

А. Б. ПОСПЕЛОВ, Г. И. НОВИКОВ

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНЫХ ПАРООБРАЗНЫХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Вопросы образования паробразных двойных хлоридов щелочных металлов довольно давно обсуждаются на страницах журналов. Факт образования таких соединений не подвергается сомнению, однако количественные данные, например их термодинамические характеристики, известны лишь в немногих случаях.

Не ставя перед собой цели дать обзор известной по этому вопросу литературы, мы упоминаем лишь работы, имеющие прямое отношение к настоящей статье [1, 2]. В них по экспериментальным данным был проведен расчет парциальных давлений в системах  $MCl - CsCl$  ( $M - Li, Na, K$ ), изученных с помощью методики, описанной в работе [3]. Расчет парциальных давлений производился решением 5 независимых уравнений:

$$P_{\text{общ}} = P_{MCl} + P_{M_2Cl_2} + P_{M'Cl} + P_{M_2'Cl_2} + P_{MM'Cl_2}; \quad (1)$$

$$N = \frac{P_{MCl} + 2 P_{M_2Cl_2} + P_{M'MCl_2}}{P_{M'Cl} + 2 P_{M_2'Cl_2} + P_{M'MCl_2}}; \quad (2)$$

$$P_{M_2Cl_2} \cdot K'_{\text{дим}} = P_{MCl}^2; \quad (3)$$

$$P_{M_2'Cl_2} \cdot K''_{\text{дим}} = P_{M'Cl}^2; \quad (4)$$

$$\bar{P}_{MCl} = \bar{P}^{\circ}_{MCl} \cdot a = P_{MCl} + P_{M_2Cl_2}, \quad (5)$$

где  $\bar{P}_{MCl}$  — суммарное давление  $MCl + M_2Cl_2$  над расплавом;  $N$  — брутто-состав пара;  $K_{\text{дим}}$  — константы димеризации;  $\bar{P}^{\circ}_{MCl}$  — общее давление над чистым, наименее летучим из компонентов;  $a$  — активность формы  $MCl$  в расплаве.

Из системы уравнений (1) — (5) последнее является приближенным, поскольку предполагается, что  $a = nx$ , где  $n$  — доля  $MCl$  в расплаве, а величина  $x$  (степень отклонения от закона Рауля) одинакова для общего и парциальных давлений.

Более строгий подход к расчету парциальных давлений осуществляется с помощью методов, изложенных в работах [4] и [5], где при выводе используется уравнение Дюгема—Маргулеса. К сожалению, применение этого способа приводит к системе сложных уравнений, совместное решение которых затруднено даже при использовании вычислительной техники [6].

Таким образом, приближение, введенное пятым уравнением, вынуждено и поэтому требует дополнительного обсуждения.

Это обсуждение лучше всего осуществить путем сравнения результатов, полученных решением упомянутых уравнений [1, 2], с результа-

тами расчета по молекулярным данным, для чего необходимо знать или предполагать структуру молекул.

В работах [7, 8, 9] утверждается, что молекулы простых димеров в парах имеют структуру плоского ромба. В дополнение к этому в работе [10] высказывается мнение о возможности перехода при высокой температуре ромбической структуры в линейную. Исходя из этих двух точек зрения, мы производили расчет на обе модели.

Расчет энтропии производился по формулам; вывод и применение некоторых из них для различных типов структуры рассматриваются в монографии [12]. Ниже приводятся эти формулы, из них (6) относится к линейной структуре молекул, а (7) — к ромбической:

$$S^{\circ}_T = 7/2 R \ln T + 3/2 R \ln M + R \ln I + S_{\text{кол}} + 175,293; \quad (6)$$

$$S^{\circ}_T = 4 R \ln T + 3/2 R \ln M + 1/2 R \ln I_A I_B I_C + S_{\text{кол}} + 265,03, \quad (7)$$

где  $I$  — момент инерции;  $M$  — молекулярный вес;  $R$  — газовая постоянная.

Если представить, что смешанный димер имеет линейную структуру  $\text{Me}-\text{Cl}-\text{Cs}-\text{Cl}$  ( $\text{Me}$  — щелочные металлы), то расчет момента инерции можно произвести по следующему уравнению [12]:

$$I = [m_{\text{Me}} (r_1 + 0,5r_2)^2 + 0,25m_{\text{Cs}} r_2^2 + 2,5m_{\text{Cl}} r_2^2] - \frac{1}{M} [m_{\text{Cs}} \cdot 0,5 \cdot r_2 + m_{\text{Cl}} \cdot r_2 - m_{\text{Me}} (r_1 + 0,5 \cdot r_2)], \quad (8)$$

где  $m_{\text{Me}}$ ,  $m_{\text{Cs}}$ ,  $m_{\text{Cl}}$  — массы в г-атомах, так что  $M = \Sigma m_i$ .

