для расплавов $\text{AgBr} + \text{LiCl}$, $\text{AgI} + \text{NaCl}$ и $\text{AgI} + \text{LiCl}$, соответственно. Эти значения хорошо согласуются с координатами максимальных точек купола несмешиваемости [16] исследуемых систем. Тот факт, что температура, при которой межфазный потенциал равен нулю, соответствует верхней критической точке смешивания, T_c , позволяет рассматривать межфазный потенциал как удобный параметр порядка при изучении особенностей фазовых переходов в ионных конденсированных системах. Следуя основным положениям теоремы о соответственных состояниях, знание критических точек, T_c , дает возможность классифицировать фазовый переход жидкость–жидкость в исследуемых системах. Для этого была проанализирована температурная зависимость межфазного потенциала в виде универсального уравнения $E \approx T^{*n}$, где $T^* = (T_c - T)/T_c$. Характер этой зависимости для указанных расплавов в логарифмических координатах показан на рис. 8. Как видно, экспериментальные точки хорошо укладываются на прямой линии с наклоном равным 1.228 (достоверность аппроксимации $R^2 = 0.992$).

Имеет смысл сравнить полученное значение критического показателя для межфазного потенциала с найденным для температурной зависимости межфазного натяжения. Для смесей галогенидов щелочных металлов критическая экспонента, как следу-

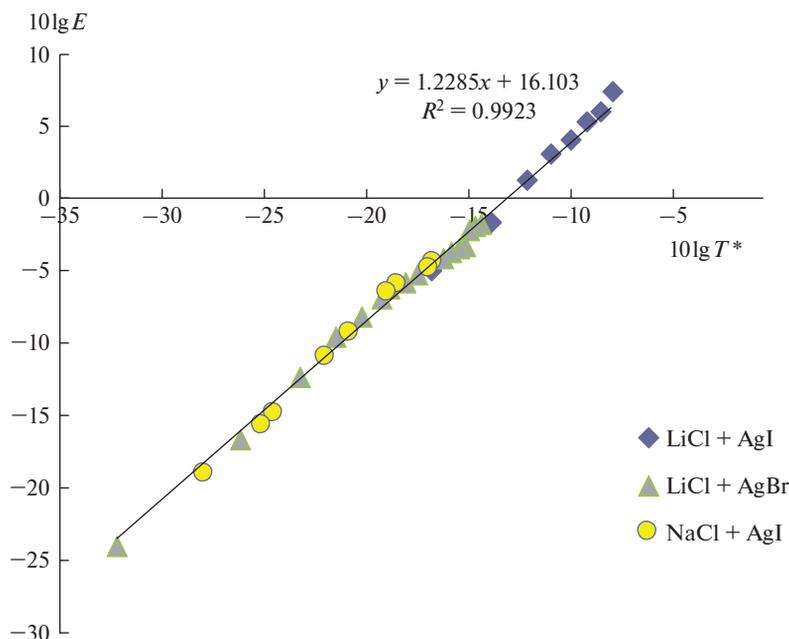


Рис. 8. Межфазный потенциал как функция приведенной температуры в логарифмических координатах для двухфазных смесей $\text{AgI} + \text{NaCl}$, $\text{AgBr} + \text{LiCl}$ и $\text{AgI} + \text{LiCl}$.

