

УДК 541.486

КОМПЛЕКСНЫЕ ГАЛОГЕНИДЫ В ПАРАХ ПРИ ВЫСОКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ

Г. И. Новиков и Ф. Г. Гаврюченков

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	399
II. Парообразные комплексные галогениды	400
III. Повышение термической устойчивости комплексных галогенидов при пере- ходе в пар	407
IV. Связь комплексообразования и димеризации парообразных соединений	410

I. ВВЕДЕНИЕ

Стремительное развитие химии высоких температур делает необходимым систематическое изучение свойств веществ в парообразном состоянии. Устаревшие представления о паре, как о среде, бедной процессами и соединениями, претерпевают в настоящее время значительные изменения. Становится все более очевидным, что по разнообразию форм и особенностям их взаимодействия пар во многих случаях сравним с конденсированными фазами.

Вопросы испарения, химизма и структур сложных молекул в парогазовых средах при высоких температурах неоднократно были предметом обсуждения в монографиях и статьях. В этой связи следует упомянуть работы Маргрэйв^{1,2}, Сирси³, Киреева⁴, Глемзера⁵, Новикова⁶, Дроуарта и Гольдфингера⁷ и некоторые другие. В них приводятся многочисленные примеры полимеризации и комплексообразования парообразных окислов и галогенидов, образующих соединения типа гидратов, солей кислородных кислот, оксигалогенидов и комплексных галогенидов. Во всех рассматриваемых случаях речь идет только о соединениях, существующих в виде нейтральных молекул, но можно предположить, что в ионизированном паре разнообразие частиц будет еще больше, так как неосуществимые в виде нейтральных молекул соединения могут упрочняться, присоединяя или теряя электроны и образуя ионные молекулы. К сожалению, количественные физико-химические характеристики сложных парообразных молекул, не только ионизированных, но и нейтральных, известны в очень немногих случаях.

В этом отношении лучше других изучены парообразные двойные или комплексные галогениды, в основном типа $MM'X_n$, где М — щелочной металл, М' — металлы других групп, X — галоген. Именно такими формами мы и ограничим приводимый ниже обзор, не затрагивая еще менее изученные соединения типа $BeAlCl_5^8$, $In_2Cl_9^9$, $SiBCl_5^{10}$ и т. п.

Практическая важность исследований в указанной выше области очевидна, поскольку в производственных условиях многие металлы получают либо электролизом смеси расплавленных солей (в том числе и солей щелочных металлов), либо металлотермическим восстановлением галогенидов.

В теоретическом плане изучение парообразных комплексных соединений представляет большой интерес прежде всего для дальнейшего развития химии координационных соединений.

II. ПАРООБРАЗНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ ГАЛОГЕНИДЫ

Простейшими представителями парообразных комплексных соединений типа $MM'X_n$ служат смешанные димеры галогенидов щелочных металлов.

Как уже отмечалось, галогениды щелочных металлов существуют в парах в виде совокупности мономерных, димерных и отчасти более сложных молекул. Однако соотношение мономера и различных полимерных форм таково, что для большинства целей учитывать следует лишь димеризацию, а более сложные формы существенны лишь для галогенидов лития¹¹⁻¹³.

Устойчивость парообразных димеров щелочных металлов убывает от Li к Cs, иллюстрацией чему служат данные¹⁴ табл. 1.