Межатомные расстояния  $r_1$  ( $\text{Me}-\text{Cl}$ ) и  $r_2$  ( $\text{Cs}-\text{Cl}$ ) взяты из литературных данных [9]. В случае ромбической структуры координаты выбирались таким образом, чтобы все произведения инерции обращались в нуль. Тогда соответственно  $I_A I_B I_C = ABC$ , где главные моменты инерции будут равны:

$$A = 2 m_{\text{Cl}} R_3^2;$$

$$B = m_{\text{Cs}} R_2^2 + m_{\text{Me}} R_1^2 - \frac{1}{M} (m_{\text{Cs}} R_2 - m_{\text{Me}} R_1)^2;$$

$$C = A + B.$$

Здесь  $R_1$  и  $R_2$  — полудиagonали ромба по расстояниям  $\text{Me}-\text{Me}$  для простого димера;  $R_3 = R'_{\text{Cl}-\text{Cl}} + R''_{\text{Cl}-\text{Cl}}$ : 2 — оценочное межатомное расстояние в молекуле смешанного димера.

Оценка межатомного расстояния  $R_3$  ( $\text{Cl}-\text{Cl}$ ) и частот колебаний для молекул смешанных димеров в случае ромбической структуры производилась путем усреднения межатомных расстояний  $\text{Cl}-\text{Cl}$  и соответственно частот для простых димеров, взятых из литературных данных [9], предполагалось, что один из атомов замещается на цезий.

При оценочном расчете колебательной составляющей энтропии для линейной структуры частоты  $\text{Li}_2\text{Cl}_2$  оценивались по аналогии с рядом соединений углерода, имеющих линейную структуру и известные частоты колебаний [11] (табл. 1).

Таблица 1

Число колебаний, см<sup>-1</sup>

Соединения	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\gamma_4(2)$	$\gamma_5(2)$
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3397	1981	3307	609	723
C <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	2400	800	1350	450	200
C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> *	2000	700	1000	400	150
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	2328	800	2157	507	240

\* Оценочные данные.

Частота колебаний в ряду C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> → C<sub>2</sub>F<sub>2</sub> быстро падает, так что для C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> можно предположить частоты  $\gamma_4(2) \approx 400$  см<sup>-1</sup>,  $\gamma_5(2) \approx 150$  см<sup>-1</sup>. В ряду C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> → C<sub>2</sub>F<sub>2</sub> частота колебаний падает в направлении N → F. По-видимому, в случае линейной структуры Li<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> возрастание частот в направлении F → Li будет компенсироваться падением частот в ряду F → Cl. Можно предположить, что величина частот, определяющих энергию, будет равна  $\gamma_4(2) \approx 400$  см<sup>-1</sup>,  $\gamma_5(2) \approx 190$  см<sup>-1</sup>. Поскольку вклад остальных частот в энтропию мал, то ими можно пренебречь. Исходящий из этих величин расчет для колебательной составляющей энтропии S<sup>o</sup><sub>298</sub> (Li<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) дает близкие значения:

S<sup>o</sup> колеб. (ромбич. структ.) = 6,3 э. е.;

S<sup>o</sup> колеб. (линейная структ.) = 6,4 э. е.

Имея это в виду, мы предполагаем, что аналогичная картина будет иметь место для димерных хлоридов всех остальных элементов I—A подгруппы. В табл. 2 содержатся результаты расчета энтропии димерных молекул M<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> для ромбической и линейной структур, колебательные составляющие их считались одинаковыми.

Таблица 2

Расчет энтропий паробразных форм, э. е.

Форма	Структура	$\frac{1}{2}R \ln M$	$n/2R \ln T$	$-R \ln J$	$-\frac{1}{2}R \ln \frac{J_A J_B}{J_C}$	S <sup>o</sup> <sub>1000</sub> колеб. CsMCl <sub>2</sub>	S <sup>o</sup> <sub>1000</sub> полная CsMCl <sub>2</sub>	S <sup>o</sup> <sub>1000</sub> * Σ (CsCl + MCl)	(CsMCl <sub>2</sub> ) = (CsCl) + (MCl)			
									выч. ΔH <sup>o</sup> <sub>1000</sub> э. е.	эксп. ΔS <sup>o</sup> <sub>900</sub> э. е.	выч. ΔH <sup>o</sup> <sub>1000</sub> ккал	эксп. ΔH <sup>o</sup> <sub>T</sub> ккал
CsLiCl <sub>2</sub>	ромб.	15,81	54,00	169,78	255,84	24,34	105,2	132,4	27,2	33 ± 1	48,0	53 ± 1
	лин.	15,81	48,04			24,34	93,7	132,4	38,7	33 ± 1	—	—
CsNaCl <sub>2</sub>	ромб.	16,17	54,90	168,69	254,69	30,01	111,4	136,9	25,5	28,5 ± 1	45,0	49,5 ± 1
	лин.	16,17	48,04			30,01	101,4	136,9	35,5	28,5 ± 1	—	—
CsKCl <sub>2</sub>	ромб.	16,37	54,90	168,29	253,92	32,16	114,5	139,2	24,7	28,2 ± 1	43,0	44,6 ± 1
	лин.	16,37	48,04			32,16	103,6	139,2	35,6	28,2 ± 1	—	—
CsRbCl <sub>2</sub>	ромб.	16,89	54,90	166,79	253,08	33,39	117,1	141,7	24,6	—	—	—
	лин.	16,89	48,04			33,39	106,8	141,7	34,9	—	—	—

