

УДК 546.34'35'131+546.45'.131

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СОЕДИНЕНИЙ Li_2BeCl_4 И Rb_2BeCl_4

Б. П. Подафа, П. Г. Дубовой, В. Т. Барчук

В расплавах хлоридов щелочных металлов и бериллия устойчивость к термической диссоциации соединений Me_2BeCl_4 (Me — щелочной металл) существенно зависит от природы растворителя и состава расплава [1]. Необходимо было сопоставить склонность к термическому разложению соединений Li_2BeCl_4 и Rb_2BeCl_4 при одинаковых температуре и составе для расплавов, которые отличаются степенью взаимодействия компонентов. Такое сопоставление возможно при использовании результатов тензиметрических измерений и определении константы равновесия реакции диссоциации соединений в газовой фазе, равновесной с расплавом, по схеме $\text{Me}_2\text{BeCl}_4 \rightleftharpoons \text{BeCl}_2 + 2\text{MeCl}$.

Методом точек кипения с использованием установки, описанной в [2], мы измерили общее давление насыщенных паров расплавленных смесей $\text{LiCl}-\text{BeCl}_2$ и $\text{RbCl}-\text{BeCl}_2$ в области 3,33—33,3 мол. % хлорида бериллия. Препарат хлорид бериллия готовили хлорированием электролитического металлического бериллия, затем перегоняли в специальном аппарате с отбором конденсированного расплава в ампулы, которые запаивали. Препарат хлорид лития марки «ч. д. а.» перекристаллизовывали и высушивали при нагревании в токе сухого хлористого водорода, пропускаемого также через расплавленный хлорид лития в течение нескольких часов. Хлористый водород получали смешиванием концентрированной серной и соляной кислоты и высушивали вымораживанием в ловушке, помещенной в сосуд Дьюара, наполненный ацетоном и твердой углекислотой. В работе применяли хлорид рубидия квалификации «х. ч.», перекристаллизованный и переплавленный. Температура плавления хлоридов бериллия, лития и рубидия составляла 402, 612, 715° соответственно. Смеси солей готовили в сухой камере. Состав смесей устанавливали химическим анализом застывших проб расплава.

Для изученных расплавов зависимость общего давления насыщенного пара от температуры описывается уравнениями вида $\lg P = -\frac{A}{T} + B$. Значения постоянных A и B , полученные по методу наименьших квадратов, приведены в табл. 1.

Нами рассчитаны константы термической диссоциации соединений Me_2BeCl_4 при 1000 К для модели, в которой в паровой фазе учтены лишь молекулярные формы BeCl_2 , MeCl , $(\text{MeCl})_2$ и Me_2BeCl_4 , где $(\text{MeCl})_2$ — димер хлорида щелочного металла. Для расчета использованы данные по измерениям э. д. с. в системах $\text{LiCl}-\text{BeCl}_2$ [3] и $\text{RbCl}-\text{BeCl}_2$ [4], которые экстраполировали на температуру 1000 К, а также величина стандартной свободной энергии Гиббса для образования жидкого хлорида бериллия — 85,243 ккал/моль [5].

Были найдены эмпирические уравнения, выражающие зависимость избыточной парциальной мольной свободной энергии Гиббса для хлорида бериллия (\bar{G}_1^E) от его мольно-долевого отношения к хлориду щелочного металла (x_1/x_2). По этим уравнениям определено значение \bar{G}_1^E для тех расплавленных солей, для которых были выполнены тензиметрические измерения. По

уравнению Гиббса — Дюгема $\bar{G}_2^E(x_1) = - \int_0^{x_1} \frac{x_1}{x_2} d\bar{G}_1^E$ рассчитаны величины из-

быточной парциальной мольной свободной энергии Гиббса для хлоридов щелочных металлов (\bar{G}_2^E). Соответствующие значениям избыточных функций коэффициенты активности хлоридов бериллия и щелочных металлов (соответственно γ_1 и γ_2), необходимые для расчета парциального давления паров компонентов, приведены в табл. 2. Значения парциального давления компонентов паровой смеси над расплавами рассчитывали по уравнению