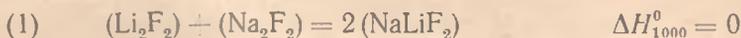
ТАБЛИЦА 1

Термодинамические характеристики процесса $(M_2X_2) \rightleftharpoons 2(MX)$

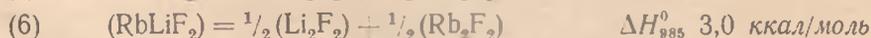
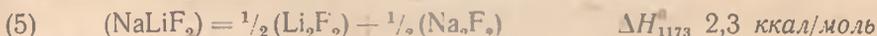
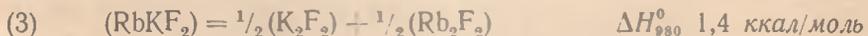
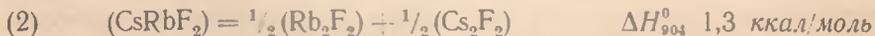
		Li	Na	K	Rb	Cs
Фториды	ΔH_{1000}^0 , ккал/моль	61,5	56,9	49,6	43,9	39,2
	ΔS_{1000}^0 , энтр. ед.	34,0	31,6	32,4	29,4	30,5
Хлориды	ΔH_{1000}^0 , ккал/моль	52,1	48,5	44,5	41,7	39,0
	ΔS_{1000}^0 , энтр. ед.	32,1	29,0	28,4	28,1	28,0

При взаимодействии димерные молекулы различных щелочных металлов могут обмениваться составными частями, в результате чего образуются смешанные димеры.

Так, в работе¹⁵ приводятся данные для реакции:



Известны результаты масс-спектрометрического¹⁶ исследования равновесий диспропорционирования по ступеням замещения:

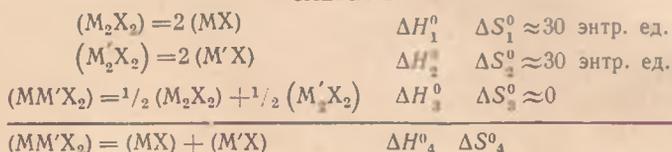


При масс-спектрометрическом анализе состава пара над смесями $LiCl-MCl$ ¹⁷ ($M=Na, K, Rb, Cs$) в молекулярном пучке обнаружены ионы $LiCl^+$, Li_2Cl^+ , M^+ , MCl^+ , M_2Cl^+ и $LiMCl^+$. Ион $LiMCl^+$ может быть осколком молекул смешанных димеров. Аналогичные результаты получены в работе¹⁸, но в дополнение обнаружен ион Cs_2LiCl^+ , который авторы считали осколком молекулы смешанного тримера Cs_2LiCl_3 . В работах¹⁸⁻²¹ приводятся также термодинамические характеристики диспропорционирования следующих смешанных димеров:

		ΔH_T^0 , ккал/моль	T, °C
(7)	$(\text{RbNaCl}_2) = 1/2(\text{Rb}_2\text{Cl}_2) + 1/2(\text{Na}_2\text{Cl}_2)$	5,8	800
(8)	$(\text{RbKCl}_2) = 1/2(\text{Rb}_2\text{Cl}_2) + 1/2(\text{Na}_2\text{Cl}_2)$	0	800
(9)	$(\text{CsLiCl}_2) = 1/2(\text{Cs}_2\text{Cl}_2) + 1/2(\text{Li}_2\text{Cl}_2)$	7,0	650—900
(10)	$(\text{CsNaCl}_2) = 1/2(\text{Cs}_2\text{Cl}_2) + 1/2(\text{Na}_2\text{Cl}_2)$	5,2	650—900
(11)	$(\text{CsKCl}_2) = 1/2(\text{Cs}_2\text{Cl}_2) + 1/2(\text{K}_2\text{Cl}_2)$	2,7	650—900

Следует отметить, что реакции замещения (2—11) экзотермичны, причем тепловой эффект тем больше, чем дальше отстоят щелочные металлы друг от друга, т. е. чем больше различия свойств их соединений. С увеличением этого различия молекула смешанного димера становится все менее симметричной; атомы галогена все более смещаются к одному из атомов щелочного металла, который приобретает, таким образом, функции комплексообразования. Чтобы сравнить смешанные и истинные димеры по устойчивости в парообразном состоянии, рассмотрим термодинамическую схему:

СХЕМА 1



Легко видеть, что

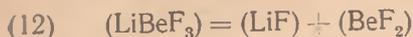
$$\begin{aligned}
 \Delta H_4^0 &= 1/2(\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0) + \Delta H_3^0 \\
 \Delta S_4^0 &= 1/2(\Delta S_1^0 + \Delta S_2^0) \approx 30 \text{ энтр. ед.}
 \end{aligned}$$

Таким образом, изменение энтропии при реакциях диссоциации простых и смешанного димеров приблизительно одинаково, а энтальпия диссоциации смешанного димера (ΔH_4) больше среднего арифметического из энтальпий диссоциации простых димеров на величину ΔH_3 . Следовательно, по устойчивости смешанный димер будет приближаться к наиболее прочному из простых, т. е. к димеру, образующему наиболее прочные связи M—Cl.

Поскольку прочность димеров в ряду щелочных металлов убывает от Li к Cs (т. е. по мере увеличения ионного радиуса), то в смешанном димере функции комплексообразователя будет выполнять ион с меньшим радиусом.

Перейдем к рассмотрению парообразных двойных соединений, образованных хлоридами щелочных и дихлоридами некоторых других металлов.

Впервые образование парообразной комплексной формы предположили исследователи двойной системы NaF—BeF₂²², поскольку это было наиболее разумным объяснением необычных данных по давлению и составу пара. По местонахождению максимума на кривой парциального давления NaF, рассчитанного по уравнению Дюгема—Маргулеса (без учета давления двойной формы), определили состав комплекса, а именно NaBeF₃. Аналогичное соединение фторидов Be и Li (вернее, ион LiBeF₂⁺) обнаружили Беркович и Чапка²³ при масс-спектрометрическом исследовании состава пара в системе LiF—BeF₂. Для процесса:



ними предложена величина $\Delta H_{900}^0 = 53$ ккал/моль.

Во многих работах приводятся лишь качественные заключения о необходимости предположить двойное соединение в парах, хотя экспериментальные данные в некоторых случаях позволяют рассчитать состав пара.

К работам такого рода относится исследование систем NaCl—BeCl_2 и KCl—BeCl_2 ²⁴, уже упоминавшаяся работа²² по изучению системы NaF—BeF_2 , работа Бартон и Блюма²⁵, изучавших образование двойных соединений хлоридами Pb и Cd, статья²⁶ с данными по системе KCl—MgCl_2 и работа по изучению давления и состава пара в системах KCl—CaCl_2 и KCl—SrCl_2 ²⁷. Образование парообразных KCoCl_3 , KNiCl_3 , K_2CdCl_4 и KZnCl_3 предложено в работах^{28, 29}.

Расчеты, выполненные Новиковым и Кузьменко^{30, 31} по данным работ^{22, 24, 26, 27}, позволили найти термодинамические характеристики процессов диссоциации некоторых двойных хлоридов, а именно:

	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_T^0, \text{ ккал/моль}$	$\Delta S_T^0, \text{ энтр. ед.}$
(13) $(\text{NaBeF}_3) = (\text{NaF}) + (\text{BeF}_2)$	900	52 ± 2	21 ± 3
(14) $(\text{NaBeCl}_3) = (\text{NaCl}) + (\text{BeCl}_2)$	720	54 ± 5	23 ± 2
(15) $(\text{KBeCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{BeCl}_2)$	720	48 ± 5	24 ± 2
(16) $(\text{KMgCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{MgCl}_2)$	1080	58 ± 5	31 ± 2
(17) $(\text{KCaCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{CaCl}_2)$	1100	63 ± 3	30 ± 2
(18) $(\text{KSrCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{SrCl}_2)$	1100	67 ± 17	32 ± 13

Уменьшение устойчивости двойного соединения $\text{KM}'\text{Cl}_3$ в ряду Sr—Be авторы³¹ объясняют взаимным отталкиванием лигандов, сила которого возрастает в ряду Sr—Be .