ет из рис. 6, равна 1.5. Если представить межфазное натяжение σ в виде суммы двух членов $\sigma = \sigma_d + \sigma_e$ (первый член, σ_d , связан с изменением плотности в переходной зоне между фазами, а второй член, σ_e , обусловлен наличием электрического потенциала на границе раздела асимметричных электролитов), логичным представляется наличие корреляции между характерами их температурных зависимостей. Рисунки 6 и 8 показывают, что критический показатель для межфазного потенциала на 18% меньше критической экспоненты для межфазного натяжения. Эти различия в критических показателях могут быть связаны как с особенностью влияния температуры на энергию поверхности, вызванную электрическим полем, так и различной природой химической связи в исследуемых объектах, обсужденной во введении. Более ранние исследования плотности [7] и скорости звука [5] двухфазных смесей галогенидов щелочных металлов друг с другом и с галогенидами серебра показали, что для первых характерны классические критические показатели, в то время как для расплавов, содержащих галогенид серебра, критические показатели оказались на 13% меньше. Отсюда следует, что природа химической связи между ионами действительно играет важную роль в поведении ионных систем вблизи критической точки. Чтобы установить причину расхождения в критических показателях для межфазного натяжения и межфазного потенциала, необходимы прямые измерения температурной зависимости межфазного натяжения в двухфазных расплавах, содержащих галогенид серебра.

В теоретическом анализе систем, проявляющих кулоновские взаимодействия между ионами в рамках модели заряженных твердых сфер произвольного диаметра, с учетом исключенного объема, показано, что свойства фаз на линии насыщения жестко связаны с размером ионов [58]. Согласно этой модели, взаимная растворимость солей уменьшается с увеличением разницы в размерах смешиваемых ионов. На рис. 7 можно видеть влияние фактора размера на межфазный потенциал для исследованных рас-

плавов. Как видно, для этого семейства расплавов замена аниона брома ионом йода приводит к значительному повышению критической температуры полного смешивания компонентов. Также заметно, что разница в составах контактирующих фаз при одной и той же температуре увеличивается с увеличением разницы в размерах анионов. Например, при 1070 К скачок потенциала на границе раздела фаз в системе $\text{AgI} + \text{LiCl}$ составляет 4 мВ, в то время как расплавленные смеси $\text{AgI} + \text{NaCl}$ и $\text{AgBr} + \text{LiCl}$ уже являются монофазной в этих условиях. Исходя из этого, по-видимому, можно говорить об универсальности влияния размерного фактора на свойства фаз на линии насыщения для ионных расплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты исследования межфазной границы расслаивающихся солевых смесей $\text{LiF} + \text{KBr}$, $\text{LiF} + \text{CsCl}$, $\text{LiF} + \text{RbBr}$, $\text{LiF} + \text{KI}$, $\text{LiF} + \text{CsBr}$, $\text{LiF} + \text{RbI}$, $\text{LiF} + \text{CsI}$, $\text{LiF} + \text{AgI}$, $\text{LiCl} + \text{AgI}$, $\text{NaCl} + \text{AgI}$ и $\text{LiBr} + \text{AgI}$ в широком интервале температур состоят в следующем:

- эффективная толщина слоя между равновесными фазами увеличивается с ростом температуры и уменьшением размерного фактора, представляющего собой разность сумм ионных радиусов для компонентов стабильной диагонали систем;
- при равных температуре и соотношении размеров ионов толщина переходного слоя в расплавах, содержащих галогениды серебра, оказалась меньшей, чем в смесях галогенидов щелочных металлов из-за различия природы химической связи компонентов;
- межфазное натяжение уменьшается по мере увеличения температуры, подчиняясь в окрестностях критической температуры полного смешивания универсальному степенному уравнению с классической критической экспонентой, равной 1.5;
- при одинаковой температуре для смесей фторида лития с галогенидами щелочных металлов межфазное натяжение возрастает с увеличением радиуса как катиона щелочного металла в ряду $\text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ так и аниона галогена в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$;
- найдено, что критическая экспонента для Гальвани-потенциала на 18% меньше критической экспоненты для межфазного натяжения, что может быть связано с наличием ковалентной составляющей в химической связи галогенидов серебра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fisher M.E. The story of coulombic criticality // *J. Stat. Phys.* 1994. **75**. P. 1–36.
2. Stell S. Criticality and phase transitions in ionic fluids // *J. Stat. Phys.* 1995. **78**. P. 197–238.
3. Schröder W. Criticality of ionic liquids in solution // In: D. Henderson (Ed.), *Ionic Soft Matter: Modern Trends in Theory and Applications*. Berlin: Springer-Verlag. 2005. P. 143–180.
4. Domańska U., Marciniak A. Liquid phase behaviour of 1-hexyloxymethyl-3-methyl-imidazolium-based ionic liquids with hydrocarbons: The influence of anion // *J. Chem. Thermodyn.* 2005. **37**. P. 523–625.
5. Stepanov V.P. Ultrasound velocity in stratified salt melts on the saturation curve // *High Temperature*. 2020. **58**. P. 324–332.
6. Stepanov V.P. Adiabatic compressibility of biphasic salt melts // *Z. Naturforschung A*. 2021. **76**. P. 723–730.
7. Stepanov V.P. Density of separating salt melts in the two-phase region // *Russian Metallurgy*. 2022. **8**. P. 830–836.
8. Koryta J. Electrochemical polarization phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions // *Electrochim. Acta*. 1988. **12**. P. 189–192.
9. Murtomäki L., Kontturi K., Schiffrin D.J. Some remarks on the double layer correction to the kinetics of ion transfer at the interface of immiscible electrolytes // *J. Electroanal. Chem.* 1999. **474**. P. 89–93.
10. Huber T., Pecina O., Schmickler W. The influence of the ions on the capacity of liquid/liquid interfaces // *J. Electroanal. Chem.* 1999. **467**. P. 203–206.

