

Р и с. 2. Зависимость отношения объема водной фазы к органической α_c в смесительной камере центробежного экстрактора от отношения расходов α_p исходных растворов ($Q_{\Sigma} = 7$ л/ч; $d_M: d_C = 0,95$) при различном положении мешалки по высоте смесительной камеры экстрактора:

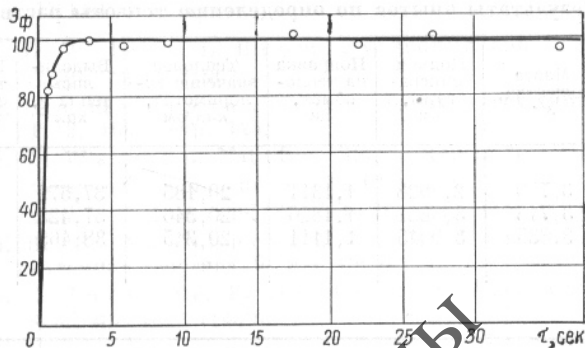
△ — нижнее; ○ — среднее; □ — верхнее.

пени (1) можно пренебречь. В этом случае уравнение (1) принимает вид:

$$R_2 = \sqrt{\frac{\rho_T R_T^2 - \rho_L R_1^2 - \frac{\rho_T g H}{\omega^2}}{\rho_T - \rho_L}} \quad (2)$$

Сопоставление экспериментальных значений R_2 и расчетных R_2^p , найденных из уравнения (2), показало, что среднее отклонение не превышает 5%.

Одной из основных характеристик любого экстракционного аппарата является чистота выходящих из экстрактора фаз. Этот показатель во многих случаях определяет коэффициенты разделения компонентов при проведении процесса экстракции. Для системы 2M азотная кислота — 1,1M трибутилфосфат в смеси предельных углеводородов кипящих в интервале температур 110—270°С (отношение расхода водной фазы к органической равно 1,5; скорость вращения



Р и с. 3. Зависимость эффективности центробежного экстрактора от времени контакта фаз

2800 об/мин), унос не более 0,02% при суммарной производительности экстрактора Q_{Σ} до 60 л/ч.

При проведении экстракционного процесса с учетом кинетических закономерностей необходимо знать состав эмульсии в смесительной камере экстрактора. На рис. 2 приведена в логарифмических координатах зависимость состава эмульсии в смесительной камере центробежного аппарата α_c от отношения расходов исходных растворов α_p , которое изменялось от 0,1 до 10. Отклонение состава эмульсии от заданного соотношения исходных растворов не превышает 5—7%. Состав эмульсии в смесительной камере не зависит от производительности и скорости вращения центробежного экстрактора, но эмульсия обогащается тяжелой фазой при уменьшении отношения диаметра мешалки d_M к диаметру смесительной камеры d_C .

Зависимость эффективности центробежного экстрактора от времени контакта фаз показана на рис. 3 (система 0,01M уранилнитрата — 2M азотной кислоты — 1,1M трибутилфосфата в смеси предельных углеводородов, кипящих при температуре 110—270°С; отношение расхода водного раствора к органическому равно 1,5; скорость вращения центробежного экстрактора 2800 об/мин). С целью уменьшения продолжительности контакта фаз объем смесительной камеры в этих опытах был уменьшен в 10 раз. Для исследованной системы эффективность, равная 97%, достигается уже за 0,8 сек, что связано с большой эффективной межфазной поверхностью при перемешивании фаз в центробежном экстракторе.

Поступило в Редакцию 16/IX 1969 г.

Энтальпия образования BeH_2

В. В. АХАЧИНСКИЙ, Л. М. КОПЫТИН, М. Д. СЕНИН

В термохимии гидридов существенным пробелом является отсутствие надежной величины энтальпии образования гидроксида бериллия. Приведенные в работах [1, 2] величины ΔH_f^{298} для BeH_2 , равные соответственно $0,4 \pm 15$ и -5 ккал/моль, являются оценочными. Экспериментально найденное Вагманом значение -1 ± 5 ккал/моль [3] определено очень неточно, по-видимому, из-за отсутствия вещества, пригодного для точного определения.

В настоящей работе приводятся результаты определения энтальпии образования гидроксида бериллия по разности теплот растворения металлического бериллия

и гидроксида бериллия в соляной кислоте состава $HCl \cdot 38,4 H_2O$ (5%-ной или $\sim 1,5 M HCl$).