Изменение устойчивости двойных хлоридов по ряду щелочных металлов можно проследить на примере соединений MFeCl_3 , термодинамические характеристики диссоциации которых приводятся в работах²³ и²⁸:

	$\Delta H_T^0, \text{ ккал/моль}$
(19) $(\text{LiFeCl}_3) = (\text{LiCl}) + (\text{FeCl}_2)$	43,0
(20) $(\text{KFeCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{FeCl}_2)$	34,7
(21) $(\text{CsFeCl}_3) = (\text{CsCl}) + (\text{FeCl}_2)$	24,7

Как видно, устойчивость двойных соединений убывает от Li к Cs, т. е. в той же последовательности, что и устойчивость димерных хлоридов щелочных металлов.

Перейдем к рассмотрению термодинамических характеристик парообразных комплексных соединений в системах $\text{MCl—M}'\text{Cl}_3$ и $\text{MF—M}'\text{F}_3$.

Как и в разобранных выше случаях образования парообразных двойных соединений элементами I и II групп периодической системы, данные относительно соединений типа $\text{MM}'\text{X}_4$ относятся в основном к фторидам и хлоридам.

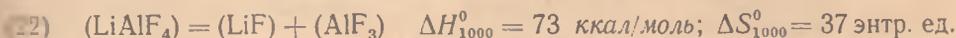
Многочисленными исследованиями установлено образование летучих двойных соединений в системах MCl—AlCl_3 и MF—AlF_3 .

Существование соединения NaAlF_4 доказано рентгеноструктурным анализом³² конденсата, полученного при испарении расплава, содержа-

того эквимолекулярные количества NaF и AlF₃. К выводу о существовании летучего соединения NaAlF₄ пришел Ховард³³, исследуя конденсат, полученный пропусканием инертного газа над расплавом NaF—AlF₃.

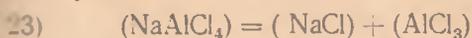
Подтверждают существование в паре соединения NaAlF₄ исследования давления и состава пара системы NaF—AlF₃, проведенные Ветюковым с сотрудниками³⁴, а также Гинзбергом и Беме³⁵.

Портер и Целлер³⁶, изучая масс-спектрометрически систему LiF—AlF₃, обнаружили в парах два двойных соединения: LiAlF₄ и Li₂Al₂F₈ (или Li₂AlF₅). Эти авторы вычислили термодинамические характеристики равновесия:



Что касается аналогичных систем хлоридов алюминия и щелочных металлов, то здесь следует отметить работы Нарышкина³⁷, Плотникова³⁸, Морозова с сотрудниками^{39, 40} и Гроде⁴¹.

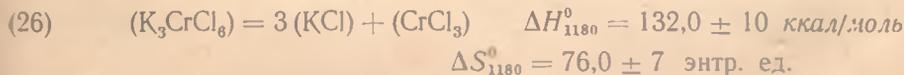
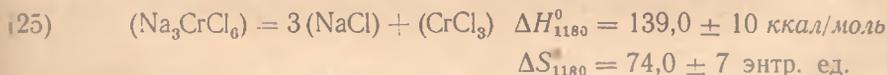
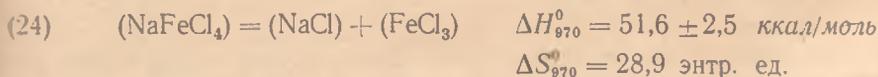
Приближенное значение ΔH_T^0 равновесия:



равное ~50 ккал/моль, приведено в работе⁴², подробно же это равновесие изучил Галицкий⁴³ с помощью комбинации тензиметрического метода и анализа конденсатов. Полученные им термодинамические характеристики следующие:

$$\Delta H_{970}^0 = 49,2 \pm 2 \text{ ккал/моль}; \Delta S_{970}^0 = 28,9 \pm 2 \text{ энтр. ед.}$$

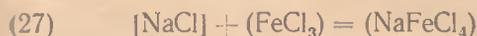
В той же работе⁴³ приводятся данные для равновесий:



Эти данные весьма интересны, хотя в двух последних случаях можно усомниться в правильности выбора формы двойного соединения.

