

Г.И. Новиков, профессор; А.Л. Кузьменко, доцент

ПАРООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ ГАЛОГЕНИДОВ И УПРОЧНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ИЗ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ В ПАР (ОБЗОР)

The review analysis of the large body of publications by D.Sc.Prof.G.I.Novikov and co-workers for the period since 1960, devoted to hightemperature chemistry of vaporous halogenides of different elements, has been performed.

Пар, или докритический газ, является переходным состоянием от конденсированного к газообразному. Считается, что в насыщенном паре на границе раздела фаз имеет место структурный скачок свойств от кристалла (или жидкости) к молекулам, а такие фазовые превращения, как парообразование, плавление и полиморфные переходы, осуществляются в режиме определенной протяженности границы раздела фаз (пред- и постфазовые явления). Можно предположить, что вблизи этой границы формируются какие-то соединения или состояния, отличные от характерных для удаленных частей фазы. Аналогичную картину можно предположить также и на границе, разделяющей конденсированную фазу и пар. В этом переходном слое за счет резкой асимметрии силового поля происходят и перераспределение зарядов, и фазовая перестройка, приводящие к образованию локализованных форм типа мономеров, полимеров, комплексов. И чем более локализованы такие формы, чем больше замкнуты их внутренние связи, тем вероятнее переход их в паро-газовую фазу в качестве индивидуальных молекул. Таким образом, равновесие в насыщенном паре устанавливается не только между различными формами молекул в объеме фазы, а рождается на границе раздела сосуществующих фаз [1–5].

В настоящем обзоре дается краткая характеристика работ по термодинамике и синтезу галогенидов, проводившихся с участием автора, начиная с 1950 г., первоначально на кафедре общей и неорганической химии Ленинградского государственного университета, а с 1966 г. – на аналогичной кафедре Белорусского государственного технологического института (университета).

Ниже дается краткий обзор этих исследований, результатом которых явилась подготовка многих десятков дипломированных специалистов, защита более пятидесяти кандидатских и нескольких докторских диссертаций, а также публикация сотен научных статей и ряда книг.

Совокупность результатов тензиметрических, калориметрических, термографических и структурных исследований с использованием известных литературных материалов стала базой для развития учения о химии высокотемпературных превращений в паро-газовых средах, о их связи с процессами парообразования, а также базой для расчета термодинамических характеристик индивидуальных соединений в различных агрегатных состояниях. Основные результаты всей совокупности исследований по химии и термодинамике галогенидов приводятся ниже.

Проведено термодинамическое исследование хлоридов вольфрама WCl_2 , WCl_4 , WCl_5 и WCl_6 . Изучены процессы сублимации, испарения и диссоциации в паровой фазе WCl_6 , сублимации, испарения димеризации и диспропорционирования в паре WCl_5 , сублимации и диспропорционирования WCl_4 , диспропорционирования WCl_2 .

Калориметрическим методом определены теплоты образования WCl_2 (метод сжигания) и WCl_6 (метод растворения). Полученные данные позволили рассчитать значения энтальпии и энтропии образования хлоридов в различных агрегатных состояниях из простых тел и свободных атомов [1–6].

В плеяде хлоридов молибдена MoCl_2 , MoCl_3 , MoCl_4 , MoCl_5 и MoCl_6 изучены процессы сублимации, испарения и диссоциации MoCl_5 , а в полуколичественной форме из экспериментальных данных вычислены термодинамические характеристики ранее неизвестного MoCl_6 . С использованием, помимо этих данных, известных из литературы результатов тензиметрических и калориметрических исследований MoCl_4 , MoCl_3 и MoCl_2 , вычислены термодинамические характеристики образования из простых тел и свободных атомов всех хлоридов молибдена. Методом интерполирования оценены значения энтальпий и энтропий парообразования MoCl_3 , MoCl_2 [1, 5].

В плеяде хлоридов хрома – CrCl_2 , CrCl_3 и CrCl_4 изучены процессы сублимации и диспропорционирования CrCl_3 в насыщенном паре, а также диспропорционирования CrCl_3 в ненасыщенном паре. С учетом калориметрических и тензиметрических данных других исследователей вычислены термодинамические характеристики образования хлоридов хрома в различных агрегатных состояниях из простых тел и свободных атомов [1, 5].