Таблица 1
Коэффициенты A и B в уравнениях
 $\lg P = -\frac{A}{T} + B$

Система	BeCl ₂ , мол. %	A	B	Температур- ный интервал, К
LiCl—BeCl ₂	3,33	6410	8,45	864—983
	9,10	5320	7,71	
	12,50	5080	7,55	
RbCl—BeCl ₂	10,0	6970	7,24	1135—1337
	20,0	6680	7,29	1113—1334
	33,3	6470	7,44	1072—1285

Таблица 2
Коэффициенты активности хлоридов
бериллия, лития и рубидия в их
расплавленных смесях при 1000 К

Система MeCl—BeCl ₂	BeCl ₂ , мол. %	γ_1	γ_2
LiCl—BeCl ₂	3,33	$3,4 \cdot 10^{-2}$	0,99
	9,10	$6,0 \cdot 10^{-2}$	0,96
	12,50	$8,7 \cdot 10^{-2}$	0,92
RbCl—BeCl ₂	10,0	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,94
	20,0	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,72
	33,3	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,28

Таблица 3
Парциальное давление компонентов паровой фазы над расплавленными смесями хлоридов бериллия, лития и рубидия и констант термической диссоциации тетрахлорбериллатов при 1000 К

Система MeCl—BeCl ₂	BeCl ₂ , мол. %	\bar{P} , мм рт. ст.				K , ат ²
		BeCl ₂	MeCl	(MeCl) ₂	Me ₂ BeCl ₄	
LiCl—BeCl ₂	3,33	10,7	0,27	0,08	99,4	$1,4 \cdot 10^{-8}$
	9,1	50,7	0,25	0,06	198,7	$2,7 \cdot 10^{-8}$
	12,5	101,1	0,23	0,05	195,9	$4,6 \cdot 10^{-8}$
RbCl—BeCl ₂	10,0	0,02	0,21	0,05	1,60	$1,0 \cdot 10^{-9}$
	20,0	0,18	0,14	0,02	3,68	$1,8 \cdot 10^{-9}$
	33,3	4,06	0,045	0,002	5,14	$2,8 \cdot 10^{-9}$

$\bar{P}_i = P_i^0 \cdot x_i \gamma_i$, где \bar{P}_i — парциальное давление пара i -го компонента; P_i^0 — давление насыщенного пара над индивидуальным компонентом. Было использовано уравнение для давления насыщенного пара над жидким хлоридом бериллия [6]

$$\lg P = -\frac{7220}{T} - 5,03 \lg T + 26,28 \quad (678 - 765 \text{ К})$$

с экстраполяцией до 1000 К.

Для хлоридов лития и рубидия парциальное давление паров мономеров и димеров находили, используя значения общего давления насыщенных паров [7] и соотношения парциального давления димера и мономера, приведенные в [8]. Парциальное давление паров соединений $\bar{P}_{\text{Me}_2\text{BeCl}_4}$ рассчитывали по уравнению $\bar{P}_{\text{Me}_2\text{BeCl}_4} = P_{\text{общ}} - \Sigma \bar{P}_i$, причем $\Sigma \bar{P}_i = \bar{P}_1 + \bar{P}_2^A + \bar{P}_2^M$, где $P_{\text{общ}}$ — общее давление насыщенного пара над расплавом; $\Sigma \bar{P}_i$ — сумма парциального давления паров мономера хлорида бериллия, димера и мономера хлоридов щелочных металлов (соответственно \bar{P}_1 , \bar{P}_2^A , \bar{P}_2^M).

Константы термической диссоциации соединений Me_2BeCl_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 Me_2BeCl_4 в паре представлены в табл. 3. Как видно, над разбавленными хлоридом лития расплавами соединения Li_2BeCl_4 существует заметное давление паров хлорида бериллия, и термическая устойчивость Li_2BeCl_4 существенно ниже, чем Rb_2BeCl_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 иностр. лит., 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-