

14. Рохлин Л.Л., Деева Л.П. Исследование диаграммы состояния магний – гольмий.– Изв. АН СССР Металлы, 1978, №5, с. 219-221.
15. Рохлин Л.Л., Никитина Н.И., Золина З.К. Сплавы магния с эрбием.– МиТОМ, 1978, №7, 15-18.
16. Рохлин Л.Л. Исследование диаграммы состояния Mg – Tm в области, богатой магнием.– Изв. Вузов Металлы, 1977, №1, с. 181-183.
17. McMasters O.D., Gschneidner Jr., K.A. Ytterbium – magnesium system.– J. Less-Common Met., 1965, V.8, №5, p. 289-298.
18. Дриц М.Е., Рохлин Л.Л. Сплавы магния с иттербием.– Изв. Вузов Цветная металлургия, 1977, №1, 169-171.
19. Рохлин Л.Л. Диаграмма состояния Mg – Lu со стороны магния.– Изв. Вузов Цветная металлургия, 1977, №6, с. 142-144.
20. Yamamoto A.S., Rostoker W. Trans. ASM. 1958, V. 50, p. 1090.
21. Савицкий Е.М. Редкие металлы и сплавы. – М.: Дом техники, 1959, 84 с.

УДК 669.721/725

Оценка плотности расплавленного BeCl₂ в широком интервале температур

А. М. Потапов, А. Б. Салюлев

ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

г. Екатеринбург

К настоящему времени плотность расплавленного BeCl₂ изучена в узком диапазоне температур, всего 40 градусов (433 - 473 °C) [1]. Однако плотность - это важное свойство расплава и её знание в широком диапазоне температур требуется для многих теоретических и практических целей.

Согласно [1]:

$$d(\text{BeCl}_2) = 2.276 - 0.0011 \cdot T \quad \pm 2\% \quad t = 433 - 473 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (1)$$

За редким исключением плотность расплавленных солей представля-ют в виде линейных уравнений. Такие уравнения удобны для экстраполя-ций. Однако известно, что в широких температурных интервалах, особенно выше температуры кипения, плотность уменьшается быстрее, чем по линейному закону и представляет собой выпуклую вверх линию.

Целью настоящей работы является оценка плотности расплавленного BeCl_2 до температур выше температуры кипения.

В тех случаях, когда имеются экспериментальные данные по плотности расплава хотя бы в каком-то интервале температур, для далекой экстраполяции пригодно модифицированное уравнение Рэкета [2]:

$$d = A \cdot B^{-(1-T/T_{cr.})^{2/7}} \quad (2)$$

где d - плотность; A и B - константы, которые вычисляют по двум известным значениям плотности; T - температура, К; $T_{cr.}$ - критическая температура, К.

До сих пор значения температур плавления и кипения BeCl_2 твердо не установлены. По разным данным $t_m(\text{BeCl}_2) = 392 - 440^\circ\text{C}$, а $t_b(\text{BeCl}_2) = 474 - 555^\circ\text{C}$. Здесь, для определенности мы примем $t_m(\text{BeCl}_2) = 415^\circ\text{C}$, и $t_b(\text{BeCl}_2) = 487^\circ\text{C}$, согласно [3]. Данные по критической температуре отсутствуют.

Чтобы воспользоваться формулой (2), необходимо оценить критическую температуру для BeCl_2 . Для этого мы использовали эмпирические уравнения (3) и (4), предложенные в [4]:

$$T_{cr.} = T_b / \theta; \quad (3)$$

$$\theta = 2 - \exp(0.547 \cdot \log M / M^{0.265}) \quad (4)$$

где M - молекулярная масса BeCl_2 .

Подставляя значения, получаем:

$$T_{cr.} = \frac{760}{2 - \exp \frac{0.547 \cdot \log(79.9182)}{79.9182^{0.265}}} = 1219 \text{ К } (946^\circ\text{C}) \quad (5)$$

Константы A и B в уравнении (2) рассчитываем используя крайние точки в уравнении (1) (при $t = 433^\circ\text{C}$ $d(\text{BeCl}_2) = 1.499$, а при $t = 473^\circ\text{C}$ $d(\text{BeCl}_2) = 1.455 \text{ г/см}^3$).

В итоге получаем уравнение (6), пригодное для далеких экстраполяций:

$$d(\text{BeCl}_2) = 0.41880 \cdot 0.19535^{-(1-T/1219)^{2/7}} \quad (6)$$

Это уравнение является наиболее достоверной оценкой плотности расплавленного BeCl_2 при высоких температурах, насколько это возможно сделать из имеющихся экспериментальных данных. Точность уравнения (6)

определяется точностью уравнения (1). Следует добавить, что погрешность в оценке критической температуры порядка $\pm 10\text{-}30\text{ K}$ вносит незначительную дополнительную погрешность в результат оценки плотности (десятые доли процента).

