

Константы термической диссоциации соединений  $\text{Me}_2\text{BeCl}_4$  в паровой фазе определяются выражением

$$K_P = \frac{\bar{P}_1 (\bar{P}_2^M)^2}{\bar{P}_{\text{Me}_2\text{BeCl}_4}}.$$

Результаты расчетов парциального давления компонентов паровой фазы над расплавленными смесями хлорида бериллия с хлоридами лития и рубидия и констант термической диссоциации соединений  $\text{Me}_2\text{BeCl}_4$  в паре представлены в табл. 3. Как видно, над разбавленными хлоридом лития расплавами соединения  $\text{Li}_2\text{BeCl}_4$  существует заметное давление паров хлорида бериллия, и термическая устойчивость  $\text{Li}_2\text{BeCl}_4$  существенно ниже, чем  $\text{Rb}_2\text{BeCl}_4$ .

1. Подафа Б. П., Дубовой П. Г. Термодинамический анализ диаграмм плавкости систем, состоящих из хлоридов щелочных металлов, таллия и бериллия.— Укр. хим. журн., 1976, 42, № 4, с. 430—432.
2. Барчук В. Т., Дубовой П. Г. Измерение давления насыщенного пара над легколетучими солевыми расплавами.— Укр. хим. журн., 1973, 39, № 8, с. 838—840.
3. Подафа Б. П., Дубовой П. Г., Малашок А. Н. Термодинамические свойства расплавленных смесей  $\text{LiCl}—\text{BeCl}_2$ .— Укр. хим. журн., 1977, 43, № 12, с. 1332—1334.
4. Зарубицкий О. Г., Подафа Б. П., Дубовой П. Г. Термодинамические свойства расплавленных смесей хлоридов лития, рубидия, цезия и бериллия.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 5, с. 460—462.
5. *Janaf thermochemical tables*. 2 nd ed. NSRDS—NBS 37.— Washington, 1971.—1141 p.
6. *Kubaschewski O., Evans E. L. L. Metallurgical thermochemistry*. Pergamon Press. 1958.—227 p.
7. Стэлл Д. Р. Таблицы давления паров индивидуальных веществ.— М.: Изд-во иностранной литературы, 1949.—72 с.
8. Brewer L., Brackett E. The dissociation energies of gaseous alkali halides.— Chem. Rev., 1961, 61, N 4, p. 425—432.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР

Поступила  
10 мая 1982 г.

УДК 542.61:621.3.035.45

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ $3d$ -МЕТАЛЛОВ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ ИЗ РАСПЛАВОВ НИТРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

О. Б. Бабушкина, С. В. Волков, Ф. И. Лобанов

Данная работа продолжает серию исследований экстракции  $3d$ -металлов [1, 2] из расплавленных нитратных солей трибутилфосфатом (ТБФ). Цель исследований — изучить экстракцию меди (II) и цинка (II) из расплава  $\text{LiNO}_3—\text{KNO}_3$  ТБФ, а также определить методом электронной спектроскопии поглощения (ЭСП) и ИК-спектроскопии с привлечением данных химического анализа механизм экстракции и строение экстрагирующихся в органическую фазу частиц. Последняя задача довольно сложна в случае обычно используемых экстракционных сред из-за наличия в обеих фазах растворителя, входящего в состав соединений и затрудняющего раскрытие механизма экстракции.

Медь и цинк экстрагировали ТБФ из расплава  $\text{LiNO}_3—\text{KNO}_3$  по методике, применяемой нами в работах [1, 2]. ЭСП меди в расплаве  $\text{LiNO}_3—\text{KNO}_3$ , в ТБФ и других системах записывали на регистрирующие спектрофотометрах «Specord UV-VIS» в области  $30000—12500\text{ см}^{-1}$  и ИКС-14 в области  $13000—4000\text{ см}^{-1}$ , переоборудованных для высокотемпературных исследований [3]. Из-за отсутствия  $d—d$ -переходов в ЭСП соединений цинка вследствие заполненности  $d$ -оболочки характеристики процесса его экстракции получены на основании данных хими-

ческого анализа и ИК-спектров органической фазы, регистрируемых на спектрометре UR-20. Спектроскопические исследования проводили в интервале температур 140—180° при концентрации нитрата меди 0,01—0,05 моль/л, нитрата цинка — 0,05—1 моль/л и при соотношении объемов расплава  $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$  и ТБФ, равном 1:1 и 1:2.

