

Т.П. Реброва, В.Л. Чергинец

## РАСТВОРИМОСТЬ И ДИССОЦИАЦИЯ ОКСИДА ЕВРОПИЯ (II) В РАСПЛАВЕ NaBr–NaI (0,8:0,2) ПРИ 973 К

Институт сцинтилляционных материалов Национальной академии наук Украины, г. Харьков

Методом потенциометрического титрования определены произведение растворимости ( $K_{s, \text{EuO}} = 6,3 \cdot 10^{-9}$  моль<sup>2</sup>·кг<sup>-2</sup>) и константа диссоциации EuO ( $K_{\text{EuO}} = 6,0 \cdot 10^{-6}$  моль·кг<sup>-1</sup>) в расплаве NaBr–NaI (0,8:0,2) при 973 К. Суммарная концентрация ионной ( $\text{Eu}^{2+} + \text{O}^{2-}$ ) и недиссоциированной (EuO) форм в насыщенном растворе равна  $1,15 \cdot 10^{-3}$  моль·кг<sup>-1</sup>. По сравнению с расплавом NaI концентрация ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$  в насыщенном растворе возрастает на 25%, в то время, как концентрация недиссоциированного оксида снижается, при этом суммарное содержание европия в насыщенном растворе EuO уменьшается примерно на 30%. Усиление диссоциации оксида в бромидно-иодидном расплаве по сравнению с иодидным можно объяснить наличием в первом более жесткого основания – иона  $\text{Br}^-$ . Уменьшение концентрации EuO происходит вследствие уменьшения числа пустот подходящего размера в смешанном расплаве по сравнению с иодидным.

**Ключевые слова:** расплавы, натрия бромид, натрия иодид, титрование, оксид европия, растворимость, константа диссоциации.

**Введение**

В настоящее время поиск путей совершенствования галогенидных оптических и сцинтилляционных монокристаллов связан с использованием матриц на основе твердых растворов, в частности бромидно-иодидных [1,2]. Это позволяет, прежде всего, снизить температуру кристаллизации расплава, что позволяет уменьшить энергетические затраты. Кроме того, наличие в расплаве анионов различных размеров способствует лучшему вхождению катиона-активатора ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ) в растущий кристалл и, следовательно, улучшению функциональных характеристик последнего. Однако, в случае галогенидов щелочных металлов (за исключением солей лития), активатор реагирует с кислородсодержащими примесями (сульфаты, карбонаты) с образованием соответствующего оксида, который может осаждаться из расплава, а это ведет к потере активирующей добавки. Для оценки вероятности протекания таких процессов необходимо знать термодинамические параметры, связанные с образованием комплекса «катионная добавка – оксид ион» в расплаве, а также произведение растворимости соответствующего оксида. Для возможности корректного сопоставления результатов экспериментов их проводят при температуре 973 К, которая для расплавов является стандартом.

Одной из наиболее перспективных бромидно-иодидных матриц являются твердые раство-

ры на основе солей натрия, поэтому представляет интерес исследование взаимодействий «катион-оксид-ион» на фоне этой системы расплавов. Поскольку бромид натрия имеет температуру плавления 1020 К [3], его исследование как растворителя при стандартной температуре невозможно. Поэтому для оценки влияния замены аниона на растворимость оксидов в последовательности «бромид-иодид» вместо чистого бромида натрия необходимо использовать наиболее обогащенный бромид-ионами расплав, температура кристаллизации которого уверенно (примерно на 10 К) ниже 973 К.

Цель данной работы – исследование взаимодействия катионов  $\text{Eu}^{2+}$  с оксид-ионами на фоне расплава NaBr–NaI (0,8:0,2) с температурой кристаллизации около 960 К [4].

**Экспериментальная часть**

Исследования проводили потенциометрическим методом и методом последовательных добавок в электрохимической ячейке, конструкция которой подробно описана в [5], а схема может быть представлена следующим образом:



где YSZ – твердоэлектролитная мембрана с кислородной проводимостью состава  $0,9\text{ZrO}_2 + 0,1\text{Y}_2\text{O}_3$ . В качестве электрода сравнения использовался серебряный электрод.