Рональд и Грегори⁴⁴ исследовали систему NaCl—FeCl₃ методом потока, пропуская пар FeCl₃ над твердым NaCl.

Для равновесия:



ими получены следующие термодинамические характеристики:

$$\Delta H_{723}^0 = 3,7 \pm 1 \text{ ккал/моль}; \Delta S_{723}^0 = 6,5 \pm 1,5 \text{ энтр. ед.}$$

Если пересчитать равновесие на парообразный NaCl, то получаем:

$$\Delta H_{723}^0 = 51,3 \pm 1 \text{ ккал/моль}; \Delta S_{723}^0 = 29,5 \pm 1,5 \text{ энтр. ед.}$$

т. е. величины, очень близкие к полученным Галицким⁴³.

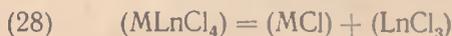
К выводу о возможности испарения соединений NaFeCl₄ и KFeCl₄ пришли Кук и Данн⁴⁵, анализируя данные по давлению пара в системах MCl—FeCl₃.

Как можно было убедиться на приведенных примерах, двойные парообразные соединения Al и Fe в подавляющем числе случаев имеют форму MM'X₄.

Предположение, сделанное французскими исследователями ⁴⁶, изучавшими систему NaF—AlF₃ методами потока и точек кипения, о существовании тяжелой парообразной молекулы Na₅Al₃F₁₄ очень маловероятно. В предпочтительности формы MM'X₄ для парообразных двойных соединений хлоридов щелочных металлов с трихлоридами других элементов убеждают нас термодинамические и масс-спектрометрические исследования систем MCl—LnCl₃, где Ln — редкоземельный элемент (РЗЭ).

При масс-спектрометрическом анализе состава пара над смесями хлоридов KCl—ErCl₃ ⁴⁷, NaCl—LnCl (Ln=Nd, Er, Y) ⁴⁸, LiCl—NdCl₃ ⁴⁸, CsCl—Nd(Er)Cl₃ ⁴⁹, кроме ионов, соответствующих простым хлоридам, был зарегистрирован и ион MLnCl₃⁺, который является осколком молекулы двойного хлорида MLnCl₄.

Термодинамические характеристики процесса диссоциации комплексного соединения:



рассчитывались, исходя из значений

$$K_p = \frac{P_{MCl} \cdot P_{LnCl_3}}{P_{MLnCl_4}}$$

для различных температур. Необходимые для расчета констант равновесия парциальные давления компонентов пара рассчитаны строго по методу, предложенному в работе ⁵⁰ для систем KCl—ErCl₃ ⁵⁰, NaCl—LaCl₃ ⁵¹, NaCl—NdCl₃ ⁴⁸, CsCl—Nd(Er)Cl₃ ⁴⁹ и с некоторыми допущениями для систем NaCl—ErCl₃ ⁵² и KCl—LnCl₃ ⁵³ (Ln=La, Ce, Pr, Nd). Для расчета состава пара в этих системах были использованы данные по давлению насыщенного пара, полученные методом точек кипения ⁵⁴ и данные по брутто-составу пара, полученные в результате анализа конденсатов.

В табл. 2 приводятся значения термодинамических характеристик процесса диссоциации MLnCl₄, взятые из цитированных выше работ ⁴⁸⁻⁵³.

