

18. Мильке С., Тохадзе К. Г. Сравнительное исследование инфракрасных спектров комплексов с сильной водородной связью в матрице и газовой фазе.— В кн.: Теорет. спектроскопия. М.: Изд-во АН СССР, 1977, с. 85—87.
19. Водородная связь и переход протона в системе карбоновая кислота — амин. Спектроскопическое исследование равновесия между молекулярным комплексом и ионной парой / Г. В. Гусакова, Г. С. Денисов, А. Л. Смолянский, В. М. Шрайбер.— Докл. АН СССР, 1970, 193, № 5, с. 1065—1068.
20. Гусакова В. Г., Денисов Г. С., Смолянский А. Л. Спектроскопическое исследование взаимодействия уксусной и изомасляной кислот с третичными аминами.— Журн. прикл. спектроскопии, 1972, 17, вып. 4, с. 666—671.
21. Denisov G. S., Gusakova G. V., Smolyansky A. L. Hydrogen bond and proton transfer in complexes of trioctylamine with halogenoacetic acids.— J. Molec. Structure, 1973, 15, N 3, p. 377—382.
22. ИК-спектры систем с кислотно-основным взаимодействием молекул в недиссоциирующих средах. 1. Взаимодействие фенолов с триэтиламином / А. Е. Луцкий, Т. И. Клепанда, Г. Г. Шейна, Л. П. Батракова.— Журн. общ. химии, 1976, 46, вып. 6, с. 1356—1361.
23. ИК-спектры систем с кислотно-основным взаимодействием молекул в недиссоциирующих средах. 2. Взаимодействие фенолов с азаароматическими аминами / А. Е. Луцкий, Т. И. Клепанда, Г. Г. Шейна, Л. П. Батракова.— Там же, с. 1361—1368.
24. ИК-спектры и взаимодействие с аминами фенолов с внутримолекулярной водородной связью / А. Е. Луцкий, Т. И. Клепанда, Г. Г. Шейна, Л. П. Батракова.— Журн. прикл. спектроскопии, 1976, 25, вып. 4, с. 735—737.
25. Smith J. W., Vitoria M. C. Infrared spectroscopic investigations of acid-base interactions in aprotic solvents. Part 1. The interaction of tri-*n*-propylamine and some carboxylic acids.— J. Chem. Soc. A, N 10, p. 2468—2474.
26. Clerbaux T. Estudio dielectrico infrarojo de la complexacion dietilamina-fenols.— Bol. Dep. ciencia basicas Pontif univ. catol. Peru, 1968, 1, N 2, p. 8—29.
27. Pawlak Z., Sobczyk L. Hydrogen bond investigation of some symmetric [АНА]<sup>-</sup> and [ВНВ]<sup>+</sup> complexes in acetonitrile.— Adv. Molec. Relaxat. Processes, 1973, 5, N 1—3, p. 99—106.
28. Wojtowicz A., Malecki J. Electronic absorption of hydrogen bonded complexes and proton transfer process.— Bull. acad. polon. sci., ser. sci. chim., 1977, 25, N 5, p. 385—395.
29. Либрович Н. Б., Сакун В. П., Соколов Н. Д. Колебательный спектр гидратированного протона.— Теорет. и эксперим. химия, 1978, 14, № 4, с. 435—446.
30. Sobczyk L. Spectroscopic, dielectric and NQR studies of strongly hydrogen bonded complexes.— В кн.: XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. М., 1981, с. 17—18.
31. Иогансен А. В. Интенсивность в инфракрасных спектрах и межмолекулярные взаимодействия в жидкостях.— В кн.: Прикладная спектроскопия: Доклады XVII Всесоюз. съезда по спектроскопии. Минск, 1974, с. 167—194.
32. Перельгин И. С. ИК-спектроскопическое изучение влияния особенностей строения гидроксилсодержащих соединений на водородную связь.— Термодинамика и строение растворов, 1976, 3, с. 83—101.