Шихту для расплава готовили из бромида

и иодида натрия «ос.ч», взятых в массовом соотношении 0,77:0,23. Алундовый стакан-контейнер с шихтой (48,6 г) помещали в электрохимическую ячейку, которую нагревали до температуры 973 К. Непосредственно перед проведением эксперимента к расплаву добавляли иодид аммония, для удаления кислородсодержащих примесей:



После этого производили градуировку цепи (1) добавками КОН, который в расплавах количественно диссоциирует с образованием оксид-ионов:



После каждой добавки измеряли значение ЭДС (E), которое считали равновесным, если его колебания в течение 10 мин не превышали 0,001 В и при этом направленное смещение ЭДС (дрейф) отсутствовало. На основании полученных данных строили градуировочную зависимость E–pO, где pO – показатель равновесной моляльности оксид-ионов ( $p\text{O} = -\lg m_{\text{O}^{2-}}$ ).

Для титрования в расплав вводили навеску безводного  $\text{EuI}_2$  (~0,03 моль·кг<sup>-1</sup>) и измеряли равновесную ЭДС цепи (1). Затем производили ряд последовательных добавок титранта (КОН), каждый раз измеряя равновесное значение ЭДС. Для достижения равновесия обычно требовалось 20–30 мин в области избытка  $\text{Eu}^{2+}$  и около часа в области избытка титранта. На основании полученных значений ЭДС строили потенциометрические кривые и производили расчет параметров равновесий (расчетные значения константы диссоциации и произведения растворимости  $\text{EuO}$  обозначены далее, как  $K'_{\text{EuO}}$  и  $K'_{\text{s,EuO}}$ , соответственно). Расчеты основаны на моляльности затраченного на титрование оксид-иона  $\Delta m = m_{\text{O}^{2-}}^0 - 10^{-p\text{O}}$ , где  $m_{\text{O}^{2-}}^0$  и  $10^{-p\text{O}}$  – начальная и равновесная моляльности  $\text{O}^{2-}$ . Для установления стехиометрии взаимодействий использовали лигандное число  $\bar{n}$  – количество связанных оксид-ионов в расчете на 1 моль  $\text{Eu}^{2+}$ :

$$\bar{n} = \Delta m / m_{\text{Eu}^{2+}}^0 , \quad (4)$$

где  $m_{\text{Eu}^{2+}}^0$  – начальная моляльность  $\text{Eu}^{2+}$ .

Затем рассчитывали  $\bar{n}$ , учитывая, что  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$  реагируют в отношении 1:1:

$$K'_{\text{s,EuO}} = (m_{\text{Eu}^{2+}}^0 - \Delta m) \cdot 10^{-p\text{O}} , \quad (5)$$

$$K'_{\text{EuO}} = K'_{\text{s,MeO}} / \Delta m . \quad (6)$$

Доверительные интервалы в работе указаны при  $P=0,95$ .

### Результаты и их обсуждение

Градуировочная зависимость E–pO в расплаве NaBr–NaI состоит из двух линейных участков с угловыми коэффициентами, близкими к 1,15 RT/F (0,113 В) при высоких pO (рис. 1, зависимость 1) и 2,3 RT/F (0,232) при низких (рис. 1, зависимость 2), излом зависимости наблюдается при pO=2. Такое поведение мембранного кислородного электрода Pt(O<sub>2</sub>)|YSZ было объясняется пероксидной функцией газовых кислородных электродов, которая проявляется в основных средах вследствие образования устойчивых ионов  $\text{O}_2^{2-}$  [6].

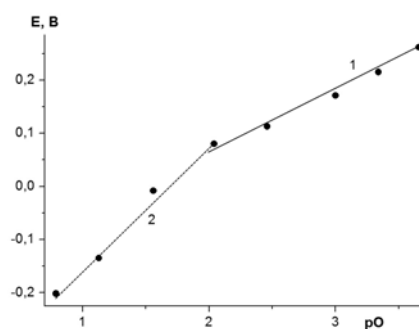


Рис. 1. Зависимость ЭДС цепи (1) от pO в расплаве NaBr–NaI (0,8:0,2) при 973 К

Эти зависимости, аппроксимируемые уравнениями:

$$E = -0,158(\pm 0,050) + 0,113(\pm 0,015) \cdot p\text{O}, \quad p\text{O} > 2, \quad r_{xy} = 0,992, \quad (\text{рис. 1, зависимость 1}), \quad (7)$$

$$E = -0,386(\pm 0,050) + 0,232(\pm 0,040) \cdot p\text{O}, \quad p\text{O} < 2, \quad r_{xy} = 0,993, \quad (\text{рис. 1, зависимость 2}). \quad (8)$$

были использованы для расчета равновесной концентрации оксид-ионов по величинам ЭДС в процессе титрования.