В плеяде хлоридов тантала TaCl_2 , TaCl_3 , TaCl_4 и TaCl_5 изучены процессы сублимации и испарения TaCl_5 , сублимации и диспропорционирования TaCl_4 , диспропорционирования TaCl_3 . С учетом литературных данных по диспропорционированию TaCl_2 вычислены энтальпии и энтропии образования конденсированных хлоридов тантала из простых тел и свободных атомов. Значения вычисленных таким образом энтальпий образования сравнены с аналогичными характеристиками, полученными калориметрическими методами. Оценены характеристики парообразных TaCl_3 , TaCl_2 [1].

Произведено термодинамическое исследование оксихлоридов вольфрама WO_2Cl_2 и WOCl_4 . Изучены процессы их сублимации, испарения и диспропорционирования по ступеням замещения. Произведено калориметрическое определение теплот образования оксихлоридов. С помощью термографического метода получены диаграммы плавкости в системах $\text{WO}_3\text{--WCl}_6$, $\text{WO}_2\text{--WCl}_6$, в результате чего были установлены, помимо указанных оксихлоридов, $2\text{WCl}_6 \cdot 3\text{WOCl}_4$, $3\text{WCl}_6 \cdot \text{WO}_2$, WOCl_3 и $\text{WCl}_6 \cdot 3\text{WO}_2$. Совокупность полученных результатов позволила рассчитать термодинамические характеристики образования оксихлоридов шестивалентного вольфрама в различных агрегатных состояниях из простых тел. Методами интерполирования оценены значения энтальпии и энтропии образования гипотетических парообразных и твердых оксихлоридов WOCl , WOCl_2 , WOCl_3 и WO_2Cl [1].

В плеяде оксихлоридов молибдена MoO_2Cl_2 , MoOCl_4 и MoOCl_3 изучены процессы сублимации MoO_2Cl_2 и равновесие замещения в нем хлора на кислород, испарение и диссоциация MoOCl_4 , сублимация и диспропорционирование MoOCl_3 . Из совокупности этих и литературных данных вычислены термодинамические характеристики образования оксихлоридов молибдена в различных состояниях из простых тел. Методами интерполирования оценены значения энтальпии и энтропии образования из простых тел гипотетических оксихлоридов MoOCl , MoOCl_2 и MoO_2Cl в твердом и парообразном состояниях [1].

Из оксихлоридов хрома экспериментальное исследование некоторых свойств производилось лишь с CrO_2Cl_2 . Был изучен процесс испарения этого соединения, и показан необратимый характер его разложения. На основании экспериментальных данных сделан вывод о наиболее вероятной схеме разложения парообразного CrO_2Cl_2 . Известные из литературы термодинамические характеристики CrO_2Cl_2 и твердого CrOCl дополнены оцененными данными для CrO_2Cl , CrOCl_4 , CrOCl_3 , CrOCl_2 и парообразного CrOCl [1].

Рассмотрен также вопрос о термодинамических особенностях процессов хлорирующего обжига кислородных соединений хрома, молибдена, вольфрама и тантала и условия получения этих металлов путем термической диссоциации их парообразных хлоридов и др.

Были изучены процессы перехода в пар оксихлорида $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ [7] и Pb_2OCl_2 (в системе $\text{PbO} - \text{PbCl}_2$) [8] и определены термодинамические характеристики.

В плане обсуждения результатов термодинамического исследования хлоридов и оксихлоридов хрома, молибдена, вольфрама, тантала и других произведена сравнитель-

ная характеристика устойчивости хлоридов элементов подгрупп ванадия и хрома с позиций представлений об эндоэффекте координации. Важной особенностью плеяд родственных форм является монотонность изменения в них свойств соединений, незначительные нарушения которой определяются влиянием «правила честности», склонностью к полимеризации и т. д. Такой монотонный характер изменения свойств открывает широкие возможности для предвидения свойств еще не изученных и даже не синтезированных соединений, позволяет вскрывать термодинамические причины выпадения или упрочнения некоторых промежуточных форм, изменения границ устойчивости высших и низших форм соединений.