11. Reymond F., Fermin D., Lee H.J., Girault H.H. Electrochemistry at liquid/liquid interfaces: methodology and potential applications // *Electrochim. Acta*. 2000. **45**. P. 2647–2662.
12. Laforge F.O., Sun P., Mirkin M.V. Shutting mechanism of ion transfer at the interface between two immiscible liquids // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. **128**. P. 15019–15025.
13. Lockett V., Sedeq R., Harmer S., Ralston J., Horn M., Rodopoulos T. Orientation and mutual location of ions at the surface of ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. **12**. P. 13816–13827.
14. Mareček V., Samec Z. Ion transfer kinetics at the interface between two immiscible electrolyte solutions supported on a thick-wall micro-capillary // *Current Opinion in Electrochemistry*. 2017. **1**. P. 133–139.
15. Margheritis Ch., Flor G., Sinistri C. Miscibility gaps in fused salts // *Z. Naturforsch.* 1973. **28A**. P. 1329–1334.
16. 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.
17. Mecham N.J., Jonke A.A. Commercial aspects of fuel processing // *Reactor Fuel Proc.* 1966. **9**. P. 137–146.
18. Игнатъев В.В., Фейнберг О.С., Загнитко А.В., Мерзляков А.В., Суренков А.И., Панов А.В., Субботин В.Г., Афоничкин В.К., Хохлов В.А., Кормилицын М.В. Жидкосольевые реакторы: новые возможности, проблемы и решения // *Атомная энергия*. 2012. **112**. С. 135–143.
19. Volkovich V.A., Maltsev D.S., Melchakov S.Yu., Yamshchikov L.F., Novoselova A.V., Smolenski V.V. Separation of Lanthanides and Actinides in a Chloride Melt-Liquid Metal System: The Effect of Phase Composition // *ECS Transactions*. 2016. **75**. P. 397–408.
20. Kennedy J.H. Distribution of thallium chloride between KNO_3 and AgCl and between $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ and AgCl // *J. Phys. Chem.* 1961. **65**. P. 1030–1033.
21. Kennedy J.H. Distribution of TlBr between KNO_3 and AgBr // *J. Chem. Eng. Data*. 1964. **9**. P. 95–98.
22. Moore R.H. Distribution coefficients for certain actinide and fission product chlorides in the immiscible salt system LiCl-KAlCl_4 // *J. Chem. Eng. Data*. 1964. **9**. P. 502–505.
23. Kojima T., Nomura K., Kageyama H. Molten salt liquid-liquid immiscibility, KNO_3 – $(\text{Li}_{0.435}\text{Na}_{0.315}\text{K}_{0.25})_2\text{CO}_3$ at 773 K and cation distribution between two liquids // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. P. H584–H587.
24. Stepanov V.P., Babushkina L.M., Dokashenko S.I., Peshkin D.S. The effect of KCl and CsCl on the electrical conductivity of molten LiF-KBr at the critical composition // *J. Chem. Eng. Data*. 2012. **57**. P. 2309–2312.
25. Janz G.J., Dampier F.W., Lakshminarayan G.R., Lorenz P.K., Tomkins R.P.T. Molten salts // *National Standard Reference Data*, NBS. 1968. **15**. P. 1–168.
26. Schinke H., Sauervald F. Über die Volumenänderung beim Schmelzen und den Schmelzprozess bei Salzen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1956. **287**. P. 313–324.
27. Gagliardi L., Bonella S. Charge transport in superionic and melted AgI under a magnetic field studied via molecular dynamics // *Phys. Rev. B*. 2016. **94**. 134426.
28. Puddephatt R.J. *The Chemistry of Gold*. Amsterdam: Elsevier Scientific. 1978.
29. Wilson M., Madden P.A., Costa-Cabral B.J. Quadrupole polarization in simulations of ionic systems: application to AgCl // *J. Phys. Chem.* 1996. **100**. P. 1227–1237.
30. Guggenheim E.A. *Thermodynamics*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company. 1950.
31. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия. 1967.
32. Ткачев Н.К., Кобелев М.А. Околокритическая поверхность жидкость-пар несимметричного по размерам дебай-хюккелевского электролита // *Расплавы*. 2002. **2**. С. 70–81.
33. Stepanov V.P., Minchenko V.I. Ultrasound velocity in dissolving alkali halide melts // *J. Chem. Thermodynamics*. 2011. **43**. P. 467–470.
34. Бабушкина Л.М., Докашенко С.И., Степанов В.П. Электропроводность расплавов фторида лития с бромидом калия в области расслаивания // *Расплавы*. 2008. **3**. С. 35–39.
35. Бабушкина Л.М., Докашенко С.И., Степанов В.П., Щербаков К.Н. Электропроводность расслаивающихся расплавов фторидов и бромидов щелочных металлов на линии насыщения // *Расплавы*. 2010. **1**. С. 23–28.
36. Бабушкина Л.М., Щербаков К.Н., Докашенко С.И., Степанов В.П. Conductivity of fused mixtures of lithium fluoride with cesium halides in the stratification region // *Russian J. Electrochem.* 2010. **46**. P. 627–632.
37. Бабушкина Л.М., Докашенко С.И., Степанов В.П., Щербаков К.Н. Электропроводность жидких фаз на линии насыщения в системах фторида лития с иодидами калия, рубидия и цезия // *Расплавы*. 2010. **5**. С. 62–67.
38. 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.
39. Stepanov V.P. Electrical conductivity of biphasic mixtures of molten silver iodide and lithium fluoride, chloride, and bromide // *Ionics*. 2017. **23**. P. 2055–2060.