ТАБЛИЦА 2

Значения ΔH_T^0 , ккал/моль и ΔS_T^0 , энтр. ед.
для процессов диссоциации парообразных соединений

Соединение		Ln				
		La	Ce	Pr	Nd	Er
NaLnCl ₄	ΔH_{1400}^0	69,8	—	—	61,3	63,0
	ΔS_{1400}^0	32,8	—	—	32,6	34,0
KLnCl ₄	ΔH_{1250}^0	61,4	61,0	59,3	59,3	59,5
	ΔS_{1250}^0	32,6	32,6	32,6	32,6	32,6
CsLnCl ₄	ΔH_{1300}^0	—	—	—	57,2	58,0
	ΔS_{1300}^0	—	—	—	29,8	30,8

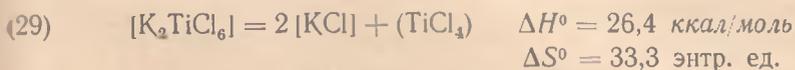
Данные табл. 2 позволяют считать, что по устойчивости комплексные хлориды РЗЭ близки между собой. По ряду щелочных металлов Na—K—Cs их устойчивость изменяется в той же последовательности, что и у димеров щелочных металлов. Как указано выше, так же изменяется устойчивость двойных галогенидов типа MM'X₃.

Данных еще недостаточно, чтобы можно было достоверно судить об изменении устойчивости двойного хлорида $MM'X_4$ в зависимости от природы комплексобразователя, но поскольку $NaLaCl_4$ прочнее соответствующего двойного хлорида алюминия почти на 20 ккал/моль, а двойные хлориды бора разлагаются примерно при 300°, не переходя в пар⁵⁵, можно предположить, что в ряду $B-Al-La$ прочность двойных хлоридов будет возрастать.

Перейдем к рассмотрению вопроса об образовании парообразных двойных соединений элементами IV группы периодической системы.

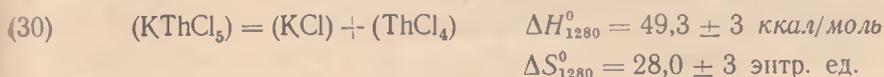
В отличие от элементов в 2- и 3-валентном состоянии, галогениды элементов в 4-валентном состоянии менее склонны к образованию устойчивых парообразных двойных соединений.

Так, Флингас и Инграм⁵⁶, изучая поведение K_2TiCl_6 при нагревании, установили, что это соединение, не переходя в пар, разлагается по схеме:



Точно так же в системах $Cs(Rb)Cl-TiCl_4$ ⁵⁷, $NaCl-ZrCl_4$ ⁵⁸⁻⁶⁰ и $KCl-ZrCl_4$ ⁵⁹, $CsCl-ZrCl_4$ ⁶¹, равно как и в аналогичных системах с $HfCl_4$ ^{61, 62}, двойные соединения в пар не переходят, а идет разложение с образованием парообразных $Zr(Hf)Cl_4$.

Лишь более труднолетучий $ThCl_4$ способен образовать достаточно устойчивый парообразный двойной хлорид⁶³ с хлоридом калия:



Расчет этого равновесия выполнен авторами⁶³ на основании полученных ими экспериментальных данных по давлению и брутто-составу пара. Форма соединения определена по аналогии с формой двойного фторида в системе $NaF-ZrF_4$. Последнюю систему подробно исследовал Сидоров^{64, 65}. В результате масс-спектрометрического изучения состава пара в системе $NaF-ZrF_4$ он установил, что форма соединения соответствует $NaZrF_5$, и рассчитал значение ΔH_T^0 процесса:



В работах Синса с сотрудниками^{66, 67} приведены для этого процесса очень близкие значения термодинамических характеристик,

$$\Delta H_{1300}^0 = 67 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta S_{1170}^0 = 29 \text{ энтр. ед.},$$

а также предполагается образование летучих двойных фторидов в системах ZrF_4-MF ($M=Li, Rb$).

Сравнение данных для систем $NaCl-ZrCl_4$ ⁵⁸⁻⁶⁰ и $NaF-ZrF_4$ ⁶⁴⁻⁶⁷ позволяет заключить, что двойные соединения фторидов прочнее аналогичных соединений хлоридов, и это заключение следует считать, по-видимому, общим.

Возвращаясь к комплексным хлоридам, интересно сопоставить устойчивость двойных соединений в I, II, III и IV группах системы. В табл. 3 приведены значения термодинамических характеристик процессов диссоциации некоторых парообразных двойных соединений.