ЭСП соединений меди в различных системах представлены на рис. 1. Они характеризуются одной широкой  $d\text{—}d$ -полосой с максимумом в области  $\sim 12000\text{ см}^{-1}$  и  $\epsilon \approx 40\text{—}60$ , что свидетельствует об октаэдрическом типе координации меди. Такой спектр с выделенными гауссовскими его составляющими отвечает квазиоктаэдрическому комплексу состава  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  симметрии  $\sim D_{4h}$ , в котором координация

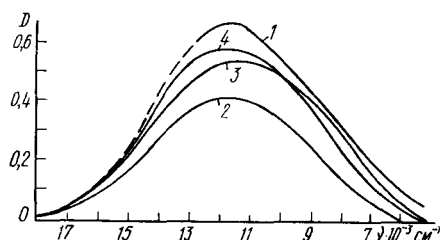


Рис. 1. Электронные спектры поглощения координационных соединений меди в различных средах: 1—0,01 моль/л  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в  $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$  при 175°; 2, 3,—0,01 моль/л  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в ТБФ при 20 и 135° соответственно; 4 — соединения меди в ТБФ после экстракции из расплава ( $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$ ) — 0,05 моль/л  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

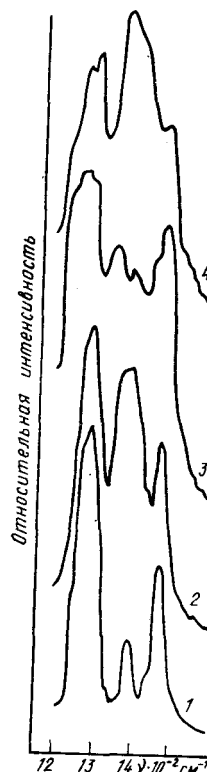


Рис. 2. ИК-спектры координационных соединений цинка в различных средах: 1 — индивидуальный ТБФ; 2 — ТБФ + 0,1 моль/л  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ; 3, 4 — ТБФ после экстракции расплава эвтектики  $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$  и  $(\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3) + 1$  моль/л  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  соответственно ( $\tau = 15$  мин).

меди осуществляется *транс*-расположенными двумя монодентатно-координированными  $\text{—ONO}_2^-$ -группами и двумя бидентатно-координированными  $\text{>O}_2\text{NO}^-$ -группами [4]. Строение комплексных ионов меди

$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  аналогично строению таких же ионов никеля  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  в расплаве  $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$  [2], но с более удаленными от центрального иона металла монодентатно-координированными лигандами  $\text{—ONO}_2^-$ .

На основании спектроскопических данных был обсужден механизм экстракции 3d-металлов из расплава  $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$  ТБФ [1, 2]. Анализ ЭСП координационных соединений меди в различных системах (рис. 1) подтверждает этот механизм: из расплава в органическую фазу экстрагируются нейтральные частицы состава  $\text{A}_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$  вместе с внешнесферными катионами щелочных металлов, а роль ТБФ состоит в сольватировании этих частиц при экстракции. Степень экстракции  $R$  комплекса меди, полученная по спектроскопическим данным и результатам химического анализа, составляет 20—25 %, а коэффициент распределения  $D$  находится в пределах 0,16—0,25 (таблица).

Поскольку исследование экстракции цинка методом ЭСП  $d\text{—}d$ -переходов невозможно, было проведено ИК-спектроскопическое изучение.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР) ранее [4] был установлен тетраэдрический тип симметрии комплексного иона  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  в расплавленных нитратах щелочных металлов, где координация цинка  $\text{NO}_3^-$ -ионами осуществляется монодентатным способом.

**Количественные характеристики экстракции 3d-металлов из расплава  $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$  трибутилфосфатом**

Характеристика экстракции	Содержание 3d-металлов в органической фазе после экстракции их индивидуальных солей из расплава $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$			
	Co	Ni	Cu	Zn
$R = \frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{общ}}} \cdot 100 \%$	90	15—20	20—25	80
$D = \frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{расп}}} \cdot \frac{V_{\text{расп}}}{V_{\text{орг}}}$	9	0,18—0,25	0,25—0,33	4

Как и в случае экстракции нитратов других 3d-металлов из расплавленных солей ТБФ, для цинка можно предположить два основных механизма экстракции: в виде комплексных частиц с внешнесферными катионами  $\text{A}_2[\text{Zn}(\text{NO}_3)_4]$ , сольватированных ТБФ, либо в виде нейтральных молекул  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  с двумя молекулами ТБФ. В первом случае во внутреннюю координационную сферу цинка входят только нитратогруппы, во втором — она составлена как из нитратогрупп, так и из двух молекул ТБФ. При вхождении молекул ТБФ во внутреннюю координационную сферу комплекса цинка следует ожидать смещения частоты валентного колебания координированной группы  $\text{P=O}$  по сравнению с индивидуальным ТБФ вследствие перераспределения электронной плотности при координации. На рис. 2 представлены ИК-спектры органической фазы. Во всех спектрах полоса  $1288 \text{ см}^{-1}$  характеризует валентное колебание  $\text{P=O}$ -группы (для эфиров фосфорной кислоты область этого колебания  $1250\text{—}1299 \text{ см}^{-1}$  [5]). Спектры индивидуального ТБФ (рис. 2, кривая 1) и ТБФ с максимальным количеством (0,1 моль/л) растворенного в нем нитрата цинка (рис. 2, кривая 2) идентичны, за исключением полосы  $1370 \text{ см}^{-1}$ , появляющейся при внесении в ТБФ нитрата цинка и относящейся к асимметричному валентному  $\nu_3$ -колебанию  $\text{NO}$ -связи. Неизменное положение полосы валентного колебания  $\text{P=O}$ -группы свидетельствует о том, что молекулы ТБФ во внутреннюю сферу окружения цинка не входят и координация его осуществляется через  $\text{NO}_3^-$ -группы. Таким образом, ТБФ входит во внешнюю координационную сферу и контактирует с нитратогруппами.

