

Член-корреспондент АН СССР А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ и М. С. СТАХАНОВА

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТА БЕРИЛЛИЯ

Теплоты образования карбонатов ряда элементов второй группы периодической системы Менделеева были предметом многочисленных исследований, суммированных в обзоре Келли и Андерсона (1). Недавно одним из нас совместно с И. П. Дезидерьевой (2) было предпринято точное определение теплоты образования стронцианита. Однако до сих пор нет никаких, даже грубых попыток установить теплоту образования (из окиси металла и углекислоты) карбоната бериллия. Ни в известных таблицах Россини и Биховского (3), ни в других источниках нет данных, относящихся к теплоте образования BeCO_3 . Это побудило нас предпринять изучение данного вопроса, дабы по возможности восполнить имеющийся пробел.

Нет ничего удивительного в отсутствии термохимических работ, посвященных углекислому бериллию. Общеизвестна трудность его приготовления. Можно смело сказать, что еще никем не был синтезирован продукт, отвечающий формуле BeCO_3 . Получить его сухим путем, действуя углекислотой под давлением на окись бериллия, нельзя, так как окись бериллия нереакционноспособна. При осаждении же в водной среде всегда получают основные соли, почему препараты под этикеткой „карбонат бериллия“ в действительности всегда являются основными солями с варьирующим, смотря по способу осаждения, соотношением окиси бериллия, углекислоты и воды. А поскольку мы имеем дело со смесями, применение к ним калориметрической методики наталкивается на существенные затруднения, о которых будет сказано ниже.

Поскольку и углекислота и вода связываются с окисью бериллия с почти одинаковой прочностью, считалось маловероятным, чтобы можно было найти теплоты образования и из констант термической диссоциации. Однако удалось доказать, что хотя дегидратация происходит одновременно с отщеплением углекислоты, при температурах 200—250°С потеря воды заканчивается, и в дальнейшем мы имеем дело уже только с одним процессом, а именно равновесием твердых фаз с углекислотой. Таким образом наметился путь нахождения теплового эффекта из равновесия термической диссоциации карбоната, предварительно полностью обезвоженного, в том же приборе при более низких температурах.

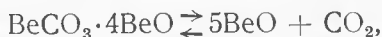
Еще Венчурелло (4) показал, что основной карбонат бериллия представляет собой смесь нормального карбоната и гидроокиси, содержащей также воду. Совсем недавно Терем (5), изучавший скорость процесса диссоциации, подтвердил это представление. Его объект обладал составом, изображаемым формулой $\text{BeCO}_3 \cdot 5(\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Согласно Терему, при температурах выше 200° можно говорить о непосредственной диссоциации BeCO_3 в присутствии оче-

видно не влияющей на эту реакцию BeO , что позволило Терему найти энергию активации

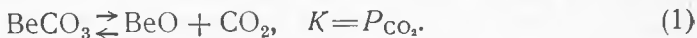


Изучая потерю воды в токе сухого азота, мы нашли, что уже при температуре 150°C при этих условиях происходит полная дегидратация. Мы имели в своем распоряжении кальбаумовский препарат, анализ которого отвечал формуле $\text{BeCO}_3 \cdot 3\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot \text{BeO}$, дававший после 6 час. нагревания при указанной температуре в токе азота, идущего со скоростью $10\text{--}15 \text{ см}^3/\text{мин.}$, обезвоженный продукт состава $\text{BeCO}_3 \cdot 4\text{BeO}$. Заметим, что это вещество полностью теряет углекислоту выше 600°C .