Термодинамические характеристики парообразованных соединений свидетельствуют о достаточно общей тенденции к полимеризации (и комплексообразованию) в газовой фазе хлоридов всех форм, кроме ЭCl_4 и ЭCl_6 (наиболее структурно симметричные с максимально завершенными валентными орбиталями) [9, 10]. Произведено термодинамическое исследование хлоридов редкоземельных элементов. Определено давление насыщенного пара над расплавленными трихлоридами LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 , ErCl_3 , YCl_3 [9, 11, 12].

Калориметрически определены значения теплот образования NdCl_3 и NdCl_2 , первое из которых совпадает с литературными данными Спеддинга.

Термографическим методом изучены диаграммы плавкости систем $\text{ScCl}_3\text{--Sc}$, $\text{YCl}_3\text{--Y}$, $\text{PrCl}_3\text{--Pr}$, $\text{NdCl}_3\text{--Nd}$, $\text{SmCl}_3\text{--Sm}$, $\text{YbCl}_3\text{--Yb}$. Из полученных диаграмм следует, что в этих системах устойчиво существуют в широком интервале температур ScCl_2 , NdCl_2 и SmCl_2 , а при высоких температурах – PrCl_2 . Помимо указанных, во всех системах обнаружены инконгруэнтно плавящиеся промежуточные соединения типа

$x \text{LnCl}_2 \cdot y \text{LnCl}_3$. Сравнение рассчитанных линий ликвидуса с экспериментальными позволило предположить, что в системах $\text{PrCl}_3\text{--Pr}$, $\text{NdCl}_3\text{--Nd}$ и $\text{SmCl}_3\text{--Sm}$ в расплаве существуют как мономерные (Ln^{+2}), так и димерные (Ln^{+4}) ионы [13].

Измерено давление насыщенного пара в системах $\text{ScCl}_3\text{--Sc}$, $\text{YCl}_3\text{--Y}$, $\text{LaCl}_3\text{--La}$, $\text{PrCl}_3\text{--Pr}$, $\text{NdCl}_3\text{--Nd}$, $\text{ErCl}_3\text{--Er}$, и на основании экспериментальных данных подтверждено предположение о наличии двухвалентных ионов редкоземельных элементов (Р.З.Э.) в расплавах в случае Sc, Pr, Nd, Er. В случае же La и Y предполагается либо атомарное растворение, либо растворение с образованием двухзарядных ионов, но сопровождающееся чрезвычайно большим отклонением от требуемого по закону Рауля.

По термографическим и тезиметрическим данным вычислены приближенные значения термодинамических характеристик ScCl_2 , PrCl_2 , NdCl_2 , ErCl_2 .

Изучена диссоциация расплавленных SmCl_3 , EuCl_3 , YbCl_3 , идущая с отщеплением хлора, и по экспериментальным данным рассчитаны термодинамические характеристики SmCl_2 , EuCl_2 , YbCl_2 .

Расчет стандартных значений энтальпий образования дихлоридов Р.З.Э. в твердом состоянии по циклу Борна–Габера с расчетом энергии кристаллической решетки по уравнению Капустинского позволяет предполагать, что наряду с известными дихлоридами ScCl_2 , NdCl_2 , PrCl_2 , SmCl_2 , EuCl_2 , YbCl_2 могут существовать PmCl_2 и TmCl_2 и, с несколько меньшей вероятностью, DyCl_2 и HoCl_2 . Однако расчет такого рода не учитывает возможности небольшого участия в образовании форм MCl_2 (для Р.З.Э.) связи металл–металл.

Аналогичный расчет теплот образования монохлоридов Р.З.Э. дал результаты, свидетельствующие об их неустойчивости в конденсированном состоянии [14, 15].

Произведено термодинамическое исследование оксихлоридов Р.З.Э. типа LnOCl . Изучены диаграммы плавкости системы $\text{LnCl}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ для La и Nd, а также равновесия частичного замещения хлора на кислород в LaCl_3 и парового гидролиза LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{La}$, Ce, Pr и Nd). Литературные и полученные нами данные позволили оценить недостающие характеристики для остальных Р.З.Э., а также рассмотреть вопрос о термической прочности оксихлоридов Р.З.Э. в отношении диспропорционирования их по ступеням замещения

на трихлорид и оксид. Показана возможность вакуумной дистилляции хлоридов Р.З.Э. в присутствии их оксихлоридов [11, 16].

