

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 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

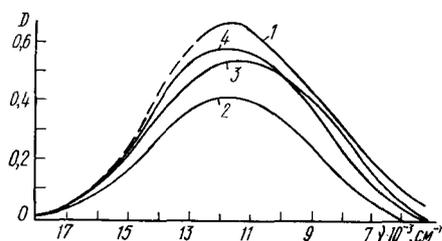


Рис. 1. Электронные спектры поглощения координационных соединений меди в различных средах: 1—0,01 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$ при 175°; 2, 3,—0,01 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в ТБФ при 20 и 135° соответственно; 4—соединения меди в ТБФ после экстракции из расплава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

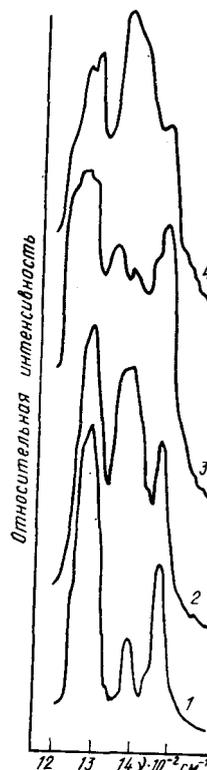


Рис. 2. ИК-спектры координационных соединений цинка в различных средах: 1—индивидуальный ТБФ; 2—ТБФ + 0,1 моль/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; 3, 4—ТБФ после экстракции расплава эвтектики $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$ и $(\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3) + 1$ моль/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ соответственно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

меди осуществляется *транс*-расположенными двумя монодентатно-координированными $\text{—ONO}_2\text{—}$ 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 $\text{—ONO}_2\text{—}$.

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 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 $A_2[\text{Zn}(\text{NO}_3)_4]$, 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 $\text{P}=\text{O}$ по сравнению с индивидуальным ТБФ вследствие перераспределения электронной плотности при координации. На рис. 2 представлены ИК-спектры органической фазы. Во всех спектрах полоса 1288 см^{-1} характеризует валентное колебание $\text{P}=\text{O}$ -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 см^{-1} , появляющейся при внесении в ТБФ нитрата цинка и относящейся к асимметричному валентному ν_3 -колебанию NO -связи. Неизменное положение полосы валентного колебания $\text{P}=\text{O}$ -группы свидетельствует о том, что молекулы ТБФ во внутреннюю сферу окружения цинка не входят и координация его осуществляется через 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 $\text{P}=\text{O}$ -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 $\text{P}=\text{O}$ -группы, характерное для индивидуального ТБФ, наблюдается незначительное перераспределение интенсивности пика 1288 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 $A_2[\text{Zn}(\text{NO}_3)_4]$,

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 экстракция заряженных частиц не происходит, необходимо изучить внешнесферное окружение переходящих в органическую фазу комплексных ионов.

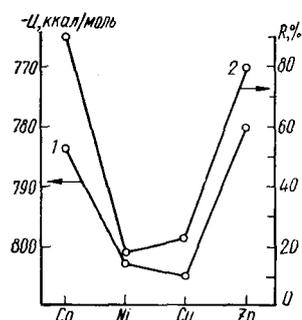


Рис. 3. Корреляция энергий кристаллических решеток нитратов 3d-металлов (1) [6] и степени экстракции 3d-металлов из расплава $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$ ТБФ (2).

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.