40. Stepanov V.P. Electric conductivity of delaminated AgI + NaCl mixture // Russian J. Electrochem. 2018. **54**. P. 101–105.
41. Fumi F.G., Tosi M.P. Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides // J. Phys. Chem. Solids. 1964. **25**. P. 31–43.
42. Рукавишникова И.В., Локетт В.Н., Степанов В.П. Методика измерения межфазного натяжения в расслаивающихся ионных расплавах // Расплавы. 2005. **6**. С. 61–68.
43. Rukavishnikova I.V., Lockett V.N., Burukhin A.S., Stepanov V.P. The density and surface tension of high-temperature stratifying mixtures of alkali metal bromides and lithium fluoride // Russian J. Phys. Chem. 2006. **80**. P. 1902–1906.
44. Rukavishnikova I.V., Lockett V.N., Stepanov V.P. Interphase tension at the boundary of stratifying lithium fluoride-cesium halide melts // Russian J. Phys. Chem. 2009. **83**. P. 1285–1288.
45. 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.
46. 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.
47. Kobelev M. Molecular dynamics simulation of the reciprocal fused LiF–KBr mixture: local structure and self-diffusion coefficients // Molecular Simulation. 2013. **39**. P. 868–874.
48. Yasnow D. Renormalisation group theory of interface // In Phase Transitions and Critical Phenomena, ed. C. Domb and J.L. Lebowitz, Academic Press, London and Orland. 1986. **10**. P. 269–363.
49. Adamson A.W. Physical chemistry of surfaces. N.Y.: Wiley-Interscience Publication, 1976.
50. Tkachev N.K., Kobelev M.A., Stepanov V.P. Surface tension in molten alkali halides as a function of the ion size // Russian J. Electrochemistry. 2002. **38**. P. 571–575.
51. Markin V.S., Volkov A.G. Potentials at the interface between two immiscible electrolyte solutions // Adv. Colloid Interface Sci. 1990. **31**. P. 111–152.
52. Jensen H., Devaud V., Josserand J., Girault H.H. Contact Galvani potential differences at liquid | liquid interfaces: Part I: Experimental studies on single salt distribution at liquid | liquid interfaces using a streaming technique // J. Electroanalytical Chem. 2002. **537**. P. 77–84.
53. Wandlowski T., Mareček V., Samec Z. Galvani potential scales for water–nitrobenzene and water–1,2-dichloroethane interfaces // Electrochim. Acta. 1990. **35**. P. 1173–1175.
54. Reid J.D., Melroy O.R., Buck R.P. Double layer charge and potential profiles at immiscible liquid/liquid electrolyte interfaces // J. Electroanalytical Chem. 1983. **147**. P. 71–82.
55. Лесных Д.С., Кокаровцева И.Г. Электропроводность и ЭДС расплавленных солевых систем с расслоением // В сб. Физико-химический анализ солевых систем. 1962. С. 175–182.
56. Stepanov V.P., Kulik N.P. Phase-boundary potential in the two-liquid-phase (AgI + NaCl) system // J. Chem. Thermodyn. 2015. **90**. P. 24–27.
57. 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.
58. Качев Н.К. Ограниченная растворимость солевых расплавов и различия в размерах ионов // Расплавы. 1999. **5**. С. 90–94.

INTERFACE IN IMMISCIBLE IONIC MELTS

V. P. Stepanov

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

The results of the study of the interface properties for immiscible mixtures LiF + KBr, LiF + CsCl, LiF + RbBr, LiF + KI, LiF + CsBr, LiF + RbI, LiF + CsI, LiCl + AgBr, LiCl + AgI и NaCl+AgI are summarized. It is established that the thickness of the interface increases when the temperature grows, tending to infinity near the critical mixing temperature. At equal temperature and the ratio of ion sizes, the layer thickness for melts containing silver halides turned out to be less than in mixtures of alkali metal halides. The surface energy for mixtures of alkali metal halides decreases as the temperature increases, obeying a power equation with a critical exponent equal to 1.5 in the vicinity of the critical mixing temperature. The critical exponent for the galvanic potential for mixtures containing silver halide turned out to be 18% less than the critical exponent for interfacial tension, which is due to the peculiarities of the chemical bond of silver halides. It is shown that at the same temperature, an increase in the size difference of the mixed ions leads to an increase in the energy and a decrease in the diffusivity of the transition layer due to a decrease in the mutual solubility of the components in this direction.