Рассмотрен вопрос о термодинамических особенностях процессов восстановления парообразных хлоридов Р.З.Э. водородом, щелочными и некоторыми другими металлами. Показано, что из элементов первой группы лучшим восстановителем трихлоридов в паровой фазе является литий, худшим – водород; из элементов второй группы хорошими восстановителями служат представители главной подгруппы, причем их восстановительные способности возрастают при движении от магния к барию. Восстановление парообразных дихлоридов Р.З.Э. затруднено по сравнению с трихлоридами, что дополнительно ограничивает выбор восстановителя.

Восстановительная способность парообразных металлов в значительной степени определяется энергией их атомизации. Это объясняется известной корреляцией свойств гомо- и гетеросоединений, в силу которой металлы с большей энергией атомизации образуют парообразные формы соединений более высокой термической прочности.

Произведено термодинамическое исследование летучести и устойчивости в паровой фазе двойных хлоридов, образованных хлоридами щелочных металлов с хлоридами элементов различных групп Периодической системы.

По экспериментальным данным (давление и брутто-состав пара) в системах NaCl–CsCl и KCl–CsCl вычислен состав пара с учетом смешанных форм CsNaCl₂ и CsKCl₂, наличие которых в паре подтверждено масс-спектрометрически. По данным о составе пара вычислены термодинамические характеристики равновесий диссоциации двойных парообразных форм на простые.

Помимо этого, по литературным данным для системы KCl–RbCl вычислены молекулярный состав пара и термодинамические характеристики равновесия диссоциации RbKCl₂.

Изучены давление и брутто-состав пара в системах KCl–CaCl₂ и KCl–SrCl₂, по экспериментальным данным вычислен молекулярный состав пара с учетом двойных (комплексных) форм KCaCl₃ и KSrCl₃, о наличии которых свидетельствуют аномалии брутто-парциальных давлений. По полученным данным вычислены термодинамические характеристики равновесий диссоциации парообразных сложных форм на простые.

По экспериментальным и литературным данным вычислен состав пара в системах KCl–BeCl₂, NaCl–BeCl₂ и KCl–MgCl₂. Для последней масс-спектрометрически установлена парообразная форма KMgCl₃. По данным для состава пара вычислены термодинамические характеристики равновесий диссоциации парообразных форм KBeCl₃, NaBeCl₃ и KMgCl₃ на простые [17].

Изучены давление и брутто-состав пара в системах KCl–LnCl₃ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Er), NaCl–LnCl₃ (Ln = La, Er). По экспериментальным данным вычислен молекулярный состав пара с учетом комплексных форм NaLnCl₄ и KLnCl₄, подтвержденных масс-спектрометрически. На основании результатов расчета вычислены значения термодинамических характеристик диссоциации парообразных двойных форм на простые.

Произведены также термографические и калориметрические исследования в указанных выше системах. Согласно термографическим данным, в системе KCl–LnCl₃ образуются многочисленные соединения, а именно KLn₃Cl₁₀ (Ln = La, Ce, Y), KSm₂Cl₇, KEr₄Cl₁₃, K₂LnCl₅ (Ln = La, Sm), K₃Ln₂Cl₉ (Ln = Ce, Pr, Nd), K₃LnCl₆ (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Er, Yb, Y). Теплоты образования этих соединений были определены из данных калориметрического исследования, а значения энтропии образования вычислены из совокупности этих и тензиметрических (паровой гидролиз) данных. Интересно, что в системе NaCl–LnCl₃ в кристаллических фазах двойные соединения почти не образуются. Исключение, по-видимому, могут составить лишь последние члены семейства Р.З.Э., поскольку тенденция к образованию двойных соединений в этом направлении возрастает.

Измерены давление и брутто-состав пара в системе KCl–ThCl₄. По экспериментальным данным вычислен молекулярный состав пара с учетом формы KThCl₅, о наличии

которой свидетельствуют аномалии брутто-парциальных давлений KCl , K_2Cl_2 и $ThCl_4$ в зависимости от состава расплава. По данным о составе пара рассчитаны значения термодинамических характеристик диссоциации двойного соединения $KThCl_5$ на простые формы. С термодинамических позиций рассмотрен вопрос об условиях стабилизации и дестабилизации соединений при переходе в пар, что связано с уменьшением координационного числа каждого из атомов в паробразных молекулах по сравнению с этой характеристикой в конденсированном состоянии [2, 4, 10].