В работе был использован калориметр, описанный ранее [4], с небольшим изменением, цель которого — обеспечить полноту растворения легких мелкодисперсных веществ. Ранее иногда наблюдалось неполное растворение вещества, так как мелкие частички вместе с пузырьками газа всплывали на поверхность и при разбрызгивании кислоты попадали на крышку калориметра.

В модифицированном калориметре на оси мешалки выше пропеллеров, перемешивающих жидкость, укреп-

УДК 541.11:546.45.541.444

Результаты опытов по определению теплоты растворения бериллия

Масса вещества, мг	Подъем температуры, °С	Поправка на теплообмен, °С	Тепловое значение калориметра, ккал/°С	Выделилось тепла q, ккал	Поправка на теплоту восстановления золота, ккал	Выделилось водорода, см ³ (норм.)	Поправка на теплоту испарения кислоты, ккал	q исправленное	Выделилось тепла на 1 мг Ве, ккал
3,750	2,9928	1,1311	20,185	37,579	0,035	9,300	0,027	37,571	10,019
3,718	3,0221	1,1826	20,346	37,425	0,035	9,228	0,026	37,416	10,063
3,835	3,0045	1,1111	20,315	38,465	0,035	9,542	0,027	38,457	10,028
Среднее									10,037±0,014

лен еще один пропеллер, который при обычном положении мешалки находился выше уровня кислоты на 4—5 мм; его диаметр почти равен внутреннему диаметру сосуда, а ширина щелей между лопастями мала, так что практически все вещество, выбрасываемое пузырьками, оседало на этом защитном пропеллере, а не на крышке калориметра. В конце главного периода опыта мешалка на короткое время опускалась на 8—10 мм, и осевшее на ней вещество смывалось. Эта операция повторялась через некоторые интервалы времени до тех пор, пока опускание мешалки переставало сопровождаться выделением тепла и газа. Предварительно было показано, что опускание мешалки, когда на ней нет вещества, не сопровождается ощутимым тепловым эффектом. О полноте растворения бериллия и гидроксида бериллия судили также по количеству выделившегося при растворении водорода, измеряемого с ошибкой не более ±0,3%.

Отсутствие систематических ошибок в измерениях было показано путем растворения магния чистоты 99,99% в 1 М соляной кислоте. Найденная теплота растворения — 111,30 ± 0,09 ккал/г-атом совпала со значением — 111,322 ± 0,041, приведенным в работе [5] и являющимся общепринятым.

В калориметр наливали 22,5 ± 0,05 см³ кислоты, насыщенной водородом. Для растворения брали ~3,8 мг бериллия или ~3,5 мг его гидроксида. Взвешивание проводили на весах типа ВМ-20 с помощью специально изготовленных разновесов, чтобы исключить использование рейтера. Равновесие калибровали перед каждой серией взвешиваний. Погрешность определения массы вещества, взятого для растворения, не превышала ±0,01 мг.

Для растворения использовали бериллий с содержанием примесей менее 0,1% (кислорода менее 0,005%). Чистый бериллий в 5%-ной соляной кислоте растворяется очень медленно, поэтому для увеличения скорости растворения металл измельчали в яшмовой ступке в мелкий порошок, а в растворитель вводили 0,2 мл раствора H₂AuCl₄, содержащего 0,095 мг золота (в этом случае в калориметр наливали 22,3 мл кислоты). Золотохлористоводородная кислота ускоряла процесс растворения более эффективно, чем обычно применяемая платинохлористоводородная кислота; растворение заканчивалось примерно за 1,5 ч. Колориметрический анализ извлекаемых из калориметра растворов показал, что в процессе растворения восстанавливается до металла ~95% введенного в раствор золота. При введении поправки на тепловой эффект восстановления золота принимали, что теплота реакции H₂AuCl₄ + 1,5H₂ → Au + 4HCl равна 77 ккал (рассчитано на основании данных, приведенных в работе [6]).

Теплоту испарения растворителя принимали равной 0,32 ккал на моль выделившегося водорода при полном насыщении его парами растворителя. Опытным путем было показано, что при растворении бериллия выделяющийся водород насыщается парами кислоты только на 20%, а при растворении гидроксида — на 30%; это учитывалось при введении поправки. Результаты опытов по определению теплоты растворения бериллия приведены в таблице.