Типичная кривая титрования катионов  $\text{Eu}^{2+}$  добавками донора оксид-ионов (рис. 2) имеет скачок pO в точке эквивалентности, соответствующей эквимольному соотношению катиона и титранта, что свидетельствует о протекании процесса:



Эта кривая содержит также и начальный участок резкого снижения pO ( $\approx 0,5$ ). Это область ненасыщенного раствора, по данным из которой рассчитано значение константы диссоциации:  $pK_{\text{EuO}} = 5,22 \pm 0,1$ ,  $K_{\text{EuO}} = 6,0 \cdot 10^{-6}$  (табл. 1, точки 1–3).

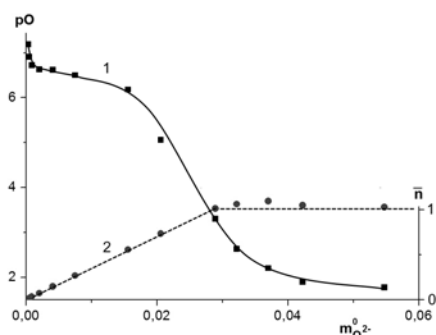


Рис. 2. Зависимость рО (1) и лигандного числа  $\bar{n}$  (2) от  $m_{O^{2-}}^0$  при титровании катионов  $Eu^{2+}$  ( $0,028$  моль·кг $^{-1}$ ) добавками основания в расплаве NaBr–NaI (0,8:0,2) при 973 К

Пологий участок на кривой титрования до точки эквивалентности отвечает образованию насыщенного раствора, эти данные позволяют оценить произведение растворимости  $EuO$  в расплаве NaBr–NaI, как  $pK_{s,EuO} = 8,20 \pm 0,2$ ,  $K_{s,EuO} = 6,3 \cdot 10^{-9}$  (табл. 1, точки 4–7).

Таблица 1

Результаты потенциометрического титрования катионов  $Eu^{2+}$  ( $m_{Eu^{2+}}^0 = 0,028$  моль·кг $^{-1}$ ) добавками  $O^{2-}$  в расплаве NaBr–NaI (0,8:0,2) при 973 К

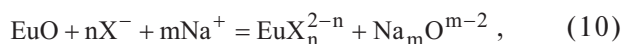
№	$m_{O^{2-}}^0$ , моль·кг $^{-1}$	pO	$\Delta m$ , моль·кг $^{-1}$	$\bar{n}$	$K'_{EuO}$	$pK'_{s,EuO}$
1	$3,13 \cdot 10^{-4}$	7,19	$3,12 \cdot 10^{-4}$	0,011	5,24	8,74
2	$5,15 \cdot 10^{-4}$	6,91	$5,15 \cdot 10^{-4}$	0,018	5,18	8,47
3	$8,83 \cdot 10^{-4}$	6,72	$8,82 \cdot 10^{-4}$	0,032	5,23	8,28
4	$2,02 \cdot 10^{-3}$	6,63	$2,02 \cdot 10^{-3}$	0,072	5,52	8,21
5	$4,10 \cdot 10^{-3}$	6,62	$4,10 \cdot 10^{-3}$	0,146	5,85	8,24
6	$7,48 \cdot 10^{-3}$	6,50	$7,48 \cdot 10^{-3}$	0,267	6,07	8,19
7	$1,56 \cdot 10^{-2}$	6,18	$1,56 \cdot 10^{-2}$	0,556	6,27	8,08
8	$2,06 \cdot 10^{-2}$	5,06	$2,06 \cdot 10^{-2}$	0,735	5,51	7,19
9	$2,89 \cdot 10^{-2}$	3,30	$2,84 \cdot 10^{-2}$	1,015	–	–
10	$3,22 \cdot 10^{-2}$	2,63	$2,98 \cdot 10^{-2}$	1,065	–	–
11	$3,70 \cdot 10^{-2}$	2,20	$3,07 \cdot 10^{-2}$	1,097	–	–
12	$4,23 \cdot 10^{-2}$	1,89	$2,94 \cdot 10^{-2}$	1,051	–	–
13	$5,48 \cdot 10^{-2}$	1,77	$3,77 \cdot 10^{-2}$	1,045	–	–