Институт физико-органической химии и углекислоты  
АН УССР

Поступила  
6 июля 1982 г.

УДК 546.36'131+546.45'131

## ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДОВ БЕРИЛЛИЯ И ЦЕЗИЯ

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

Расплавленные смеси хлоридов щелочных металлов и бериллия являются удобной средой для проведения электролитического рафинирования и получения бериллия. При этом важно учитывать унос бериллия из расплавов в виде летучих соединений. Величину равновесного парциального давления паров хлорида бериллия над расплавами можно оценить, например, используя данные упругости пара над индивидуальным хлоридом бериллия [1] и результаты измерений э. д. с. расплавленных смесей [2]. Учитывая специфическое взаимодействие с образованием тетрахлорбериллатов  $Me_2BeCl_4$ , следует ожидать, что хлорид бериллия переходит в пар, главным образом, в связанном виде, поскольку для подобных систем получено много примеров повышенной летучести двойных соединений — продуктов взаимодействия между ис-

ходными компонентами. Чтобы выяснить влияние такого взаимодействия на унос бериллия из упомянутых расплавов, удобнее изучить поведение смесей с участием хлорида цезия, где взаимодействие выражено наиболее отчетливо. Для оценки общего уноса бериллия из расплавов в виде различных соединений необходимо знать величину общего давления паров, находящихся в равновесии с расплавом.

Мы выполнили тензиметрическое изучение расплавленных смесей хлорида цезия с 20 и 33,3 мол. % хлорида бериллия в интервале 1078—1333 К. Был применен метод точек кипения с использованием установки, описанной в [3]. Препараты и их смеси готовили по методике, приведенной в [4]. Для изученных расплавов зависимости общих

Таблица 1

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

BeCl <sub>2</sub> , мол. %	$A$	$B$	$T$ , К
20	7460	7,98	1116—1333
33,3	7430	8,18	1078—1267

давлений насыщенных паров от температуры описываются уравнениями вида  $\lg P = -\frac{A}{T} + B$ . Значения постоянных  $A$  и  $B$ , полученные по методу наименьших квадратов, приведены в табл. 1. Расчеты парциальных давлений компонентов паровой смеси над расплавами и констант термической диссоциации соединений Cs<sub>2</sub>BeCl<sub>4</sub> выполняли для модели с учетом в паровой фазе молекулярных форм BeCl<sub>2</sub>, CsCl, (CsCl)<sub>2</sub> и Cs<sub>2</sub>BeCl<sub>4</sub>, где (CsCl)<sub>2</sub> — димер хлорида цезия. Расчеты проводили по уравнениям

$$\bar{P}_i = P_i^0 \cdot x_i \cdot \gamma_i \quad (1)$$

и

$$\bar{P}_{\text{Cs}_2\text{BeCl}_4} = P_{\text{общ}} - \Sigma \bar{P}_i,$$

причем  $\Sigma \bar{P}_i = \bar{P}_1 + \bar{P}_2^A + \bar{P}_2^M$ , где  $\bar{P}_i$  — парциальное давление компонента паровой смеси над расплавом;  $P_i^0$  — давление насыщенного пара над индивидуальным компонентом;  $x_i$  и  $\gamma_i$  — соответственно его мольная доля и коэффициент активности в расплавленной смеси;  $P_{\text{общ}}$  — общее давление

Таблица 2

Коэффициенты активности хлоридов бериллия и цезия в их расплавленных смесях

$T$ , К	20 мол. % BeCl <sub>2</sub>		33,3 мол. % BeCl <sub>2</sub>	
	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
900	$8,0 \cdot 10^{-6}$	0,76	$8,3 \cdot 10^{-5}$	0,31
1000	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,78	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,35
1100	$3,9 \cdot 10^{-5}$	0,76	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,35
1200	$7,7 \cdot 10^{-5}$	0,78	$6,0 \cdot 10^{-4}$	0,37
1300	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,79	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,38

паровой смеси над расплавом;  $\bar{P}_{\text{Cs}_2\text{BeCl}_4}$  — парциальное давление паров тетрахлорбериллата цезия (индексы обозначают: 1 — хлорид бериллия, 2 — хлорид цезия, м — мономер, д — димер).