В заключение следует отметить, что высокотемпературная химия паробразного состояния, являясь, прежде всего, одним из фундаментальных разделов естествознания, оказалась плодотворной и в плане решения практических задач.

Проведенные исследования явились базовыми для многих разделов прикладной химии и металлургии редких и рассеянных элементов, урана, тория, некоторых трансуранов, а также отчасти в полупроводниковой технологии, прикладной плазмохимии и в полной мере – в становлении идеи атомно-водородной энергетики.

Весь комплекс исследований проводился на базе СПб.ГУ и БГТУ в контакте или совместно с прикладными институтами ИАЭ им. И.В. Курчатова, ГИРЕДМЕТ, ИОНХ АН СССР (г. Москва), с Всесоюзным институтом титана (г. Запорожье) и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков Г.И. Исследование в области химии хлоридов и оксихлоридов некоторых редких металлов при высоких температурах: Автореферат дис... д-ра. хим. наук. – Л., 1965. – 28 с.
2. Новиков Г.И. Высокотемпературная химия паробразного состояния...// Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем: Труды НАН Беларуси, БГУ, 2000. – С. 237.
3. Новиков Г.И. О некоторых особенностях комплексообразования в парах при высоких температурах // Проблемы современной химии координационных соединений: Сб. – Л.: ЛГУ, 1966. – Вып. 1. – С. 28–77.
4. Новиков Г.И. Упрочнение химических связей при переходе веществ из кристаллического состояния в пар // ЖОХ. – 1999. – Т. 69. – Вып. 9. – С. 1409–1416.
5. Новиков Г.И. Сравнительная характеристика устойчивости паробразных хлоридов и димерных форм образующих их элементов // Проблемы современной химии координационных соединений: Сб. – Л.: ЛГУ, 1970. – Вып. 3.
6. Новиков Г.И., Гаврюченков Ф.Г. Комплексные галогениды в парах при высокой температуре // Успехи химии. – 1967. – Т. 36, № 3.
7. Дудчик Г.П., Поляченко О.Г., Новиков Г.И. Термодинамика оксихлоридов Р.З.Э. и иттрия // ЖФХ. – 1971. – Т. 45, № 3. – С. 728.
8. Добротин Р.Б., Ратьковский И.А., Крисько Л.Я. О существовании оксихлоридов свинца в паровой фазе // ДАН БССР. – 1971. – №15. – С. 1099.
9. Новиков Г.И., Поляченко О.Г. Термодинамика исследования низших хлоридов титана // ЖНХ. – 1969. – С. 867.
10. Бурая Н.Т., Поляченко О.Г., Новиков Г.И. Образование и устойчивость смешанных дисперсных молекул // ЖФХ. – 1974. – Т. 48, № 6. – 1974. – С. 1609.
11. Глыбин В.П., Добротин Р.Б. Термохимическое исследование оксохлоридов лантана, неодима и гадолиния // ЖФХ. – Т. 45, № 6. – 1971. – С. 913.
12. Новиков Г.И., Шнып В.А. Давление и состав пара в системах хлориды щелочных элементов-хлориды РЗЭ // ЖФХ. – Т. 47, № 6. – 1973. – С. 1650.
13. Дудчик Г.П., Поляченко О.Г., Новиков Г.И. Термодинамика процессов паробразования трихлоридов Р.З.Э., иттрия и скандия // ЖФХ. – 1971. – Т. 45, № 3. – С. 728.
14. Новиков Г.И., Поляченко О.Г. Галогениды Р.З.Э. низшей степени окисления // Успехи химии. – 1964. – Т. 38, № 6. – С. 732.

15. Гаврюченков Ф.Г., Новиков Г.И. Термодинамическое исследование паробразных двойных хлоридов щелочных и редкоземельных элементов // ЖНХ. –1966. – Т. 11, № 9. – С. 2172.

16. Патрикеев Ю.Б., Новиков Г.И., Бодовский В.В. Термическая диссоциация оксохлоридов Р.З.Э. // ЖФХ. – Т. 49, № 9. – 1973. – С. 2454.

17. Кузьменко А.Л., Новиков Г.И. Термодинамическое исследование давления и состава пара в системах $M(I)Cl - M(II)Cl_2$ // Сб. «Общ. и прикл. химия». – 1969. – Вып. 1. – С. 69, 84.