

Г.И. Новиков, С.Е. Орехова

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ ПАРООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Среди достаточно хорошо изученных разделов химии агрегатных состояний, таких, как химия твердого тела, расплавов и растворов, особое место занимает химия парообразного состояния, более других задержавшаяся в своем развитии.

Лишь последние три десятилетия, когда возрос интерес к поведению различных веществ в условиях высоких температур, когда развитие техники потребовало значительного расширения ассортимента материалов с необычными свойствами, появился большой интерес к процессам парообразования и химизму в газовой фазе при высоких температурах.

Развитие этого нового направления стало возможным благодаря появлению в лабораториях таких инструментальных методов исследования, как масс-спектрометрия, мембранная тензиметрия, оптическая и радиоспектроскопия газовых сред, газовая электронография и другие.

Успехи в этой области позволили широко поставить изучение термодинамики и кинетики процессов парообразования, химических процессов в газовых средах сложного состава, а также строения газообразных многоатомных молекул.

Следует отметить, что одним из инициаторов развития химии парообразного состояния в Советском Союзе был С.А. Шукарев, который вместе со своими учениками выполнил большой комплекс термодинамических исследований многочисленных парообразных и конденсированных галогенидов, оксигалогенидов и оксидов. Эти исследования оказались чрезвычайно важными для развития представлений о разнообразии форм химических соединений в газовой фазе с помощью процессов диссоциации и диспропорционирования, полимеризации и комплексообразования в плеядах парообразных соединений, различающихся между собой степенями окисления, замещения и координации.

В настоящее время химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования нашла широкое применение в металлургии, в высокотемпературном синтезе с транспортом через газовую фазу, в полупроводниковой промышленности, в технике плазмохимической переработки сырья, в производстве делящихся материалов и т.д.

К сожалению, также следует отметить, что в химии парообразного состояния еще не сделаны обобщения накопленного фактического материала, не написаны монографии и учебники, освещающие наиболее важные стороны этого направления. Далеко от завершения термодинамическое описание уже известных соединений и слабо ведется поиск

Табл. 1 Термодинамические характеристики процессов диссоциации димерных молекул галогенидов щелочных металлов (1)

Галогенид	$\Delta H^{\circ}_{1000^{\circ} K}$, ккал/моль	$\Delta S^{\circ}_{1000^{\circ} K}$, эн.ед.	Галогенид	$\Delta H^{\circ}_{1000^{\circ} K}$, ккал/моль	$\Delta S^{\circ}_{1000^{\circ} K}$, эн.ед.
LiF	59	31,9	KBr	41	27,0
LiCl	51	31,2	KJ	38	27,0
LiBr	46	30,5	RbF	47	30,0
LiJ	42	29,3	RbCl	43	28,1
NaF	58	30,7	RbBr	39	27,2
NaCl	49	29,5	RbJ	37	27,2
NaBr	45	28,2	CsF	42	30,0
NaJ	43	(27,7)	CsCl	40	28,0
KF	51	29,7	CsBr	38	27,0
KCl	43	28,8	CsF	37	26,7

Табл. 2. Энтальпии диссоциации димерных молекул галогенидов на мономерные [1]

Галогенид	ΔH°_{1000} , ккал/моль	Галогенид	ΔH°_{1000} , ккал/моль	Галогенид	ΔH°_{1000} , ккал/моль
GaCl	20	CrBr ₂	43	LaCl ₃	48
InCl	23	MnCl ₂	37	CeCl ₃	47
TlF	36	MnBr ₂	32	PrCl ₃	43
TlCl	27	FeCl ₂	34	NdCl ₃	41
TlBr	25	FeBr ₂	34	SmCl ₃	35
TlJ	19	FeJ ₂	33	EuCl ₃	32
BeF ₂	35	CoCl ₂	35	GdCl ₃	41
BeCl ₂	23	CoBr ₂	34	TbCl ₃	43
MgF ₂	59	AlF ₃	44	DyCl ₃	40
MgCl ₂	39	AlCl ₃	27	HoCl ₃	37
MgBr ₂	35	AlBr ₃	23	ErCl ₃	34
MgJ ₂	30	AlJ ₃	18	TuCl ₃	30
ZnCl ₂	26	GaCl ₃	18	JbCl ₃	28
GeF ₂	18	GaBr ₃	14	ZuCl ₃	47
SnF ₂	30	GaJ ₃	12	TiCl ₃	30
SnCl ₂	23	InCl ₃	28	FeCl ₃	31
SnBr ₂	22	ScCl ₃	43	FeBr ₃	29
SnJ ₂	21	YCl ₃	38	FeJ ₃	27
CrCl ₂	46	LaCl ₃	57		

Табл. 3. Комплексные газообразные соединения в парах, образованные галогенидами 1 группы Периодической системы (смешанные полимеры)

Система	Температура, °K	ΔH_T^0 , ккал/моль	ΔS_T^0 , эн.ед.	Ссылка на литературу
Процесс $(M M' Cl_2) = (MCl) + (M'Cl)$				
NaCl - RbCl	800	45,1	28,6	[2]
KCl - RbCl	800	41,0	25,4	[2]
CsCl - LiCl	870	52,6	33,0	[3]
CsCl - NaCl	909	48,5	28,5	[3]
CsCl - KCl	909	44,5	28,2	[3]
NaCl - AgCl	1538	49,0	27	[3]
Процесс $(M_2 M' Cl_3) = 1/3 (M'_3 Cl_3) + 2(MCl)$				
LiCl - CuCl	1250	85 (64)*	52	[3]
NaCl - CuCl	1250	91 (68)	51 (38)	[3]
KCl - CuCl	1250	86 (64)	50 (38)	[3]
RbCl - CuCl	1250	85 (85,5)	48 (36)	[3]
CsCl - CuCl	1250	80 (60)	49 (37)	[3]
Процесс $(M_2 M' Cl_3) = 2 (MCl) + (M'Cl)$				
NaCl - AgCl	1538	78 (39)	48 (24)	[3]
Процесс $(M_3 M' Cl_4) = 1/3 (M'_3 Cl_3) + 3(MCl)$				
LiCl - CuCl	1250	123 (55)	80 (34)	[3]
NaCl - CuCl	1250	147 (63)	82 (35)	[3]
KCl - CuCl	1250	140 (60)	90 (38)	[3]
RbCl - CuCl	1250	131 (36)	77 (33)	[3]
CsCl - CuCl	1250	125 (54)	77 (33)	[3]

* В скобках приведены термодинамические характеристики соответствующих процессов, отнесенные к пробегу реакции, идущей с увеличением числа газовых молей на единицу.