Подбор элементов в табл. 3 не случаен. По положению в периодической системе K, Sr, La и Th являются диагональными аналогами, что позволяет сопоставлять термодинамические свойства однотипных соединений этих элементов.

ТАБЛИЦА 3

Равновесия	ΔH_T° , ккал·моль	ΔS_T° , энтр. ед.	Ссылки на литературу
$(KCl)_2 = (KCl) + (KCl)$	44,5	28,4	9
$(K Sr Cl_3) = (KCl) + (SrCl_2)$	67	32	25
$(K La Cl_4) = (KCl) + (LaCl_3)$	61	33	47
$(K Th Cl_5) = (KCl) + (ThCl_4)$	49	28	56

Сопоставляя приведенные в табл. 3 величины, можно заметить, что имеется тенденция к экстремальности характеристик устойчивости паробразных двойных хлоридов типа $KM'Cl_n$ при изменении n от 2 до 5.

Причина такой экстремальности в том, что на устойчивость паробразных двойных соединений оказывают влияние по крайней мере две противоположные тенденции: с одной стороны, увеличение заряда ядра атома комплексообразователя в ряду $K-Sr-La-Th$, с другой,— увеличение координационного числа и, как следствие,— рост энергии отталкивания лигандов (Cl) между собой.

С этой точки зрения понятно отмеченное нами ранее увеличение устойчивости соединений $MM'Cl_n$ при движении вниз по группам периодической системы, так как координационное число здесь остается неизменным, тогда как размер атома комплексообразователя увеличивается и, следовательно, энергия отталкивания лигандов уменьшается.

Интересно также отметить, что устойчивые в паре двойные соединения образуются тогда, когда взаимодействующие хлориды близки по летучести. Напротив, если один из хлоридов намного превосходит другой по летучести, то степень ассоциации и энергия комплексообразования в паре в этом случае резко снижаются. Сказанное можно проиллюстрировать приведенными выше примерами взаимодействия в системах $KCl-M'Cl_4$ ($M'=Ti, Zr, Hf, Th$). При одинаковой температуре давление насыщенного пара хлоридов Ti, Zr, Hf соответственно в 10^{12} , 10^7 , 10^8 раз больше давления пара KCl. Как уже отмечалось, эти хлориды не образуют летучих двойных соединений. Напротив, $ThCl_4$, имеющий давление насыщенного пара почти такое же, как у KCl, образует устойчивое паробразное соединение $KThCl_5$.

В заключение остановимся на вопросе об испарении аммонийных двойных галогенидов. Приведенные выше факты показывают, что двойные хлориды типа $MM'Cl_n$ довольно труднолетучие, но устойчивые в паре соединения. Напротив, двойные хлориды на основе хлорида аммония, по мнению ряда авторов, легколетучи.

Так, Морозов и Топтыгин⁶⁸, исследуя систему $NH_4Cl-AlCl_3$ методом потока, предположили, что соединение NH_4AlCl_4 испаряется без разложения и нашли его температуру кипения равной 402° . В этой же системе, по данным⁶⁹, полученным статическим методом, состав 50 мол. % имеет максимальную температуру кипения.

Исследователи системы $NH_4Cl-FeCl_3$ ⁷⁰ установили, что соединение $FeCl_3 \cdot NH_4Cl$ не только обладает конгруэнтной точкой плавления, но также кипит без разложения, причем температура кипения расплава состава 50 мол. %, как и в системе $NH_4Cl-AlCl_3$, максимальна.

В работе⁷¹ утверждают, что $(NH_4)_2SnCl_6$ сублимируется при 412° , тогда как гексахлоростаннаты щелочных металлов разлагаются, не переходя в пар.

Следует отметить, что во всех перечисленных выше работах нет прямых доказательств существования паробразных двойных хлоридов типа $NH_4M'Cl_x$.