В точке эквивалентности значение  $\bar{n}$  достигает 1, что подтверждает стехиометрию взаимодействия 1:1 для обоих исследованных катионов. В дальнейшем  $\bar{n}$  значимо не изменяется, т.е. образовавшийся оксид  $EuO$  не обладает кислотными свойствами. Зная значения  $K_{s,EuO}$  и  $K_{EuO}$ , можно рассчитать и концентрацию недиссоциированного  $EuO$  насыщенном как  $1,05 \cdot 10^{-3}$  моль·кг $^{-1}$ . Степень диссоциации этого оксида в насыщенном растворе  $\alpha$  равна 0,07, что позволяет отнести образовавшийся оксид к слабым основаниям.

Представляет интерес сопоставление параметров, описывающих равновесия в растворах оксида европия (II), в расплавах NaBr–NaI и чистом иодиде натрия NaI [7], это дает возможность проследить влияние анионного состава на растворимость  $EuO$ . Соответствующие данные в молярных долях приведены в табл. 2. Такой выбор выражения концентрации представляется наиболее обоснованным, поскольку ввиду низкой растворимости  $EuO$  можно считать, что приведенные данные относятся к растворам  $EuO$  в 1 моле NaI и NaBr $_{0,8}$ I $_{0,2}$ . Исходя из данных по суммарной растворимости ( $S_{x,EuO}$ ) можно оценить значения молярной доли растворителя в обоих случаях как 0,9998, что практически равно единице.

Как видно, в насыщенном растворе  $EuO$  в обоих расплавах преобладает недиссоциированная форма оксида, при этом степень диссоциации в чистом иодиде вдвое меньше, чем в бромидно-иодидной смеси. Об усилении диссоциации при добавлении бромид иона говорит и возрастание параметров равновесий (уменьшение их показателей).

Исходя из принципа жестких и мягких оснований Пирсона [8], можно дать следующее объяснение наблюдаемому увеличению степени диссоциации. В галогенидном расплаве диссоциация оксида европия сопровождается образованием галогенокомплексов европия и оксокомплексов натрия, что может быть представлено простой схемой:



где X – галоген. При этом можно считать, что

Таблица 2

Параметры (в шкале молярных долей), описывающие поведение оксида европия (II) в расплавах NaI и NaBr–NaI (0,8:0,2) при 973 К

Расплав	$pK_{s,x,EuO}$	$pK_{x,EuO}$	$S_{x,EuO}$	$S_{x,Eu^{2+}}$	$\alpha$	$\sum S_{x,EuO}$	$\lg(\sum S_{x,EuO})$
NaI	10,30	6,52	$1,68 \cdot 10^{-4}$	$7,10 \cdot 10^{-6}$	0,04	$1,75 \cdot 10^{-4}$	–3,76
NaBr–NaI	10,10	6,17	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$8,93 \cdot 10^{-6}$	0,07	$1,27 \cdot 10^{-4}$	–3,90
стр.1–стр.2	0,20	0,35	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$-1,83 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	0,14	

образование оксокомплексов происходит в одинаковой степени вследствие того, что катионная основа в расплавах галогенидов натрия одна и та же —  $\text{Na}^+$ . Оксид европия образован жесткой кислотой ( $\text{Eu}^{2+}$ ) и жестким основанием ( $\text{O}^{2-}$ ), бромид-ион является промежуточным основанием, а иодид-ион относится к мягким основаниям. Поэтому наиболее предпочтительной формой существования оксида европия в растворе будет «жестко-жесткий» комплекс  $\text{EuO}$ , менее предпочтительно образование «жестко-промежуточных» европий-бромидных комплексов, а наименее устойчивыми будут «жестко-мягкие» иодидные комплексы  $\text{Eu}^{2+}$ .