Табл. 4. Комплексные газообразные соединения в парах, образованные галогенидами элементов I и II групп Периодической системы и галогенидами некоторых металлов в двухвалентном состоянии

Система	Температура, °K	ΔH_T° , ккал/моль	ΔS_T° , эн. ед.	Ссылка на литературу
1	2	3	4	5
Процесс $(MMeCl_3) = (MCl) + (MeCl_2)$				
NaCl-BeCl ₂	993	54	23	[5,6]
KCl-BeCl ₂	970	48	24	[5,6]
NaCl-MgCl ₂	1173-1328	44,2	23,9	[4]
KCl-MgCl ₂	1173-1328	54,0	33,6	[4]
	1353	58*	31*	[6]
NaCl-CaCl ₂	1370-1625	66,5	30,0	[7]
KCl-CaCl ₂	1373	63	30	[8,6]
	1370-1680	65,5	31,1	[7]
NaCl-SrCl ₂	1425-1625	58,5	30,6	[7]
KCl-SrCl ₂	1373	67	32	[8,6]
	1425-1625	58,5	30,6	[7]
NaCl-ZnCl ₂	850-1050	49,0	31,1	[7]
KCl-ZnCl ₂	960	47	30	[10]
NaCl-CdCl ₂	960-1130	49,0	30,7	[7]
KCl-CdCl ₂	298	51,0 *	30 *	[10]
NaCl-PbCl ₂	740-910	38,0	20	[11]
KCl-PbCl ₂	973-1223	43,9 ****	26,1	
NaCl-PbCl ₂	973-1223	43,5 ****	27,4	
KCl-PbCl ₂	1260-1430	29 (46,5) **	17,4 (30)	[13]
RbCl-PbCl ₂	1260-1430	31 (48,5) **	18,4 (30)	[13]
RbCl-PbCl ₂	740-910	41,0	19,3	[11]
CsCl-PbCl ₂	740-910	36,5	19,0	[11]
NaCl-SnCl ₂	700-1000	46	27,0	[14]
KCl-SnCl ₂	800-1000	48,0	29	[14]
RbCl-SnCl ₂	800-1000	46,0 *	27 *	[14]
CsCl-SnCl ₂	800-1000	46,0 *	27 *	[14]
KCl-VCl ₂	1266-1370	58,5	31*	[15]

1	2	3	4	5
NaCl — MnCl ₂	1232–1360	50,0	27,9	[16]
KCl — MnCl ₂	1213–1473	48,2	30,0	[15]
NaCl — FeCl ₂	1153–1319	51,9	31,1	[16]
KCl — FeCl ₂	1073–1223	51,3	32,0	[15]
NaCl — CoCl ₂	1149–1364	51,3	30,9	[16]
KCl — CoCl ₂	1013–1223	47,8	30,0	[15]
NaCl — NiCl ₂	1148–1263	49,2	29,1	[16]
KCl — NiCl ₂	973–1223	50,4	31,0	[15]
KCl — CrCl ₂	780–960	62,5***	—	
CsCl — CrCl ₂	830–973	61,8***	—	
Процесс (MMeBr ₃) = (MBr) + (MeBr ₂)				
NaBr — SnBr ₂	800–1000	40	26	[14]
KBr — SnBr ₂	800–1000	37	25	[14]
RbBr — SnBr ₂	—	36 *	25 *	[14]
CsBr — SnBr ₂	800–1100	36	24	[14]
KBr — PbBr ₂	1260–1430	36,1	20,6	[12]
Процесс (MMeJ ₃) = (MJ) + (MeJ ₂)				
NaJ — SnJ ₂	800–1100	37	26	[14]
KJ — SnJ ₂	800–1100	35	25	[14]
RbJ — SnJ ₂	800–1100	36	26	[14]
CsJ — SnJ ₂	800–1100	37	27	[14]

Примечание: * Оцененные величины.

** Оценки при ΔS_T° реакции ~ 30 эн. ед.

*** Данные получены в лаборатории И.А. Ратьковского.

**** Данные получены Н.В. Карпенко.

новых перспективных систем. По существу только еще начата работа по изучению строения газообразных молекул достаточно сложного состава, почти не исследуется механизм процессов парообразования и реакций в газовой фазе при наличии в них достаточно сложного механизма и т.д.

Остановимся несколько подробнее на одном из перспективных направлений химии парообразного состояния — термодинамике парообразных полимерных и комплексных соединений.

Результаты экспериментальных исследований процессов полимеризации и комплексообразования галогидных, кислородных и некоторых других соединений хорошо известны по многочисленным публикациям. Явление полимеризации (чаще димеризации) неорганических соединений встречается настолько часто, что возникает вопрос, не является ли всеобщей тенденция атомов и молекул к ассоциации (подобно конденсации). Так, например, известно, что частично или полностью ассоциированы в газовой фазе большинство элементов периодической системы, многие галогениды, оксиды и другие более сложные соединения (см. табл. 1,2,8-11).

Чрезвычайно интересным и важным для развития химии парообразного состояния явилось установление фактов существования в газовой фазе комплексных соединений типа ацидокомплексных галогенидов, гидратов (кислот и оснований), солей кислородных кислот и др. В табл. 3-11 в качестве иллюстрации приведены значения ΔH_T° и ΔS_T° процессов термического разложения различных парообразных соединений типа комплексных. Из этих таблиц прежде всего видно, что изученных газообразных комплексных соединений известно сравнительно много. Во всяком случае их вполне достаточно для прогнозов и предварительных обобщений. Уже имели место попытки произвести на основе некоторых подмеченных закономерностей оценки термодинамических характеристик и свойств еще не изученных и даже не синтезированных соединений. Многие из этих прогнозов были подтверждены экспериментом.

Далее, из табл. 3-11 видно, что диапазон свойств приведенных в них соединений велик, о чем свидетельствует широкий интервал значений ΔH_T° диссоциации молекул. Это указывает на различную природу взаимодействия бинарных молекул от слабого (вандерваальсовского) до валентного и ионного.

Чрезвычайно интересным является вопрос изменения свойств веществ одного и того же состава при переходе из конденсированного в парообразное состояние. Последнее связано прежде всего с тем, что изменяется суммарная энергия связей, которая в газообразных молекулах меньше, чем в конденсированных формах на величину энергии конденсации. Однако из этого не следует, что в процессе парообразования энергия отдельных связей уменьшается. Дело в том, что в процессе парообразования уменьшается и число двухцентровых взаимодействий, т.е. уменьшается координационное число.

Поэтому в большинстве случаев в процессе парообразования энергия таких двухцентровых взаимодействий возрастает, несмотря на уменьшение суммарной энергии.

В качестве простейших примеров, иллюстрирующих это положение, рассмотрим хлориды щелочных металлов, некоторые характеристики которых приведены в табл. 12. Из этой таблицы видно, что энергия двухцентровых взаимодействий в кристаллах хлоридов щелочных металлов примерно на 10 ккал меньше, чем в расплаве, в 2-3 раза меньше, чем в димерных молекулах Me_2Cl_2 и в 4 раза меньше, чем в мономерных молекулах $MeCl$. Такому упрочнению связей при переходе из конденсированного состояния в пар соответствует и уменьшение межатомных расстояний в молекулах хлоридов по сравнению с аналогичными расстояниями в кристаллах (см. табл. 13).