Наши наблюдения, в согласии с работами Венчурелло и Терема, позволяют наметить следующий метод отдельного исследования диссоциации. Это — сначала дегидратирование основного карбоната, а затем изучение равновесия диссоциации карбоната, происходящей по схеме:



причем, поскольку, в согласии с правилами фаз, количество твердых фаз, находящихся в равновесной системе, в смеси не имеет значения, данное равновесие может быть интерпретировано следующим образом:



Для измерения мы воспользовались динамическим методом, уже описанным нами в работе по углекислому стронцию (6). Азот из бомбы, подвергавшийся освобождению от кислорода и углекислоты, осушенный, проходил медленно, со скоростями от 3 до $10 \text{ см}^3/\text{мин.}$, над навеской указанного выше состава углекислого бериллия, находившейся в кварцевой трубке, в печи сопротивления при постоянной температуре, определявшейся платино-платинородиевой термопарой. Образующаяся углекислота улавливалась в либиховских кали-аппаратах, объем азота за мерялся. Отсюда можно было вычислить парциальное давление углекислоты. Полученные нами результаты сведены в таблицу (см. табл. 1).

Таблица 1
Упругости диссоциации углекислого бериллия

№ опыта	t, °C	Давление углекислоты	
		в мм	в атм. (среднее)
1	250	3,23	0,00425
2		3,95	
3		2,53	
4	350	7,14	0,0102
5		9,12	
6		7,70	
7		7,09	
8	450	14,60	0,0191
9		11,99	
10		17,00	

интервалов $250\text{--}350^\circ$ и $350\text{--}450^\circ\text{C}$, находим $Q = 5600 \text{ кал.}$

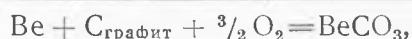
Мы сделали попытку определить теплоту образования калориметрическим путем, растворяя в калориметре в соляной кислоте обезвоженный препарат карбоната. Получающиеся значения ($\sim 5 \text{ ккал.}$) в общем близки к приводимой нами оценке. Однако эту попытку, как и следовало ожидать, приходится признать неудачной. Присутствие избыточного BeO усугубляет ошибки, искомая величина является

малой разностью больших величин, не могущих быть измеренными достаточно надежно. Погрешности столь значительны, что мы даже не приводим результатов опытов.

Из произведенных опытов по равновесию диссоциации вытекает, что теплоту образования можно принять равной:



Теплота образования углекислоты из графита и газообразного кислорода была измерена Россини (7). Для теплоты образования окиси бериллия мы принимаем значение, рекомендованное Россини и Биховским. В сочетании с полученным нами выше значением теплоты диссоциации это дает теплоту образования карбоната бериллия из элементов в стандартных условиях:

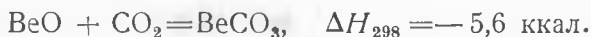


$$\Delta H_{289} = -234630 \text{ кал., или, округляя, } -235 \text{ ккал.}$$

Мы можем резюмировать результаты настоящей работы следующим образом:

1. Основной карбонат-гидроксид бериллия теряет в токе азота всю воду при температурах порядка 150°С. Остается смесь карбоната и окиси бериллия состава $\text{BeCO}_3 \cdot 4\text{BeO}$.

2. Изучение термической диссоциации этой смеси методом газового потока в атмосфере азота дает следующее значение для теплоты образования углекислого бериллия из его окиси и углекислоты:



Отсюда теплота образования карбоната из элементов в стандартных условиях:



Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева,
Москва

Поступило
20 VI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. K. Kelley and C. T. Anderson, Bureau of Mines, Bull. 384, 73 (1935)
² A. F. Kapustinsky and I. P. Dezideriyeva, Trans. Farad. Soc., 42, 69 (1946)
³ F. R. Bichowsky and F. D. Rossini, Thermochemistry of the Chemical Substances, 1936. ⁴ G. Venturello, Gazz. Chim. Italiana, 69, 73 (1939). ⁵ H. N. Terem, C. R., 222, No. 25, 1436 (1946). ⁶ А. Ф. Капустинский и М. С. Стаханова, Изв. АН СССР, ОХН, 1, 11 (1947). ⁷ F. D. Rossini, Chem. Rev., 24, 1 (1940).