Keywords: ionic melt, immiscibility, criticality, interface

REFERENCES

1. Fisher M.E. The story of coulombic criticality // *J. Stat. Phys.* 1994. **75**. P. 1–36.
2. Stell S. Criticality and phase transitions in ionic fluids // *J. Stat. Phys.* 1995. **78**. P. 197–238.
3. Schröder W. Criticality of ionic liquids in solution // In: D. Henderson (Ed.), *Ionic Soft Matter: Modern Trends in Theory and Applications*. Berlin: Springer-Verlag. 2005. P. 143–180.
4. Domańska U., Marciniak A. Liquid phase behaviour of 1-hexyloxymethyl-3-methyl-imidazolium-based ionic liquids with hydrocarbons: The influence of anion // *J. Chem. Thermodyn.* 2005. **37**. P. 523–625.
5. Stepanov V.P. Ultrasound velocity in stratified salt melts on the saturation curve // *High Temperature*. 2020. **58**. P. 324–332.
6. Stepanov V.P. Adiabatic compressibility of biphasic salt melts // *Z. Naturforschung A*. 2021. **76**. P. 723–730.
7. Stepanov V.P. Density of separating salt melts in the two-phase region // *Russian Metallurgy*. 2022. **8**. P. 830–836.
8. Koryta J. Electrochemical polarization phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions // *Electrochim. Acta*. 1988. **12**. P. 189–192.
9. Murtomäki L., Kontturi K., Schiffrin D.J. Some remarks on the double layer correction to the kinetics of ion transfer at the interface of immiscible electrolytes // *J. Electroanal. Chem.* 1999. **474**. P. 89–93.
10. Huber T., Pecina O., Schmickler W. The influence of the ions on the capacity of liquid/liquid interfaces // *J. Electroanal. Chem.* 1999. **467**. P. 203–206.
11. Reymond F., Fermin D., Lee H.J., Girault H.H. Electrochemistry at liquid/liquid interfaces: methodology and potential applications // *Electrochim. Acta*. 2000. **45**. P. 2647–2662.
12. Laforge F.O., Sun P., Mirkin M.V. Shutting mechanism of ion transfer at the interface between two immiscible liquids // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. **128**. P. 15019–15025.
13. Lockett V., Sedev R., Harmer S., Ralston J., Horn M., Rodopoulos T. Orientation and mutual location of ions at the surface of ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. **12**. P. 13816–13827.
14. Mareček V., Samec Z. Ion transfer kinetics at the interface between two immiscible electrolyte solutions supported on a thick-wall micro-capillary // *Current Opinion in Electrochemistry*. 2017. **1**. P. 133–139.
15. Margheritis Ch., Flor G., Sinistri C. Miscibility gaps in fused salts // *Z. Naturforsch.* 1973. **28A**. P. 1329–1334.
16. 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**. S. 1068–1072.
17. Mecham, N.J., Jonke, A.A. Commercial aspects of fuel processing // *Reactor Fuel Proc.* 1966. **9**. P. 137–146.
18. Ignatiev V.V., Feinberg O.S., Zagnitko A.V., Merzlyakov A.V., Surenkov A.I., Panov A.V., Subbotin V.G., Afonichkin V.K., Khokhlov V.A., Kormilitsyn M.V. Liquid salt reactors: new opportunities, problems and solutions // *Atomic energy*. 2012. **112**. P. 157–154.
19. Volkovich V.A., Maltsev D.S., Melchakov S.Yu., Yamshchikov L.F., Novoselova A.V., Smolenski V.V. Separation of Lanthanides and Actinides in a Chloride Melt–Liquid Metal System: The Effect of Phase Composition // *ECS Transactions*. 2016. **75**. P. 397–408.
20. Kennedy J.H. Distribution of thallium chloride between KNO_3 and AgCl and between $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ and AgCl // *J. Phys. Chem.* 1961. **65**. P. 1030–1033.
21. Kennedy J.H. Distribution of TlBr between KNO_3 and AgBr // *J. Chem. Eng. Data*. 1964. **9**. P. 95–98.
22. Moore R.H. Distribution coefficients for certain actinide and fission product chlorides in the immiscible salt system LiCl-KAlCl_4 // *J. Chem. Eng. Data*. 1964. **9**. P. 502–505.
23. Kojima T., Nomura K., Kageyama H. Molten salt liquid-liquid immiscibility, KNO_3 – $(\text{Li}_{0.435}\text{Na}_{0.315}\text{K}_{0.25})_2\text{CO}_3$ at 773 K and cation distribution between two liquids // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. P. H584–H587.
24. Stepanov V.P., Babushkina L.M., Dokashenko S.I., Peshkin D.S. The effect of KCl and CsCl on the electrical conductivity of molten LiF-KBr at the critical composition // *J. Chem. Eng. Data* 2012. **57**. P. 2309–2312.
25. Janz G.J., Dampier F.W., Lakshminarayan G.R., Lorenz P.K., Tomkins R.P.T. Molten salts. *National Standard Reference Data*, NBS. 1968. **15**. P. 1–168.