Табл. 5. Комплексные газообразные соединения в парах, образованные монохлоридами элементов I и III групп с три- и тетрахлоридами элементов Периодической системы

Система	Температурный интервал, °K	ΔH_T° , ккал /моль	ΔS_T° , эн. ед.	Ссылка на литературу
Процесс $(MMeCl_4) = (MCl) + (MeCl_3)$				
GaCl-GaCl ₃	730-1070	23,2	28,1	[17]
InCl-InCl ₃	916-1264	32,7	29,7	[17]
TlCl-TlCl ₃	962-1265	30,0	32,0	[17]
TlCl-InCl ₃	1025-1245	38,1	30,8	[17]
LiCl-AlCl ₃	773-913	34,7	30,2	[84]
NaCl-AlCl ₃	875-1073	49,4	39,3	[84]
KCl-AlCl ₃	1003-1113	44,3	29,3	[84]
RbCl-AlCl ₃	973-1153	43,5	26,1	[84]
CsCl-AlCl ₃	1013-1173	46,3	26,0	[84]
NaCl-AlCl ₃	873-1073	49,3	28,9	[18]
NaBr-AlBr ₃	439-713	51,0	39,0	[43]
NaCl-LaCl ₃	1400	69,8	32,8	[19]
NaCl-NdCl ₃	1400	61,3	32,6	[19]
NaCl-ErCl ₃	1400	69,0	34,0	[19]
KCl-LaCl ₃	1400	61,4	32,0	[19]
KCl-CeCl ₃	1400	61,0	32,6	[19]
KCl-PrCl ₃	1400	59,3	32,6	[19]
KCl-NdCl ₃	1400	59,3	32,6	[19]
KCl-ErCl ₃	1400	59,5	32,6	[19]
CsCl-NdCl ₃	1400	52,2	29,8	[19]
CsCl-ErCl ₃	1400	58,0	33,8	[19]
LiCl-DyCl ₃	1300-1500	69,4	40,5	[20]
CsCl-DyCl ₃	1240-1580	63,7	35,6	[20]
LiCl-LuCl ₃	1240-1430	61,6	35,8	[21]
CsCl-LuCl ₃	1330-1620	53,1	30,9	[21]
LiCl-YCl ₃	1273-1423	61,2	36,0	[22]
NaCl-YCl ₃	1050-1300	68,9 (59,1)	39,0 (28,4)	[23]
KCl-YCl ₃	1050-1300	72,9 (59,5)	41,6 (28,5)	[23]
RbCl-YCl ₃	1050-1300	71,8 (58,7)	41,4 (30,1)	[23]
LiCl-GdCl ₃	1273-1423	55,4	27,7	[83]
KCl-ThCl ₄	1280	49,3	28,0	[24]
NaCl-FeCl ₃	873-1073	51,6	28,9	[18]
KCl-FeCl ₃	873-1073	49,5	31,0	[15]

Можно было бы показать, что приведенные примеры не являются частными, они отражают некоторую общую тенденцию к упрочнению связей при переходе из конденсированного состояния в пар. Этот эффект, в частности, проявляется и в том, что энергия ступенчатой диссоциации веществ в конденсированном состоянии оказывается в большинстве случаев меньше таковой для веществ в газообразном состоянии из-за большей величины энергии парообразования низших форм соеди-

нений по сравнению с высшими. В результате этого, например, малоустойчивые в конденсированном состоянии CrCl_4 , VCl_4 , RuCl_4 и др. стабилизируются при переходе в газовую фазу. Все это позволяет понять, почему некоторые неустойчивые в конденсированном состоянии вещества "выживают" при переходе в газовую фазу в жестких условиях высоких температур, резкого уменьшения концентраций и увеличения энтропии.

Дестабилизирующим фактором при парообразовании является возрастание энтропии молекул в процессе термической диссоциации молекул. Конкуренция энергетического и энтропийного начал и определяет температурную границу существования в парах сложных соединений.

При этом следует учитывать, что в случае комплексообразования в газовой фазе координационное число элементов в комплексных газообразных молекулах выше, чем в простых. Так, в молекуле YCl_3 координационное число иттрия равно трем, а в молекуле KYCl_4 — четырем. Это означает, что при наличии эффекта комплексообразования упрочнение связей при переходе комплексного соединения в пар должно быть меньше, чем при парообразовании без комплексообразования. Этот пример отчасти поясняет тот факт, что наиболее распространенными в газообразном состоянии являются комплексные молекулы с координационным числом центрального атома, не превышающим четырех.

Возвращаясь вновь к дестабилизирующему, энтропийному фактору, следует отметить, что член $T\Delta S^\circ$ в уравнении энергии Гиббса в определенной степени ограничивает, по-видимому, и разнообразие парообразных комплексных соединений, образованных более чем двумя молекулами простых форм. Как видно из табл. 3-8, число соединений, в которых простые формы входят в соотношение 1:1, является преобладающим. Формы 2:1 или 1:2 встречаются реже и преимущественно среди фторидов, т.е. там, где прочности связей наиболее высоки (например, Na_2BeF_4 , NaV_2F_9 и др.).

В публикациях, посвященных вопросам парофазного комплексообразования, часто ставятся вопросы изменения устойчивости этих соединений в тех или иных рядах.

Можно считать установленным, что среди галогенидов комплексные фториды наиболее прочны. К сожалению, исследования производных других галогенидов весьма малочисленны. Наиболее полную картину по группе галогенов представляют данные о комплексных хлоридах, бромиды и иодидах двухвалентного олова. Судя по этим и некоторым другим примерам, достаточно отчетливого хода устойчивости в этой последовательности заметить нельзя (см. табл. 14).

Аналогичны результаты поиска закономерности в свойствах комплексных галогенидов при замене одного щелочного элемента другим. Первоначально предполагалось, что наиболее прочные соединения образуют в газовой фазе литий, и наименее прочные — цезий. Этот факт казался установленным на примере целого ряда комплексных хлоридов. Однако имеются среди хлорпроизводных и иные примеры. Что же касается фторидов, то для них, по-видимому, характерна обратная последовательность (см. работы Л.Н. Сидорова и его сотрудников).