\* Взяты по данным [11] и [13].

В двух последних столбцах табл. 2 приведены экспериментально полученные значения энергии диссоциации смешанных димеров по схеме  $(\text{CsMCl}_2) = (\text{CsCl}) + (\text{MCl})$  и  $\Delta H^0_T$ , вычисленная по экспериментальным значениям констант равновесия с использованием теоретически вычисленной энтропии.

Теоретически вычисленные и экспериментальные значения термодинамических величин имеют хорошую сходимость.

Можно предположить, что в согласии с данными [10] отклонение на 3—5 э. е. связано с наличием в парах рассматриваемых систем, кроме молекул смешанного димера с ромбической структурой, какой-то доли молекул, имеющих линейную структуру. Этим также объясняется ход в изменении энтропии, который мы наблюдали на экспериментальных данных.

Используя рассчитанную в работе [10] энергию перехода ромбической структуры в гипотетическую линейную и теоретически вычисленную энтропию этих структур, мы можем оценить термодинамические характеристики их взаимного перехода. Если усреднить значение  $\Delta H^0_T$  и  $\Delta S^0_T$  соответственно для хлоридов всех щелочных металлов, то для изобарного потенциала получаем

$$\Delta Z^0_T \approx 15\,000 - T \cdot 10.$$

Как видно из уравнения, при  $1500^\circ\text{K}$  количество молекул с линейной структурой составит около 50%, при  $1000^\circ\text{K}$  это количество уменьшится до 8%. Этот вывод качественно соответствует тому факту, что при низких температурах в парах обнаруживают только молекулы с ромбической структурой. Однако приведенные выше расчеты являются сугубо оценочными, и вопрос о возможности сосуществования структур остается лишь гипотезой, положительное доказательство которой обещает много интересного в отношении химии паробразных полимерных и комплексных соединений.

### Выводы

1. По молекулярным данным проведен оценочный расчет энтропий паробразных соединений  $\text{CsMCl}_2$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) при  $1000^\circ\text{K}$  из расчета на ромбическую и линейную структуры.

2. Значения  $\Delta S^0_{1000}$  для процесса  $(\text{CsMCl}_2) = (\text{CsCl}) + (\text{MCl})$ , полученные экспериментально, занимают промежуточное положение между вычисленными на ромбическую и линейную модели.

3. По результатам оценки равновесие структур (ромб.)  $\rightleftharpoons$  (лин.) с повышением температуры должно заметно смещаться вправо выше  $1000^\circ\text{K}$ .

### Литература

- [1] А. В. Тарасов, А. Б. Поспелов, Г. И. Новиков. Вестн. ЛГУ, 22, 101 (1965). [2] А. В. Тарасов, А. Б. Поспелов, Г. И. Новиков. Вестн. ЛГУ, 10, 97 (1966). [3] Г. И. Новиков. Автореф. докт. дисс. Л., 1965. [4] Ф. Г. Гаврюченков. Автореф. канд. дисс. Л., 1966. [5] Н. А. Ярым-Агаев. ЖФХ, 15, 8 (1966). [6] Н. А. Ярым-Агаев, Н. Ф. Майборода. ЖФХ, 37, 1539 (1963). [7] W. Klemperer. J. Chem. Phys., 26, 618 (1957). [8] J. Berkowitz. J. Chem. Phys., 29, 1386 (1958). [9] Н. С. Краснов. Автореф. докт. дисс. Л., 1966. [10] Н. А. Ярым-Агаев. ЖФХ, 38, 2579, (1964). [11] Л. В. Гурвич. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. I, М., 1962. [12] И. И. Годнев. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М., 1956. [13] В. П. Васильев, В. Н. Васильева. ЖФХ, 37, 1089 (1963).