26. Schinke H., Sauervald F. Über die Volumenänderung beim Schmelzen und den Schmelzprozess bei Salzen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1956. **287**. P. 313–324.
27. Gagliardi L., Bonella S. Charge transport in superionic and melted AgI under a magnetic field studied via molecular dynamics // *Phys. Rev. B*. 2016. **94**. 134426.
28. Puddephatt R.J. *The Chemistry of Gold*. Amsterdam: Elsevier Scientific. 1978.
29. Wilson M., Madden P.A., Costa-Cabral B.J. Quadrupole polarization in simulations of ionic systems: application to AgCl // *J. Phys. Chem.* 1996. **100**. P. 1227–1237.
30. Guggenheim E.A. *Thermodynamics*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company. 1950.
31. Rusanov A.I. Fazovyye ravnovesiya i poverkhnostnyye yavleniya [Phase equilibria and surface phenomena]. L.: Khimiya. 1967. [In Russian].
32. Tkachev N.K., Kobelev M.A. Okolokriticheskaya poverkhnost' zhidkost'-par nesim-metrichnogo po razmeram debay-khyukkelevskogo elektrolita [The near-critical surface of a liquid-vapor of a Debye-Hückel electrolyte that is asymmetrical in size] // *Rasplavy*. 2002. **2**. P. 70–81. [In Russian].
33. Stepanov V.P., Minchenko V.I. Ultrasound velocity in dissolving alkali halide melts // *J. Chem. Thermodynamics*. 2011. **43**. P. 467–470.
34. Babushkina L.M., Dokashenko S.I., Stepanov V.P. Elektroprovodnost' rasplavov florida litiya s bromidom kaliya v oblasti rasslaivaniya [Electrical conductivity of melts of lithium fluoride with potassium bromide in the delaminating region] // *Rasplavy*. 2008. **3**. P. 35–39. [In Russian].
35. Babushkina L.M., Dokashenko S.I., Stepanov V.P., Shcherbakov K.N. Elektroprovodnost' rasslaivayushchikhnya rasplavov floridov i bromidov shchelochnykh metallov na li-nii nasyscheniya [Electrical conductivity of delaminating melts of fluorides and alkali bromides at the saturation line] // *Rasplavy*. 2010. **1**. P. 23–28. [In Russian].
36. Babushkina L.M., Shcherbakov K.N., Dokashenko S.I., Stepanov V.P. Conductivity of fused mixtures of lithium fluoride with cesium halides in the stratification region [Conductivity of fused mixtures of lithium fluoride with cesium halides in the stratification region] // *Russian J. Electrochem.* 2010. **46**. P. 627–632. [In Russian].
37. Babushkina L.M., Dokashenko S.I., Stepanov V.P., Shcherbakov K.N. Elektroprovodnost' zhidkikh faz na linii nasyscheniya v sistemakh florida litiya s iodidami kaliya, rubidiya i tseziya [Electrical conductivity of liquid phases at the saturation line in lithium fluoride with potassium, rubidium and caesium iodides systems] // *Rasplavy*. 2010. **5**. P. 62–67. [In Russian].
38. 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.
39. Stepanov V.P. Electrical conductivity of biphasic mixtures of molten silver iodide and lithium fluoride, chloride, and bromide // *Ionics*. 2017. **23**. P. 2055–2060.
40. Stepanov V.P. Electric conductivity of delaminated AgI + NaCl mixture // *Russian J. Electrochem.* 2018. **54**. P. 101–105.
41. Fumi F.G., Tosi M.P. Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides // *J. Phys. Chem. Solids*. 1964. **25**. P. 31–43.
42. Rukavishnikova I.V., Lockett V.N., Stepanov V.P. Metodika izmereniya mezhfazno-go natyazheniya v rasslaivayushchikhnya ionnykh rasplavakh [Method of measuring interfacial tension in delaminating ionic melts] // *Rasplavy*. 2005. **6**. P. 61–68. [In Russian].
43. Rukavishnikova I.V., Lockett V.N., Burukhin A.S., Stepanov V.P. The density and surface tension of high-temperature stratifying mixtures of alkali metal bromides and lithium fluoride // *Russian J. Phys. Chem.* 2006. **80**. P. 1902–1906.
44. Rukavishnikova I.V., Lockett V.N., Stepanov V.P. Interphase tension at the boundary of stratifying lithium fluoride-cesium halide melts // *Russian J. Phys. Chem.* 2009. **83**. P. 1285–1288.
45. 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.
46. 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.
47. Kobelev M. Molecular dynamics simulation of the reciprocal fused LiF–KBr mixture: local structure and self-diffusion coefficients // *Molecular Simulation*. 2013. **39**. P. 868–874.
48. Yasnow D. Renormalisation group theory of interface // In *Phase Transitions and Critical Phenomena*, ed. C. Domb and J.L. Lebowitz, Academic Press, London and Orland. 1986. **10**. P. 269–363.
49. Adamson A.W. *Physical chemistry of surfaces*. N.Y.: Wiley-Interscience Publication. 1976.
50. Tkachev N.K., Kobelev M.A., Stepanov V.P. Surface tension in molten alkali halides as a function of the ion size // *Russian J. Electrochemistry*. 2002. **38**. P. 571–575.