Табл. 6. Комплексные газообразные соединения в парах, образованных фторидами элементов Периодической системы

Система	Температурный интервал, °K	ΔH_T , ккал/моль	ΔS_T , эн.ед.	Ссылка на литературу
1	2	3	4	5

Процесс $(MM'F_2) = (MF) + (M'F)$

NaF - LiF		62	-	[25]
KF - NaF		56	-	[25]
RbF - KF		50	-	[25]
CsF - RbF		45	-	[25]

Процесс $(MMeF_n) = (MF) + (MeF_{n-1})$

LiF - BeF ₂	875	60,0	32	[26]
NaF - BeF ₂	1106	68,2 (65,6)	33,5 (31,2)	[27, 28]
KF - BeF ₂	1060	(68,0)	(33)	[29]
NaF - SnF ₂	746	61 (58)	(19)	[30]
KF - SnF ₂	855	49 (54)	(19)	[30]
LiF - AlF ₃	1000	(73)	-	[31]
	946	68,8 (69,0)	31,5 (31,7)	[32]
NaF - AlF ₃	910	76,3	30,4	[33]
	910	(80,5)	(33,8)	[32]
KF - AlF ₃	1020	79,0 (84,5)	(31,5)	[32]
LiF - GaF ₃	900	64,3	-	[34]
NaF - GaF ₃	950	69,8		[34]
LiF - ScF ₃	1145	72,6 (72,1)	32,2 (31,8)	[35]
NaF - ScF ₃	1219	77,0 (78,0)	32,8 (34,7)	[36]
KF - ScF ₃	1128	(81,7)	(33,6)	[35]
RbF - ScF ₃	1115	(84,0)	(34,5)	[35]
NaF - YF ₃	1321	79,3 (79,9)	33,9 (34,4)	[36]
NaF - LaF ₃	1276	(74,5)	(34,5)	[36]
NaF - VF ₃	1154	73,0 (70,8)	35,5 (33,7)	[38, 39]
NaF - ZrF ₄	1167	62,2	31,4	[38, 39]
NaF - HfF ₄	1180	(64,8)	(31,4)	[40]
NaF - UF ₄	1217	(62,4)	(31,4)	[29]

Процесс $(M_2MeF_n) = (MF) + (MMeF_{n-1})$

LiF - BeF ₂	875	53,0	28,2	[26]
NaF - BeF ₂	1106	49,7	24,2	[27]
NaF - SnF ₂	746	69	32	[30]
LiF - AlF ₃	1091	58,7	30,4	[32]
NaF - AlF ₃	1100	52,1	30,0	[32]
KF - AlF ₃	1054	45,8	30,0	[32]
LiF - GaF ₃	830	50,4	-	[34]
NaF - GaF ₃	1115	47,4		[34]

Процесс $(MMeF_n)_2 = 2 (MMeF_n)$

NaF - BeF ₂	1106	41,5	27,6	[27]
------------------------	------	------	------	------

1	2	3	4	5
LiF - AlF ₃	946	48,5	33,5	[32]
NaF - AlF ₃	910	45,0	33,6	[32]
KF - AlF ₃	836	38,6	31,5	[32]
CsF - AlF ₃	700	34,8	-	[32]
LiF - GaF ₃	875	45,6	-	[34]
NaF - GaF ₃	860	44,0	-	[34]

$$\text{Процесс}(\text{ММ} e_2 F_{2n+1}) = (\text{MF}) + 2(\text{MeF}_n)$$

NaF-SnF ₂	754	36	43	[30]
NaF-VF ₃	1154	63	34,6	[37]

Примечание: значения ΔH_T° , приведенные в скобках, вычислены по III закону термодинамики.

Табл. 7. Термодинамические характеристики диссоциации газообразных аддуктов по схеме $(\text{XY}) = (\text{X}) + (\text{Y})$

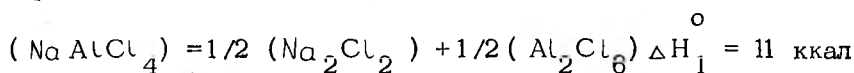
Соединение	Температура, °K	ΔH_T° , ккал/моль	ΔS_T° , эн. ед.	Ссылка на литературу
AlCl ₃ ·PCl ₃	298	≤18	(32)	[41]
AlCl ₃ ·SbCl ₃	298	≤18	(31)	[41]
AlCl ₃ ·PCl ₅	298	26	(28)	[41]
AlCl ₃ ·SbCl ₅	298	≤17	(30)	[41]
AlCl ₃ ·NH ₃	298	36,5	36,5	[41]
AlCl ₃ ·POCl ₃	630-818	28,4	30,6	[42]
FeCl ₃ ·PCl ₅	298	36	41	[41]
FeCl ₃ ·POCl ₃	298	28,8	27,9	[41]
AlBr ₃ ·PBr ₃	298	22	33	[43]
AlBr ₃ ·SbBr ₃	298	21	31	[43]
ZrCl ₄ ·POCl ₃	298	21,0	34,3	[44]
NH ₃ ·BF ₃	450-650	14,6	20,3	[45]
TaCl ₅ ·POCl ₃	298	17	31	[46]
NbCl ₅ ·POCl ₃	609	15,5	29,5	[47]
AlCl ₃ ·HgCl ₂	581-696	15,3	24,6	[48]
AlCl ₃ ·BiCl ₃	703-822	15	21,2	[49]

Если считать доказанным, что направления изменения устойчивости паровых комплексных хлоридов и фторидов в подгруппе щелочных металлов противоположны (см. табл. 15), то этому можно было бы дать следующее объяснение.

Предположим, что паровые комплексные хлориды в относительной степени недостаточно "солеобразны", т.е. полярность связей Me-Cl (Me — щелочные металлы) в них существенно меньше таковых в соответствующих хлоридных кристаллах и расплавах. В этом случае пришлось бы признать, что паровые комплексные хлориды

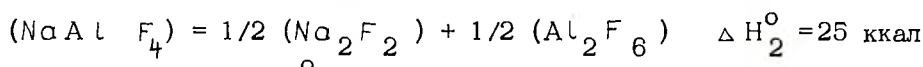
риды должны по своей природе отличаться от конденсированных комплексов, но сохранять определенное сходство с димерными молекулами простых хлоридов (Me_2Cl_2 и $\text{Э}_2\text{Cl}_{2x}$).

Мерой такого сходства может служить тепловой эффект изомольарной реакции, типа



Если значение ΔH_1^0 процесса мало, то это должно свидетельствовать о близости свойств комплексного соединения с усредненными свойствами димерных молекул простых хлоридов. Для большинства изученных систем значение ΔH_1^0 указанного процесса невелико и колеблется около 10—15 ккал. Это и определяет тот факт, что свойства комплексных и димерных молекул хлоридов близки по своей природе.

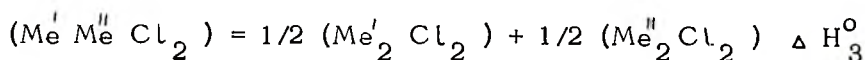
Что же касается парообразных комплексных фторидов, то они в большей степени "солеобразны", т.е. связи $\text{Me}-\text{F}$ в молекулах MeЭF_{x+1} более ионны, чем в соответствующих хлоридах. Последнее позволяет допустить, что такие молекулы по своей природе ближе к конденсированным солям того же состава, чем газообразным димерам простых фторидов (Me_2F_2 и $\text{Э}_2\text{F}_{2x}$). В этом случае тепловой эффект реакции типа



должен быть больше ΔH_1 , что и видно из приведенного примера.

Анализ известных данных, позволяющих проводить подобные сравнения, указывает на то, что этот пример не является случайным. Сказанное означает, что в отличие от хлоридов свойства конденсированных и парообразных комплексных фторидов должны сближаться.