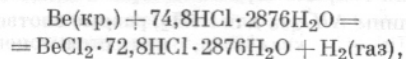
Средняя температура калориметра во время опыта составляла 24,9° С. Принято, что 1 ккал = 4,1840 дж. В качестве показателя точности приводится средняя квадратичная ошибка результата.

Из приведенных выше данных следует, что теплота растворения бериллия в соляной кислоте состава HCl·38,4 H₂O равна — 90,46 ± 0,13 ккал/г-атом при 24,9° С и конечном разведении 1 моль BeCl₂ на 72,8 HCl × × 2876 · H₂O.

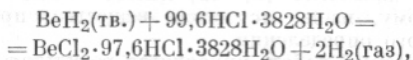
Определенная нами ранее [4] теплота растворения бериллия в 6 М HCl (—89,38 ккал/г-атом) относилась к бериллию чистоты 99,15%. Разница в 1,1 ккал объясняется в основном другой концентрацией кислоты, неучтенным влиянием примесей * и ошибкой в величине поправки на теплоту испарения кислоты.

Теплота растворения гидроксида бериллия была определена в тех же условиях, что и теплота растворения бериллия. Катализатор в раствор не вводили. Из пяти опытов после введения всех поправок, в том числе на теплоту растворения примесей, содержащихся в гидроксида, было найдено, что теплота растворения 1 мг чистого BeH₂ равна 7,795 ± 0,006 ккал. Ошибки, обусловленные неточностью определения содержания примесей в гидроксида и теплоты их растворения, были малы и равны по ±0,04 ккал каждая на 1 моль растворенного BeH₂. Таким образом, с учетом этих ошибок теплота растворения BeH₂ (молекулярный вес M = 11,02814) в соляной кислоте состава HCl·38,4 H₂O равна — 85,96 ± 0,10 ккал/моль при 24,9° С и конечном разведении 1 моль BeCl₂ на 97,6 HCl·3828 H₂O.

На основании найденных теплот растворения бериллия и BeH₂ энтальпия образования ΔH₂₉₈⁰ BeH₂ (тв.) может быть вычислена из следующих уравнений:

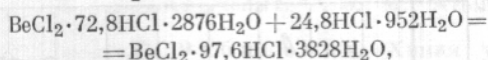


$$\Delta H_1 = -90,46 \pm 0,13 \text{ ккал};$$

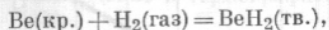


* В учете влияния примесей не было необходимости.

$$\Delta H_2 = -85,96 \pm 0,10 \text{ ккал};$$



$$\Delta H_3 = -0,10 \pm 0,04 \text{ ккал};$$



$$\Delta H_4 = \Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 = -4,60 \pm 0,17 \text{ ккал.}$$

Поскольку средняя температура калориметра отличалась от стандартной (298,15° К) всего на 0,1°, можно считать, что

$$\Delta H_{f, 298,15}^0 \text{BeH}_2(\text{тв.}) = -4,60 \pm 0,17 \text{ ккал/моль.}$$

Авторы благодарят А. Н. Елистратову за участие в работе.

Поступило в Редакцию 26/III 1969 г.

Изучение плавкости солевых систем, содержащих трихлорид урана

В. Н. ДЕСЯТНИК, Ю. Т. МЕЛЬНИКОВ, И. Ф. НИЧКОВ,
С. П. РАСПОПИН, В. В. МАКОСОВ

При изучении солевых систем особое внимание было уделено подготовке исходных материалов. Хлорид свинца сушили при температуре 180—200° С и остаточном давлении 1—2 мм рт. ст. Тетрахлорид урана готовили хлорированием двуокиси урана четыреххлористым углеродом [1]. Для очистки его подвергали двойной дистилляции при температуре 650° С. Химическим анализом установлено, что отношение $[\text{Cl}] : [\text{U}] = 4,01$. Трихлорид урана получали восстановлением UCl_4 водородом при температуре 575° С [2]. Состав полученного хлорида характеризуется отношением $[\text{Cl}] : [\text{U}] = 3,02$. Температуры плавления исходных веществ определяли путем термического анализа (с точностью $\pm 2^\circ \text{C}$) и нашли, что для PbCl_2 , UCl_4 и UCl_3 они составляют 500, 590 и 835° С соответственно.