Что касается недиссоциированного оксида, то его концентрация при переходе от иодидного к иодидно-бромидному расплаву уменьшается примерно на 25%. В работе [9] отмечено, что недиссоциированный оксид растворяется в расплаве, входя в имеющиеся полости или создавая дырки. Следовательно, существенное концентрации  $\text{EuO}$  в его насыщенном растворе можно связать с уменьшением числа полостей подходящего для  $\text{EuO}$  размера в смешанном расплаве по сравнению с чистым бромидом и иодидом натрия.

#### Выводы

Методом потенциометрического титрования определено произведение растворимости ( $6,3 \cdot 10^{-9}$  моль<sup>2</sup>·кг<sup>-2</sup>) и константа диссоциации ( $K_{\text{EuO}} = 6,0 \cdot 10^{-6}$  моль·кг<sup>-1</sup>) оксида европия (II) в расплаве  $\text{NaBr-NaI}$  (0,8:0,2) при 973 К. Концентрация недиссоциированного оксида в его насыщенном растворе составляет  $1,05 \cdot 10^{-3}$  моль·кг<sup>-1</sup> и степень диссоциации в насыщенном растворе — 0,07, что позволяет отнести  $\text{EuO}$  к слабым основаниям.

По сравнению с расплавом  $\text{NaI}$  концентрация ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$  в насыщенном растворе оксида европия (II) возрастает на 25%, в то время как концентрация недиссоциированного оксида и суммарное содержание европия в насыщенном растворе  $\text{EuO}$  снижается на 30%. Введение в иодидный расплав бромид-ионов, как более жесткого основания, чем  $\text{I}^-$ , способствует увеличению степени ионизации  $\text{EuO}$ , поскольку бромидные комплексы жесткой кислоты  $\text{Eu}^{2+}$  будут более устойчивыми, чем комплексы  $\text{Eu}^{2+}$  с мягким основанием  $\text{I}^-$ .

Что касается концентрации  $\text{EuO}$  в насыщенном растворе, то ее снижение может быть объяснено уменьшением числа подходящих по размеру полостей в смешанном расплаве по сравнению с расплавленным иодидом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Structure and scintillation of  $\text{Eu}^{2+}$ -activated solid solutions in the  $\text{BaBr}_2\text{-BaI}_2$  system / Gundiah G., Bizarri G., Hanrahan S.M., Weber M.J., Bourret-Courchesne E.D., Derenzo S.E. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. — Vol.652. — № 1. — P.234-237.
2. Structure and scintillation of  $\text{Eu}^{2+}$ -activated calcium bromide iodide / Gundiah G., Gascon M., Bizarri G., Derenzo S.E., Bourret-Courchesne E.D. // J.Lumin. — 2015. — Vol.159. — P.274-279.
3. Свойства неорганических соединений: Справочник / А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова, В.П. Чечев. — Л.: Химия, 1983. — 392 с.
4. [http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase\\_diagram.php?file=NaBr-NaI.jpg&dir=FTsalt](http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=NaBr-NaI.jpg&dir=FTsalt).
5. Cherginets V.L., Rebrova T.P. Chemistry of deoxidation processes in molten ionic halides. — Lambert Academic Publishing, 2014. — 187 p.
6. Cherginets V.L. Oxide ion electrodes and oxide ion donors in molten salts. A consideration of potentiometric studies // Electrochim. Acta. — 1997. — Vol.42. — № 10. — P.1507-1514.
7. Processes of europium oxide dissolution in molten alkali metal iodides / Cherginets V.L., Rebrova T.P., Datsko Yu.N., Deineka T.G., Kisel E.N., Kosinov N.N., Voronkina E.E. // J. Chem. Eng. Data. — 2010. — Vol.55. — № 12. — P.5696-5700.
8. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases // J. Amer. Chem. Soc. — 1963. — Vol.85. — № 22. — P.3533-3539.
9. Волкович А.В. Взаимодействие оксидов щелочно-земельных металлов с расплавом эквимольной смеси хлоридов калия и натрия // Расплавы. — 1991. — № 2. — С.24-30.