Делая обзор по комплексным галогенидам в газовой фазе, следует упомянуть также интересные формы соединений, занимающие промежуточное положение между димерами и комплексами. Хорошо изученным примером может служить TlJnCl_4 . Менее изученными соединениями этого типа считаются $\text{Jn}^{\text{I}}\text{Jn}^{\text{III}}\text{Cl}_4$ и $\text{Ga}^{\text{I}}\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4$, для которых указана структура хотя и не доказана, но на основании некоторых фактов предполагается. Работы в этой области успешно ведут О.Г. Поляченко и его сотрудники. Такими же промежуточными между комплексными и димерными соединениями являются смешанные галогениды разных щелочных металлов, например молекулы NaKCl_2 . Изомольарные реакции замещения для них



характеризуются весьма небольшим экзотермическим эффектом (для молекулы KNaCl_2 $\Delta H_3^0 \approx 0$, для CsLiCl_2 $\Delta H_3^0 = +7$ ккал).

Табл. 8. Летучие оксиды, гидраты и соли (диссоциация)

Соединение	ΔH° , ккал/моль	Ссылка на литературу	Соединение	ΔH° , ккал/моль	Ссылка на ли- тературу
Процесс $(MO)_x \rightarrow y(MO)_x$					
$(LiO)_2$	92	(50)	$(SnO)_3$	137	[60]
$(BeO)_2$	159	(51)	$(SnO)_4$	208	[60]
$(BeO)_3$	336	(52)	$(PbO)_2$	63	[61]
$(BeO)_4$	485	(52)	$(PbO)_3$	126	[61]
$(BeO)_5$	635	(52)	$(PbO)_4$	202	[61]
$(BeO)_6$	791	(52)	$(PbO)_5$	253	[61]
$(BaO)_2$	89	(53)	$(PbO)_6$	320	[61]
$(BO)_2$	110	(54)	$(MoO)_2$	110	[62, 63]
$(AlO)_2$	135	(55, 56)	$(MoO)_3$	215	[62, 63]
$(YO)_2$	108	(57)	$(MoO)_4$	298	[62-64]
$(LaO)_2$	86	(57)	$(MoO)_5$	384	[62-64]
$(SiO)_2$	53	(58)	$(WO)_2$	115	[65]
$(GeO)_2$	45	(58)	$(WO)_3$	226	[63]
$(GeO)_3$	89	(59)	$(WO)_4$	306	[66]
$(SnO)_2$	67	(60)			

Табл. 9. Летучие оксиды, гидраты и соли (сублимация)

Соединение	ΔH°_T субли., ккал/моль	ΔS°_T , эн. ед.	Температу- ра, °K	Ссылка на ли- тературу
$LiBO_2$	79	-	1060	[67]
$NaBO_2$	73	-	1070	[67]
CS_2O_4	51	-		[68]
$(MoO_3)_n$	75,4	62,3	923	[69]
H_2WO_4	26,7	5,56	1623	[70]
Re_2O_7	31,0	49,4	445	[71]
$(Re_2O_7)_n \cdot H_2O$	35,7	66,1	464	[72]
RuO_4	13,2	35,7	289	[73]
JrO_2	48,5	3,9	1900	[74]
JrO_3	55,0	- 13,1	1900	[74]
CrO_3	47,2	79,0	458	[75]
H_2TeO_3	31,6	16,9	848	[76]
PdO	79,1	14,2	1850	[77]
$LiBO_2$	76,6	-	1016-1112	[78]
$(LiBO_2)_2$	75,0	-	1175-1273	[78]
$NaBO_2$	68,3	-	1080-1230	[78]
$(NaBO_2)_2$	79,0	-	1080-1230	[78]
KBO_2	71,4	-	1050-1147	[78]
$(KBO_2)_2$	89,1	-	1050-1147	[78]
$CSBO_2$	60,2	-	886-977	[78]
$(CSBO_2)_2$	78,3	-	886-977	[78]
$RbBO_2$	61,9	-	1008-1084	[78]
$(RbBO_2)_2$	81,0	-	1008-1084	[78]

Табл. 10. Летучие оксиды, гидраты и соли (образование)

Соединение	$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$, ккал/моль	Ссылка на литературу	Соедине- ние	$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$, ккал/моль	Ссыл- ка на лите- ратуру
LiOH	57,2	[79]	(NaOH) ₂	166,1	[80]
NaOH	55,9	[79]	(KOH) ₂	162,0	[80]
KOH	57,6	[79]	(RbOH) ₂	162,9	[80]
RbOH	59,0	[80]	(CsOH) ₂	174,4	[80]
CsOH	67,0	[80]	HBO ₂	135	[81]
CuOH	- 29,0	[79]	HALO ₂	(124)	[81]
MgOH	11,7	[79]	AlBO ₂	136	[80]
CaOH	48,6	[80]	LiBO ₂	157,9	[80]
SrOH	46,5	[80]	NaBO ₂	157,0	[80]
BaOH	54,9	[80]	BeBrO ₄	320,0	[80]
GaOH	33,0	[80]	H ₃ BO ₃	247	[80]
JnOH	23,7	[80]	(HBO) ₃	302	[80]
Be(OH) ₂	158,5	[80]	H ₃ B ₃ O ₄	393	[80]
Mg(OH) ₂	169(1660-2010)	[81]	(HBO ₂) ₃	537,5	[80]
Ca(OH) ₂	157	[80]	H ₂ SO ₄	177,8	[80]
Sr(OH) ₂	158	[80]	H ₂ WO ₄	216,6	[80]
Ba(OH) ₂	164	[80]	H ₂ ClO ₄	2,3	[81]
Zn(OH) ₂	39(1573-1623)	[81]	HNO ₂	18,6	[81]
Fe(OH) ₂	76(1300-1600)	[81]	HNO ₃	32,2	[81]
B(OH) ₃	247	[81]	H ₄ P ₂ O ₇	(452)	[81]
Al(OH) ₃	(296)	[81]	H ₂ TeO ₃	102 (923-973)	[81]
Si(OH) ₄	(323)	[81]	H ₄ V ₂ O ₇	(452)	[81]
(LiOH) ₂	173,8	[81]	H ₂ MoO ₄	198 (873-963)	[81]

Табл. 11. Летучие оксиды, гидраты и соли (диссоциация)

Соединение	ΔH_T° , ккал/моль	Температура, °K	Ссылка на литературу
Процесс (A ₂) = 2 (A)			
LiBO ₂	67	1120	[67]
NaBO ₂	53	1070	[67]
LiReO ₄	45,6	700-900	[82]
NaReO ₄	39,6	660-780	[82]
KReO ₄	29,9	685-815	[82]
RbReO ₄	37,5	770-900	[82]
CsReO ₄	39,7	730-900	[82]

Табл. 12. Некоторые термодинамические и структурные характеристики щелочных металлов