Значения коэффициентов активности хлоридов бериллия и цезия рассчитывали по результатам измерения э. д. с. [2], которые экстраполировали на область температур 900—1300 К. С учетом справочных данных [5] были рассчитаны величины избыточных парциальных

мольных свободных энергий Гиббса  $\bar{G}_1^E$  — для хлорида бериллия, а по уравнению Гиббса — Дюгема  $\bar{G}_2^E(x_1) = - \int_0^{x_1} \frac{x_1}{x_2} d\bar{G}_1^E$  — для хлорида цезия. Соответствующие значения коэффициентов активности мономеров ( $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ ) приведены в табл. 2. Используя значения  $\gamma_1$  и уравнение для насыщенного пара над жидким хлоридом бериллия [1]

$$\lg P = - \frac{7220}{T} - 5,03 \lg T + 26,28 (678 - 765K) \quad (2)$$

с экстраполяцией на область температур 900—1300 К, по уравнению (1) вычисляли парциальные давления паров хлорида бериллия. Для хлорида цезия парциальные давления паров мономера и димера находили по уравнению (1), используя величины коэффициентов активности мономера  $\gamma_2$ , значения общего давления насыщенных паров над индивидуальным хлоридом цезия [6] и величины констант равновесия реакции диссоциации  $(\text{CsCl})_2 \rightleftharpoons 2\text{CsCl}$ , рассчитанные по справочным данным [5].

Таблица 3

Парциальное давление компонентов паровой фазы над расплавами и константы термической диссоциации тетрахлорбериллата цезия

Be Cl <sub>2</sub> , моль. %	T, К	P, мм рт. ст.				K, ат <sup>2</sup>
		BeCl <sub>2</sub>	CsCl	(CsCl) <sub>2</sub>	Cs <sub>2</sub> BeCl <sub>4</sub>	
20	900	0,004	0,03	0,01	0,45	1,9 · 10 <sup>-11</sup>
	1000	0,04	0,31	0,09	2,95	2,2 · 10 <sup>-9</sup>
	1100	0,20	1,82	0,47	13,6	8,6 · 10 <sup>-8</sup>
	1200	0,91	8,15	1,93	48,0	2,2 · 10 <sup>-6</sup>
	1300	3,27	28,94	6,43	138,7	3,4 · 10 <sup>-5</sup>
33,3	900	0,07	0,01	0,001	0,76	2,2 · 10 <sup>-11</sup>
	1000	0,51	0,12	0,01	4,96	2,5 · 10 <sup>-9</sup>
	1100	2,78	0,70	0,07	23,2	1,0 · 10 <sup>-7</sup>
	1200	11,87	3,20	0,30	82,0	2,6 · 10 <sup>-6</sup>
	1300	42,07	11,57	1,03	237,0	4,1 · 10 <sup>-5</sup>

Для реакции диссоциации в паровой фазе  $\text{Cs}_2\text{BeCl}_4 \rightleftharpoons \text{BeCl}_2 + 2\text{CsCl}$  константа равновесия определяется выражением

$$K = \frac{\bar{P}_1 \cdot (\bar{P}_2^M)^2}{\bar{P}_{\text{Cs}_2\text{BeCl}_4}}$$

Результаты расчета парциальных давлений компонентов паровой фазы над расплавленными смесями хлоридов бериллия и цезия и констант диссоциации тетрахлорбериллата цезия представлены в табл. 3. Зависимость константы диссоциации тетрахлорбериллата цезия от температуры для обоих составов расплавов хорошо отражается прямой линией, уравнение которой имеет вид

$$\lg K = - \frac{18260}{T} + 9,600.$$

Постоянные уравнения, найденные по методу наименьших квадратов, соответствуют следующим характеристикам процесса диссоциации:  $\Delta H_T^0 = 349$  кДж/моль;  $\Delta S_T^0 = 184$  Дж/моль · град.

1. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Горбов С. И. Химическая термодинамика в цветной металлургии.— М.: Металлургия, 1973.— Т. 5. 296 с.
2. 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.
3. Барчук В. Т., Дубовой П. Г. Измерение давления насыщенного пара над легколетучими солевыми расплавами.— Там же, 1973, 39, № 8, с. 838—840.
4. Подафа Б. П., Дубовой П. Г., Барчук В. Т. Диаграмма плавкости системы CsCl—BeCl<sub>2</sub>.— Там же, 1974, 40, № 11, с. 1211—1212.
5. Janaf Thermochemical Tables. 2nd ed. NSRDS—NBS37.— Washington, 1971.— 1141 p.
6. Стэлл Д. Р. Таблицы давления паров индивидуальных веществ.— М.: Изд-во иностр. лит., 1949.— 72 с.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР

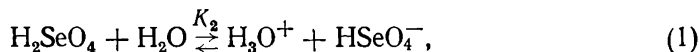
Поступила  
5 июля 1982 г.

УДК 541.123.3

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ НИТРОБЕНЗОЛ — СЕЛЕНОВАЯ КИСЛОТА

О. И. Качурин, Э. С. Федорчук, А. А. Дубовая

Растворы селеновой кислоты в нитробензоле используют в качестве реакционных и каталитических сред для осуществления различных химических процессов, однако сведения об их молекулярном составе в литературе отсутствуют. Цель данной работы — установить стехиометрию и оценить константы равновесий комплексообразования в системе PhNO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> на основе подхода, описанного ранее [1, 2]. Для изучаемой системы такие данные приведены в работе [3]. Исследование системы с кислотным компонентом с помощью образующего ионы основания (воды) основывается на том, что концентрации ионных форм, возникающих в данном случае по уравнению



связаны законом действующих масс с концентрациями молекулярных форм, следовательно, о последних можно судить, исходя из кондуктометрических данных. Затруднение состоит в том, что константа равновесия  $K_2$ , входящая в уравнение электропроводности [3], является обычной (по Н. А. Измайлову), а не термодинамической константой. Хотя анализ показывает [2], что  $K_2$  должна сохранять относительное постоянство при изменении состава среды, такой вывод должен быть проверен. С этой целью были изучены ИК-спектры системы PhNO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, содержащей от 1,4 до 8,5 моль/л кислотного компонента.

Спектры жидких пленок (4—8 мк) двойных систем в областях 700—1000 и 1300—1700 см<sup>-1</sup> (рис. 1) были получены на спектрофотометре UR-20 с применением окон из КВг, покрытых тефлоновой пленкой толщиной 30 мк. Чтобы исключить запись разностного спектра поглощения тефлоновой пленки, установку «нулевой линии» спектрофотометра проводили в области наибольшего поглощения тефлона (500—600 см<sup>-1</sup> и 1100—1300 см<sup>-1</sup>) при максимальном разрешении прибора.

Исследуемые системы готовили из нитробензола, очищенного по [2], и 99,99 %-ной селеновой кислоты [3], их жидкую пленку для записи спектров приготавливали в сухом боксе. Относительную толщину  $l_{\text{отн}}$  жидких пленок определяли, используя в качестве внутреннего стандарта наиболее сильные и минимально перекрывающиеся полосы нитробензола при  $\nu_{\text{макс}} = 855, 1025, 1070$  и  $1350$  см<sup>-1</sup> по формуле

$$l_{\text{отн}} = \frac{l_i}{l_j} = \frac{D_i}{D_j} \cdot \frac{C_{N_i}}{C_{N_j}}$$