Результат расчета плотности расплавленного BeCl_2 в интервале температур $410 - 600\text{ }^\circ\text{C}$ показан на рис. 1. При максимальной температуре ($600\text{ }^\circ\text{C}$) разница между плотностью, рассчитанной по уравнению (1) и (6) составляет примерно 0.52% . Но очевидно, что она будет увеличиваться с ростом температуры. Так при $800\text{ }^\circ\text{C}$ разница в оценках достигнет 7.4% , что уже существенно превышает погрешность уравнения (1).

Сделанные оценки плотности жидкого BeCl_2 до температур, намного превосходящих его температуру кипения, могут быть полезны, в том числе.

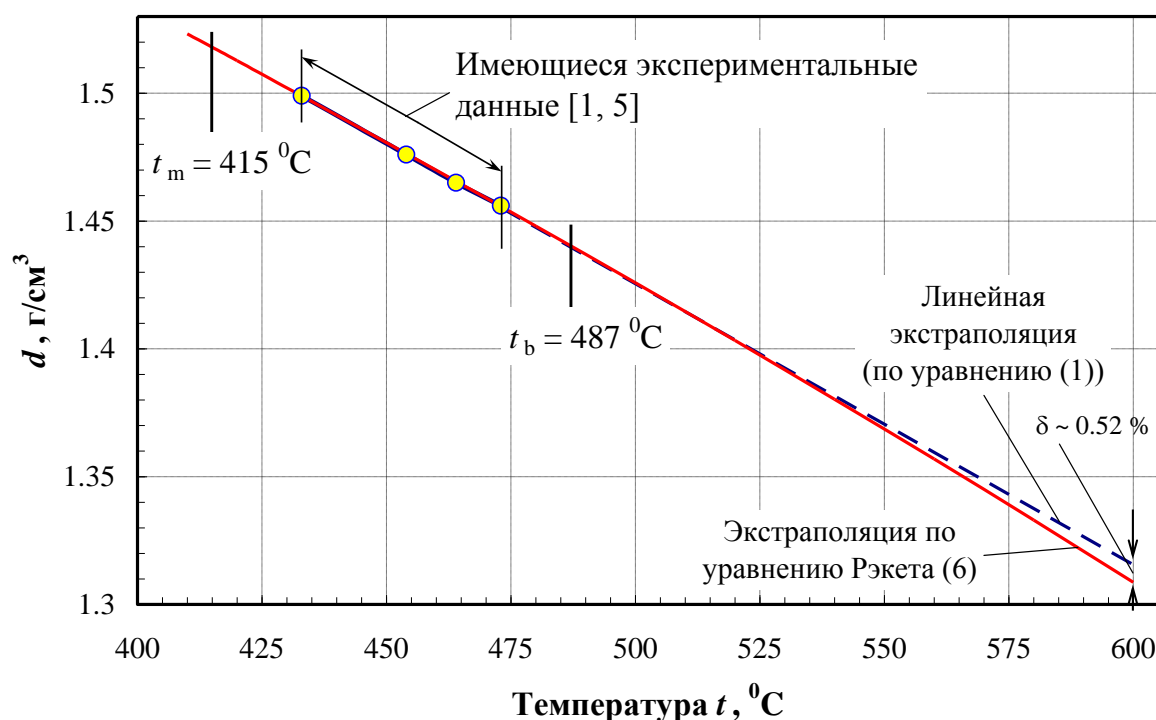


Рис. 1. Оценка плотности расплавленного BeCl_2 до температуры $600\text{ }^\circ\text{C}$, для расчета плотности расплавленных смесей других солей с BeCl_2 .
Например, $\text{LiCl-KCl} + \text{BeCl}_2$ или $\text{NaCl-KCl} + \text{BeCl}_2$

Литература

1. Janz G. J. Thermodynamic and Transport Properties for Molten Salts. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17, Supl. No 2.

2. Rackett H. G. // J. Chem. Eng. Data. 1970. V. 15. P. 514.
3. Binnewies M., Mike E. Thermochemical data of elements and compounds. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2002.
4. Сладков И. Б. // Журн. физ. химии. 1979. Т.53, № 8. С. 2110.
- 5Klemm W. Z.anorg.allg.Chem. 1926. Bd. 152, H.3-4. S. 235.