Соединение	Кристаллы		Жидкость		Пар	
	ΔH° (ккал) из атомов	Координа- ционное число, К	ΔH° /К	ΔH° (ккал) из атомов	Координа- ционное число, К	ΔH° /К
LiCl	165,1	6	27,5	160,8	4,0	40,2
					114,2 140,1	114,2 70,0
NaCl	153,2	6	25,6	147,1	4,7	31,3
					98,3 122,5	98,3 61,3
KCl	154,6	6	25,8	148,3	3,7	40,1
					101,6 125,6	101,6 62,8
RbCl	152,0	6	25,4	146,0	4,2	34,7
					102 127	102 63,5
CsCl	152	6	25,4	147	4,6	32,0
					105 125	105,0 62,5

Табл. 13. Некоторые структурные характеристики хлоридов щелочных металлов

Соединение	Кристаллы		Газ	
	Е связи, ккал	Межатомные промежутки, $\text{\AA}$	Е связи, ккал	Межатомные промежутки, $\text{\AA}$
LiCl	27,5	2,570	114,2	2,021
NaCl	25,6	2,820	98,3	2,361
KCl	25,8	3,147	101,6	2,667
RbCl	25,4	3,291	102,0	2,787
CsCl	25,4	3,571	105,0	2,906

Табл. 14. Сравнительная устойчивость комплексных галогенидов олова $(\text{MeSnX}_3) = (\text{MeX}) + (\text{SnX}_2)$

MeSnX_3	ΔH_{850}° , ккал	ΔS_{850}° , эн. ед.	$\frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}, ^\circ\text{K}$
NaSnF_3	61	19	3210
NaSnCl_3	48	27	1780
NaSnBr_3	40	25	1600
NaSnJ_3	40	29	1380

Табл. 15. Характер изменения устойчивости комплексных молекул фторидов и хлоридов в ряду щелочных металлов $(\text{MeEX}_4) = (\text{MeX}) + (\text{EX}_3)$

MeEX_4	ΔH_{1500}° , ккал	ΔS_{1500}° , эн. ед.	$\frac{\Delta H_T^\circ}{\Delta S_T^\circ}$
LiScF_4	72,6	32,2	2260
NaScF_4	77,0	32,8	2350
KScF_4	81,7	33,6	2430
RbScF_4	84,0	34,5	2440
LiYCl_4	61,2	36,0	1700
NaYCl_4	68,9	39,0	1770
KYCl_4	72,9	41,6	1750
RbYCl_4	71,8	41,4	1735

Соединения иного типа получаются при взаимодействии хлоридов I-A и I-B подгрупп (CuCl и AgCl с хлоридами щелочных металлов). В результате образуются сложные и прочные парообразные соединения типа Na_2CuCl_3 , Na_3CuCl_4 и Na_2AgCl_3 , по-видимому, циклического строения. Такое строение объясняется тем, что исходные при синтезе монохлориды меди и

серебра имеют в газовой фазе сложный состав Cu_3Cl_3 , Cu_4Cl_4 и циклическую структуру.

Среди комплексных галогенидов особое место занимают малопрочные молекулярные ковалентные соединения (аддукты), число известных и изученных представителей которых особенно велико в конденсированных фазах и во времени быстро растет. Так, например, в ряде работ отмечается, что хлористый алюминий увеличивает летучесть хлоридов большинства элементов Периодической системы, по-видимому, за счет образования легколетучих соединений. Систематическое исследование аддуктов успешно проводится А.В. Суворовым. В табл. 7 приведен перечень таких соединений и соответствующих им термодинамических характеристик.

Как показывает опыт, энергия образования аддуктов из бинарных соединений около 20–30 ккал. С учетом энтропийного члена эти величины определяют нижнюю границу устойчивости, за которой применение методов тензиметрии и даже масс-спектрометрии становится неэффективным. Поэтому можно предполагать (и оценки такого рода известны), что в парах существуют и еще менее прочные соединения, которые трудно обнаружить и изучить, но которые очень важны для понимания химизма транспортных реакций, газовой хроматографии и для изучения которых необходимо разработать специальную методику.

Важной особенностью парообразных комплексных галогенидов, помогающей при поисках закономерностей в рядах родственных форм и при прогнозировании свойств еще не изученных соединений, является легко просматриваемая связь свойств исходных простых и комплексных форм. В принципе такая взаимосвязь естественна, но в конденсированных средах она часто осложняется множественностью взаимодействий, наложением электролитической диссоциации, неопределенностью понятия химического соединения и т.д. В газовой же фазе при четкой молекулярной структуре подобная взаимосвязь видна достаточно четко и может быть найдена ее количественная мера.

Большое семейство ацидокомплексных соединений в газовой фазе представляют кислородные производные типа оснований, кислот и солей, которые изучены, к сожалению, значительно менее подробно, чем галогенидные (см. табл. 8–11). Поскольку гидроксильная группа по ряду признаков напоминает атом галогена, то с этих позиций летучие гидраты окисей могут рассматриваться в качестве аналогов парообразных галогенидов и оксигалогенидов. И действительно, гидроокиси щелочных металлов, подобно хлоридам, переходят в пар, частично димеризуются и образуют смешанные формы типа $\text{NaK}(\text{OH})_2$; угольная кислота $\text{CO}(\text{OH})_2$ имеет некоторое сходство с COCl_2 и т.д.

Гидроокиси щелочноземельных металлов частично переходят в пар в виде $\text{Me}(\text{OH})$ и $\text{Me}(\text{OH})_2$. В третьей группе известен широкий набор форм гидроокисей бора, галлия, индия. В четвертой — обладает летучестью угольная кислота (при большом давлении CO_2), кремневая кислота (в перегретом водяном паре под давлением), В пятой группе летучи азотная, азотистая, а также фосфорная кислоты; в шестой — серная и, возможно, пироксерная, хромовая, молибденовая и вольфра

мовая; в седьмой — хлорная, рениевая и т.д. Известна летучесть солей кислородных кислот — нитратов, хроматов сульфатов, перренатов, метаборатов, метафосфатов, вольфраматов и некоторых других. К сожалению, термодинамические данные для многих из установленных газообразных форм или мало надежны, или отсутствуют, что затрудняет обработку соответствующих результатов. Достаточно подробной энергетической картины, подобной той, которая уже существует в семействе комплексных галогенидов, здесь нет. Это затрудняет обобщения и прогнозы, здесь требуется серьезная кропотливая экспериментальная и теоретическая работа по установлению химизма процессов парообразования и в газовой фазе.

Остановимся кратко на вопросе о методах определения и расчета термодинамических характеристик парообразных полимерных и комплексных неорганических соединений.

Основными методами изучения процессов парообразования в системах с полимеризацией и комплексообразованием являются масс-спектрометрия и тензиметрия (методы газового насыщения, точек кипения, статический с мембранным нуль-манометром и др.). Представители каждой из этих двух групп обладают и безусловными достоинствами и недостатками. Говоря о масс-спектрометрии, следует отметить, что она является одним из сильнейших инструментальных методов химии парообразного состояния, и поэтому мы должны быть чрезвычайно благодарны энтузиастам этого направления: А.И. Акишину, Л.Н. Горохову, Г.А. Семенову, Л.Н. Сидорову и другим, которые много сил, знаний и самоотверженности приложили к развитию отечественной масс-спектрометрии. Безусловными достоинствами масс-спектрометрии являются возможность прямого определения компонентов, установление химизма процессов парообразования и нахождение потенциалов ионизации молекул.