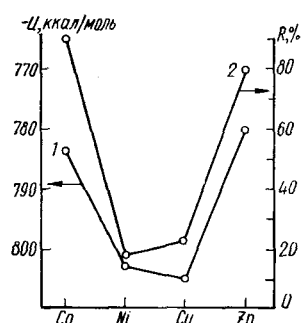
С другой стороны, в спектре ТБФ после экстракции собственно расплава  $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$  (рис. 2, кривая 3) колебание  $\text{P=O}$ -группы значительно отличается от спектров индивидуального ТБФ или ТБФ с нитратом цинка. Вид спектра свидетельствует о координации ТБФ ионов щелочных металлов, в первую очередь лития, то есть из расплава  $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$  в органическую фазу экстрагируются соединения типа  $\text{LiNO}_3 \cdot m \text{ ТБФ}$  и др.

В ИК-спектре ТБФ после экстракции из расплава  $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$  с 1 моль/л  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (рис. 2, кривая 4), хотя и сохраняется положение полосы валентного колебания  $\text{P=O}$ -группы, характерное для индивидуального ТБФ, наблюдаемое незначительное перераспределение интенсивности пика  $1288 \text{ см}^{-1}$  и проявляющееся на полосе плечо ближе к спектру ТБФ после экстракции  $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$ . Следовательно, молекулы ТБФ координируют ионы щелочного металла, которые могут находиться лишь во внешней сфере комплексной частицы  $\text{A}_2[\text{Zn}(\text{NO}_3)_4]$ .

что еще раз подтверждает механизм экстракции координационных соединений 3d-металлов вместе с внешнесферными катионами, предложенный на основании ЭСП для кобальта, никеля [1, 2] и меди.

Результаты количественного химического анализа по распределению цинка между солевой и органической фазами в процессе экстракции показали, что равновесие в системе достигается за 10 мин и степень экстракции цинка  $R$  составляет 80 %.

Обобщив результаты данной работы и работ [1, 2], приходим к выводам, что комплексы кобальта, никеля, меди, цинка, существующие



в расплаве  $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$  в виде частиц  $[\text{Me}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ , после экстракции фиксируются и в ТБФ. Поскольку экстракции заряженных частиц не происходит, необходимо изучить внешнесферное окружение переходящих в органическую фазу комплексных ионов.

Рис. 3. Корреляция энергий кристаллических решеток нитратов 3d-металлов (1) [6] и степени экстракции 3d-металлов из расплава  $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$  ТБФ (2).

Определив с помощью химического анализа содержание катионов лития и калия в органической фазе в случае экстракции расплава эвтектики  $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$  и расплава  $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$ , содержащего кобальт, никель, медь, цинк, можно сделать вывод, что координационные соединения этих металлов экстрагируются с внешнесферно окружающими их катионами щелочных металлов. ТБФ во внутреннюю координационную сферу комплексов не входит и роль его сводится к сольватации нейтральной комплексной частицы при экстракции, механизм которой можно представить схемой



где Me — кобальт, никель, медь, цинк; А — литий, калий.

Различную степень экстракции кобальта и цинка, с одной стороны, и никеля и меди — с другой (см. таблицу), можно объяснить, сопоставив степень экстракции со значениями энергии кристаллических решеток или энтальпий образования нитратов соответствующих металлов [6]. Нитраты кобальта и цинка, как менее прочные соединения, экстрагируются из расплавленной в органическую фазу лучше, чем нитраты никеля и меди (рис. 3).

Таким образом, из расплава эвтектики  $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$  в ТБФ экстрагируются нейтральные комплексные частицы  $\text{A}_2[\text{Me}(\text{NO}_3)_4]$  с сохранением внешнесферного окружения катионами щелочных металлов, причем степень экстракции 3d-металла в органическую фазу тем выше, чем менее прочное соединение образует этот металл.

1. Волков С. В., Бабушкина О. Б., Буряк Н. И. Спектроскопическое исследование экстракции кобальта (II) из нитратных расплавов трибутилфосфатом. — Координац. химия, 1980, 6, № 1, с. 101—105.
2. Волков С. В., Бабушкина О. Б., Буряк Н. И. Исследование методом электронной спектроскопии поглощения экстракции никеля (II) из нитратных расплавов трибутилфосфатом. — Журн. неорган. химии, 1980, 25, № 8, с. 2228—2232.
3. Волков С. В., Буряк Н. И. Методика исследования высокотемпературных электронных спектров поглощения расплавленных солей. — Теорет. и эксперим. химия, 1971, 7, № 2, с. 275—278.
4. Волков С. В. Исследование координации ионов 3d-металлов в расплавленных солях спектроскопическими методами: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — Киев, 1974. — 55 с.
5. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений. — М.: Мир, 1977. — 315 с.
6. George P., Mc Clure D. S. Progress in inorganic chemistry / Ed. F. Cotton. — New York: Interscience Publ. 1959. — Vol. 1. 381 p.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР

Поступила  
22 марта 1982 г.