Поступила в редакцию 23.02.2015

## SOLUBILITY AND DISSOCIATION OF EUROPIUM OXIDE (II) WITH $\text{NaBr-NaI}$ (0.31:0.69) MELT AT 973 K

T.P. Rebrova, V.L. Cherginets

Institute for Scintillation Materials of National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, Ukraine

*Europium dihalides are used as dopants in optical luminescent crystals grown from molten media. Oxygen-containing admixtures existing in the melt react with  $\text{Eu}^{2+}$  cation that can result in oxide precipitation and loss of the activator. To estimate the possibility of running similar processes the data on solubility and dissociation of  $\text{EuO}$  in halide melts are necessary. It is of interest to trace the effect of halide melt composition on oxide solubilities. Solubility product ( $6.3 \cdot 10^{-9}$  mol<sup>2</sup>·kg<sup>-2</sup>) and dissociation constant ( $6.0 \cdot 10^{-6}$  mol·kg<sup>-1</sup>) of  $\text{EuO}$  in molten  $\text{NaBr-NaI}$  (0.8:0.2) mixture are determined by a potentiometric titration method with the use of membrane oxygen electrode. Total concentration of ionic ( $\text{Eu}^{2+} + \text{O}^{2-}$ ) and undissociated ( $\text{EuO}$ ) forms in the saturated solution is equal to  $1.15 \cdot 10^{-3}$  mol·kg<sup>-1</sup>. In comparison with  $\text{NaI}$  melt, the concentrations of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{O}^{2-}$  in the saturated solution increase by 25 per cent whereas the concentration of undissociated  $\text{EuO}$  and the total content of europium in the saturated solution of  $\text{EuO}$  decrease by 30 per cent. An increase in the dissociation degree of europium monoxide in bromide-iodide melt as compared with the iodide can be explained by the presence of harder base (bromide) in the former melt. The reduction of  $\text{EuO}$  concentration in the mixed melt is explained by a decrease in the melt of a number of holes appropriate for  $\text{EuO}$  by size as compared with the pure iodide.*

**Keywords:** melts; sodium bromide; sodium iodide; titration; europium oxide; solubility; dissociation constant.

#### REFERENCES

1. Gundiah G., Bizarri G., Hanrahan S.M., Weber M.J., Bourret-Courchesne E.D., Derenzo S.E. Structure and scintillation of  $\text{Eu}^{2+}$ -activated solid solutions in the  $\text{BaBr}_2\text{--BaI}_2$  system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2011, vol. 652, no. 1, pp. 234-237.
2. Gundiah G., Gascon M., Bizarri G., Derenzo S.E., Bourret-Courchesne E.D. Structure and scintillation of  $\text{Eu}^{2+}$ -activated calcium bromide iodide. *Journal of Luminiscence*, 2015, vol. 159, pp. 274-279.
3. Efimov A.I., Belorukova L.P., Vasilkova I.V., Cherehev V.P., *Properties of inorganic compounds. Handbook*. Khimiya, Leningrad, 1983. 392 p. (in Russian).
4. [http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase\\_diagram.php?file=NaBr-NaI.jpg&dir=FTsalt](http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=NaBr-NaI.jpg&dir=FTsalt).
5. Cherginets V.L., Rebrova T.P., *Chemistry of deoxidization processes in molten ionic halides*. Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, 2014. 187 p.
6. Cherginets V.L. Oxide ion electrodes and oxide ion donors in molten salts. A consideration of potentiometric studies. *Electrochimica Acta*, 1997, vol. 42, no. 10, pp. 1507-1514.
7. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Datsko Yu.N., Deineka T.G., Kisil E.N., Kosinov N.N., Voronkina E.E. Processes of europium oxide dissolution in molten alkali metal iodides. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2010, vol. 55, no. 12, pp. 5696-5700.
8. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 1963, vol. 85, no. 22, pp. 3533-3539.
9. Volkovich A.V. Interaction of oxides of alkaline earth metals with melt of equimolar mixture of potassium and sodium chlorides. *Rasplavy*, 1991, no. 2, pp. 24-30. (in Russian).