Недостатками и ограничениями для широкого использования масс-спектрометрической методики следует считать:

а) трудности количественного изучения процессов парообразования с участием фаз переменного состава;

б) трудности расшифровки масс-спектрограмм, связанные с эффектом наложения масс и определением молекул — предшественниц по формам осколочных ионов, трудности определения сечения ионизации молекул;

в) высокое разрежение, смещающее равновесие в газовой фазе в направлении увеличения числа газовых молей;

г) недостаточное производство специализированных отечественных масс-спектрометров, пригодных для изучения химизма и термодинамики процессов парообразования, а также трудности, связанные с их приобретением.

Недостатками инструментальных методов общей тензиметрии являются:

а) трудности определения качественного состава пара;

б) сложность и принципиальная теоретическая недоработанность методов расчета парциальных давлений в системах с достаточно большим числом индивидуальных форм в паре;

в) ограниченность выбора конструкционного материала для тензимет-

ров наиболее перспективного метода с мембранным нульманометром (стекло, кварц);

г) отсутствие промышленных образцов тензиметрических установок.

Все эти трудности и недостатки приводят к существенному ограничению темпов развития химии парообразного состояния и косвенно способствуют уменьшению надежности получаемых результатов.

Так, например, из-за химической агрессивности, необходимости применения высоких температур и связанной с этим невозможности использования кварцевой и стеклянной аппаратуры изучение фторидных и окисных систем проводится в основном методами масс-спектрометрии. Другие галогенидные системы, напротив, изучаются главным образом методами общей тензиметрии. Отсюда трудности сравнения результатов из-за наличия некомпенсирующихся систематических погрешностей. Кроме того, сложный, а подчас и оценочный характер расчета состава пара при использовании методов общей тензиметрии приводит к трудно сопоставимым результатам даже в случае изучения родственных систем.

В последние десятилетия большое значение приобрели методы строгого и оценочного расчета термодинамических и других физико-химических характеристик. Строгий расчет термодинамических характеристик требует прежде всего знания геометрических структур молекул и частот колебаний. Отсюда очевидная необходимость расширения исследований по определению структурных и частотных характеристик молекул. В этом направлении во всем мире и в Советском Союзе ведется большая и плодотворная работа, успешно развиваются старые и создаются новые лаборатории газовой электронографии, спектроскопических исследований и другие. Большое значение в этой области имеют работы Л.В. Гурвича, В.П. Спиридонова, Н.Г. Рамбиди, В.М. Татевского, А.А. Мальцева и других. Следует отметить также большой резонанс, который получили квантовохимические расчеты молекул, содержащиеся в работах Я.К. Сыркина, М.Е. Дяткиной, К.С. Краснова, О.П. Чаркина, Д.В. Королькова и других.

Однако, отдавая должное методам строгого расчета термодинамических характеристик, не следует забывать и приемов сравнительного расчета, которые не только позволяют получить быстро и без специально поставленного эксперимента нужные величины, но и помогают более глубоко и всесторонне осмысливать общие закономерности. В этом направлении у нас в Советском Союзе большую и полезную работу ведут М.Х. Карапетьянц и В.А. Киреев.

В заключение изложенного выше краткого обзора следует отметить, что затронутые вопросы касаются лишь химизма и термодинамики парообразных комплексных и отчасти полимерных соединений. При этом сознательно обходились проблемы строения, полагая, что эту сторону интереснейшей области высокотемпературной химии парообразного состояния подвергнут тщательному анализу соответствующие специалисты.

Литература

1. О.Г. Поляченко. Некоторые вопросы энергетики и устойчивости парообразных галогенидов. Докт. дис. Л., 1972.
2. А.Л. Кузьменко,

Г.И. Новиков. Вест. ЛГУ, №22, вып. 4, 102 (1964). 3. А.Б. Поспелов. Автореф. канд. дис. Минск, 1971. 4. Б.Н. Кушкин, В.В. Родякин, С.Н. Кузнецов. ЖНХ, 12, вып. 3, 791 (1967). 5. И.Н. Шейко, В.Г. Фещенко. Укр. хим. журнал, 28, 478 (1962). 6. Г.И. Новиков, А.Л. Кузьменко. Вест. ЛГУ, №16, вып. 3, 143 (1964). 7. А.Л. Кузьменко. Автореф. канд. дис. Минск, 1969. 8. С.А. Фрид, О.Г. Поляченко, Г.И. Новиков. ЖНХ, 9, 1017 (1964). 9. Г.И. Новиков. Сб. Проблемы современной химии координационных соединений. Л., 1966, 28. 10. Г.И. Новиков. Исследование в области химии хлоридов и оксихлоридов некоторых редких металлов при высоких температурах. Докт. дис. 1965. 11. Н. Bloom, I.W. Hastie. J. Phys. Chem., 72, №8, 2706 (1968). 12. Н. Bloom, I. Hastie. Austral. J. Chem., 19, №6, 1003 (1966). 13. K. Hagemark, D. Hengstenberg, H. Blander, J. Phys. Chem., 71, 1819 (1967). 14. Н.В. Карпенко, Т.Н. Севастьянова. Сб. Проблемы современной химии координационных соединений, вып. 3. Л., 1970, 48. 15. С.Е. Орехова. Автореф. канд. дис. Минск, 1972. 16. Г. Мирзоев, А. К. Баев, Г.И. Новиков. Сб. Мат-лы Всесоюзной конференции. Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования. Минск, 118, 1973, 118. 17. О.Н. Комшилова. Автореф. канд. дис. Минск, 1971. 18. Н.В. Галицкий. Автореф. канд. дис. Л., 1964. 19. Ф.Г. Гаврюченков. Автореф. канд. дис. Л., 1966. 20. Г.И. Новиков, В.А. Шнып. ЖФХ, 45, вып. 11, 2961 (1971). 21. Г.И. Новиков, В.А. Шнып, ЖФХ, 46, вып. 2, 540 (1972). 22. Н.В. Бадовская, Г.И. Новиков, Ю.Б. Патрикеев. Сб. Научные тр. Гиредмета, т. XIV М., 1972, 78. 23. В.Д. Толмачева, Г.И. Новиков. Сб. Общая и прикладная химия, вып. 2, Минск, 1970, 144. 24. Су-Мянь-Цзен, Г.И. Новиков, ЖНХ, 11, №3, 498 (1966). 25. М. Инграм, Дж. Дроуарт. Исследования при высоких температурах, под ред. В.А. Кириллина, А.Б. Шейдлина. М., 1962. 26. A. Büchler, J.L. Stauffer. Thermodynamics, vol. 1, Internat. Atomic Energy Agency, Vienna, 271, 1966. 27. Л.Н. Сидоров, В.И. Белоусов, Н.А. Акишин. ЖФХ, 43, 80 (1969). 28. Л.Н. Сидоров, В.И. Белоусов, П.А. Акишин. ЖФХ, 45, 3015 (1971). 29. В.Б. Шольц, Л.Н. Сидоров. Вест. МГУ, №4 Химия, 371 (1972). 30. I.W. Hastie, K.F. Zimobov, J.L. Margrave, J. Inorg. and Nucl. Chem., 30, 729 (1968). 31. R.F. Porter, E. Zeller, J. Chem. Phys., 33, 858 (1960). 32. Е.Н. Колосов. Автореф. канд. дис. МГУ, 1972. 33. K. Grjotheim, K. Motzfeld, Rao B. Bhogeswara. Metallurgical Transactions, 1, 1972. 34. Н.А. Жегульская, В.Б. Шольц, Л.Н. Сидоров. Тез. докл. на III Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов. Одесса, 1972. 35. А.С. Алиханян. Автореф. канд. дис. МГУ, 1971. 36. В.П. Щереди, Л.Н. Сидоров. ЖФХ, 45, 1272, 1971. 37. В.Б. Шольц, Л.Н. Сидоров. ЖФХ, 45, 767, 1971. 38. Л.Н. Сидоров, П.А. Акишин. ДАН СССР, 151, 136, 1963. 39. Л.Н. Сидоров, П.А. Акишин, В.И. Белоусов, В.Б. Шольц. ЖФХ, 38, 1173 (1964). 40. И.Д. Сорокин. Тез. конференции молодых ученых хим. ф-та МГУ. М., 1971. 82. 41. В.Л. Шубаев. Автореф. канд. дис. ЛГУ. Л., 1971. 42. А.В. Суворов, В.Л. Шубаев. ЖНХ, 16, вып. 2, 318 (1971). 43. А.С. Малкова. Автореф. канд. дис. МГУ. М., 1969. 44. А.В. Суворов, Е.К. Кржижановская. ЖНХ, 14, вып. 3, 335 (1969). 45. В.П.