51. Markin V.S., Volkov A.G. Potentials at the interface between two immiscible electrolyte solutions // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1990. **31**. P. 111–152.
52. Jensen H., Devaud V., Josserand J., Girault H.H. Contact Galvani potential differences at liquid | liquid interfaces: Part I: Experimental studies on single salt distribution at liquid | liquid interfaces using a streaming technique // *J. Electroanalytical Chem.* 2002. **537**. P. 77–84.
53. Wandlowski T., Mareček V., Samec Z. Galvani potential scales for water-nitrobenzene and water-1,2-dichloroethane interfaces // *Electrochim. Acta.* 1990. **35**. P. 1173–1175.
54. Reid J.D., Melroy O.R., Buck R.P. Double layer charge and potential profiles at immiscible liquid/liquid electrolyte interfaces // *J. Electroanalytical Chem.* 1983. **147**. P. 71–82.
55. Lesnykh D.S., Kokarovtseva I.G. Elektroprovodnost' i EDS rasplavlennykh solevykh sistem s rassloeniem [Electrical conductivity and EMF of molten salt systems with stratification] // *V sb. Fiziko-khimicheskiy analiz solevykh sistem.* 1962. P. 175–182. [In Russian].
56. Stepanov V.P., Kulik N.P. Phase-boundary potential in the two-liquid-phase (AgI + NaCl) system // *J. Chem. Thermodyn.* 2015. **90**. P. 24–27.
57. 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.
58. 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].