Плавкость систем изучали методом дифференциально-термического анализа [3]. В качестве регистрирующего прибора использовали НЧР-62М с термопарой Pt—PtRh. Все операции по приготовлению навесок нужных композиций проводили в сухой камере. Тигли и чехлы для термопар были выполнены из окиси бериллия. Навеску определенного состава вместе с тиглем помещали в кварцевую пробирку, которую плотно закрывали резиновой пробкой с укрепленным в ней чехлом термопары. Из ячейки откачивали воздух, заполняли ее аргоном и нагревали до сплавления навески. Проведенный после окончания опыта анализ затвердевших образцов показал, что концентрация урана в них отличалась от исходной не более чем на 0,3 мол.%. Эталомом служила прокаленная при 1200° С двуокись тория. Образцы охлаждали со скоростью 3—7° С/мин.

Особенность термического анализа солевых систем, содержащих UCl_3 , состоит в том, что он может восстанавливать другие соединения до металлов.

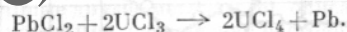
Система $\text{PbCl}_2 - \text{UCl}_3$ исследована в работе [4]. Авторы указывают, что система эвтектическая. Эвтектика плавится при 473° С и содержит 11% UCl_3 . О возможности взаимодействия хлорида свинца с трихлоридом урана в работе ничего не сказано. Однако это

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Wilcox, L. Bromley. *Industr. and Engng Chem.*, 53, 37 (1963).
2. С. А. Шукарев. Лекции по общему курсу химии. Т. 2, 1967, стр. 125.
3. D. Wagnan. *Nat. Bur. Stand. Report No. 7437*, 1962; цитируется по J. Jeffes, H. McKerrrell. *J. Iron. and Steel Instr.*, 202, 669 (1964).
4. В. В. Ахачинский, Л. М. Копытин, «Атомная энергия», 9, 504 (1960).
5. C. Shomate, E. Huffman. *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1625 (1943).
6. Термические константы неорганических веществ. М., Изд-во АН СССР, 1949.

УДК 546.791.6:669.018.1

взаимодействие возможно:



Исследование системы, проведенное дифференциально-термическим методом с последующим определением металлического свинца с Pb^{2+} , подтвердило это предположение. Для полного протекания реакции взаимодействия образцы в течение 5—6 ч выдерживали при температурах 550—650° С. Максимальная степень восстановления хлорида свинца наблюдается при эквивалентном соотношении PbCl_2 и UCl_3 .

После образования UCl_4 система $\text{PbCl}_2 - \text{UCl}_3$ превращается в тройную $\text{PbCl}_2 - \text{UCl}_3 - \text{UCl}_4$. Определены область твердого раствора тетрахлорида урана в UCl_3 , конгруэнтно плавящаяся при 512° С соединение $4\text{PbCl}_2 \cdot \text{UCl}_3$ и две эвтектики, содержащие 11 и 25% трихлорида урана с точками плавления 473 и 478° С соответственно.

На термограммах были зафиксированы температурные остановки при 327° С, соответствующие температуре плавления металлического свинца.

Система $\text{UCl}_3 - \text{UCl}_4$, диаграмма плавкости которой необходима для построения поверхности ликвидуса тройной системы, изучена нами ранее [5].

В системе $\text{PbCl}_2 - \text{UCl}_3 - \text{UCl}_4$ исследовано девять политермических сечений, проходящих через одну из вершин (PbCl_2) концентрационного треугольника, установлены новариантные точки и проведены изотермы через каждые 50° С. На рис. 1 представлены четыре политермических сечения, дающие более четкое представление о фазовых превращениях в солевых смесях, фигуративные точки которых лежат на этих разрезах.

Поверхность кристаллизации системы представлена на рис. 2 в виде проекции ее на плоскость треугольника составов. Она состоит из пяти полей кристаллизации, принадлежащих PbCl_2 , $4\text{PbCl}_2 \cdot \text{UCl}_4$, UCl_4 , $4\text{PbCl}_2 \cdot \text{UCl}_3$ и твердому раствору на основе трихлорида урана. Кроме того, на треугольнике составов выделена прилегающая к линии $\text{PbCl}_2 - \text{UCl}_3$ область «вырождения». Составы, соответствующие области, неравновесны