Бочин, А.Л. Кузьменко. Сб. Мат-лы Всесоюзной конференции. Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования. Минск, 22, 1973. 46. А.М. Герман, А.В. Суворов, В.А. Титов, В.И. Трусков. ЖНХ, 17, вып. 11, 3101 (1972). 47. А.В. Суворов, А.И. Герман, Н.П. Бондарева. ЖНХ, 16, вып. 9, 2413 (1971). 48. Г.И. Новиков, Е.С. Котова. ЖФХ, 37, вып. 2, 483 (1973). 49. Е.С. Котова, А.И. Кузьменко, Г.И. Новиков. ЖФХ, 36, вып. 11, 2960 (1972). 50. R.F. Porter, R.C. Schoonmaker. J. Phys. Chem., 58, 626 (1959); 64, 457 (1960). 51. W. A. Chupka, I. Berkowitz, C.F. Giese. J. Chem. Phys., 30, 827 (1959). 52. V.I. Drowart, P. Goldfinger. Angew. Ch., 79, № 13, 589 (1967). 53. M.G. Inghram, W. A. Chupka, R.F. Porter. J. Chem. Phys., 23, 2159 (1955). 54. M.G. Inghram, R.F. Porter, W. A. Chupka. J. Chem. Phys., 25, 498 (1956). 55. I. Drowart, G. De Maria, R.P. Burns, M.G. Inghram. J. Chem. Phys., 32, 1366 (1960). 56. R.F. Porter, P.O. Schiessel, M.G. Inghram. J. Chem. Phys., 23, 339 (1955). 57. S. Smoes, I. Drowart, G. Verhaegen. J. Chem. Phys., 43, 732 (1965). 58. H.L. Schick. Chem. Reviews, 60, 331 (1960). 59. I. Drowart, F. Degreve, G. Verhaegen, R. Colin. Trans. Faraday Soc., 61, 1072 (1965). 60. R. Colin, I. Drowart, G. Verhaegen. Trans. Faraday Soc., 61, 1364 (1965). 61. I. Drowart, R. Colin, G. Excteen. Trans. Faraday Soc., 61, 1376 (1965). 62. R.P. Burns, G. De Maria, I. Drowart, R.T. Drimley. J. Chem. Phys., 32, 1363 (1960). 63. J.H. Norman, H.G. Staley. J. Chem. Phys., 43, 3804 (1965). 64. I. Berkowitz, M.G. Inghram, W. A. Chupka. J. Chem. Phys., 26, 842 (1957). 65. G. De Maria, R.P. Burns, I. Drowart, M.G. Inghram. J. Chem. Phys., 32, 1373 (1960). 66. R. I. Ackermann, E.G. Rauh. J. Phys. Chem., 67, 2596 (1963). 67. A. Büechler, I. B. Berkowitz-Mattuck. J. Chem. Phys., 39, 286 (1963). 68. Ю.А. Борисов, А.В. Гусаров, Л.Н. Горохов. Теплофизика высоких температур, 2, 487 (1964). 69. E. A. Gulbansen, K.F. Andrew, F. A. Brassart. J. Electrochem. Soc., 110, 242 (1963). 70. G.R. Belton, R.L. McCarron, J. Phys. Chem., 68, 1852 (1964). 71. O. Glemser, R. Haeseler, A. Mueller. Z. anorg. allgem. Chem., 329, 51 (1964). 72. O. Glemser, A. Mueller, H. Schwarzkopf. Z. anorg. allgem. Chem., 334, 21 (1964). 73. А.Б. Никольский. ЖНХ, 10, 290 (1965). 74. J.H. Norman, H.G. Staley, W. E. Bell. J. Chem. Phys., 42, 1123 (1965). 75. O. Glemser, A. Mueller, U. Stoecker, Z. anorg. allgem. Chem., 333, 25 (1964). 76. O. Glemser, R. Haeseler, A. Mueller, Z. anorg. allgem. Chem., 326, 225 (1964). 77. J. H. Norman, H.G. Staley, W.E. Bell. J. Chem. Phys., 69, 1373 (1965). 78. Л.Н. Горохов, А.В. Гусаров. Расширенные тез. докл. У Всесоюзной конференции по калометрии. М., 1971, 388. 79. В.И. Веденеев, Л.В. Гурвич, В.Н. Кондратьев, В.А. Медведев, Е.Л. Франкевич. Энергии разрыва химических связей. Справочник. М., 1962. 80. К.С. Краснов и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л., 1968. 81. Р.Б. Добротин. Сб. Проблемы современной химии координационных соединений, вып. 1. Л., 1966, 978. 82. Г.А. Семенов, К.Е. Францева. Расширенные тез. докл. У Всесоюзной

конференции по калориметрии. М., 1971, 383. 83. Ю.П. Патрикеев, Г.И. Новиков, В.В. Бадковский. Сб. Мат-лы Всесоюзной конференции. Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования. Минск, 1973, 139. 84. А.И. Морозов, И.С. Морозов. ЖНХ, 16, № 3, 818 1973.