Вывод о том, что аммонийные двойные хлориды испаряются (или сублимируют) без разложения, обосновывают обычно тем, что конденсат, полученный при испарении, имеет тот же состав, что и исходное соединение. Однако, если двойное соединение образовано хлоридом аммония и достаточно легколетучим хлоридом — AlCl_3 , FeCl_3 , SnCl_4 и т. д., то состав конденсата и исходного соединения будет одинаков, если даже соединение полностью диссоциирует в паре, а затем вновь образуется при конденсации, как это имеет место при испарении NH_4Cl . Если же двойное соединение образовано хлоридом аммония и другим относительно более труднолетучим хлоридом, то подобное явление невозможно, и состав конденсата не будет соответствовать составу соединения, как например в системах $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{ZnCl}_2$ и $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CdCl}_2$ ⁷⁰. Такое поведение аммонийных солей качественно легко объяснить. Известно, что стабилизация таких форм связана с процессом образования иона NH_4^+ . При переходе в пар степень ионности связей в молекулах резко уменьшается, что в случае аммонийных соединений должно приводить к резкому разупрочнению их.

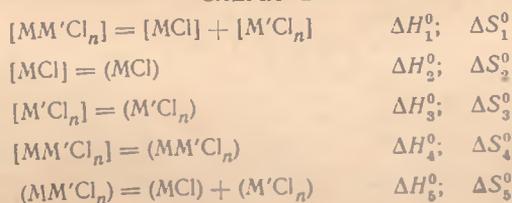
Таким образом, по вопросу об образовании парообразных аммонийных двойных хлоридов у различных авторов пока еще нет единого мнения.

III. ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ ПРИ ПЕРЕХОДЕ В ПАР

Для того чтобы судить об упрочнении или разупрочнении комплексных хлоридов при переходе в парообразное состояние, необходимо, очевидно, сравнивать устойчивость их по отношению к диссоциации на простые хлориды в конденсированном и парообразном состоянии.

Процессы диссоциации двойных хлоридов в этих агрегатных состояниях можно связать между собой следующей схемой:

СХЕМА 2



$$\Delta H_5^0 - \Delta H_1^0 = (\Delta H_2^0 + \Delta H_3^0) - \Delta H_4^0$$

$$\Delta S_5^0 - \Delta S_1^0 = (\Delta S_2^0 + \Delta S_3^0) - \Delta S_4^0$$

Согласно схеме 2, упрочнение при переходе соединений в пар определяется разностью термодинамических характеристик первого и последнего процессов и проявляется как результат конкуренции летучести двойного хлорида (ΔH_4^0) и продуктов диссоциации (ΔH_2^0 и ΔH_3^0).

Величины ΔS_2^0 , ΔS_3^0 и ΔS_4^0 мало изменяются для различных галогенидов, поэтому разность $(\Delta S_2^0 + \Delta S_3^0) - \Delta S_4^0$ можно принять постоянной и равной ~ 25 энтр. ед. При температуре 1000—1300°K такое изменение энтропии будет соответствовать изменению свободной энергии в 25÷30 ккал/моль, т. е.

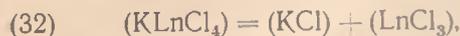
$$\Delta F_5^0 - \Delta F_1^0 = (\Delta H_5^0 - \Delta H_1^0) - (25 \div 30)T$$

Следовательно, упрочнение двойных соединений практически будет осуществляться, если величина $(\Delta H_5^0 - \Delta H_1^0) \geq 25 \div 30$ ккал/моль. Из соотноше-

ния $\Delta H_5^0 - \Delta H_1^0 = (\Delta H_2^0 + \Delta H_3^0) - \Delta H_4^0$ можно заключить, что величины ΔH_2 , ΔH_3 и ΔH_4 (т. е. характеристики летучести простых и двойного хлоридов) определяют упрочнение или разупрочнение двойного соединения при переходе в пар, а следовательно, и возможность его существования. Рассмотрим этот вопрос на конкретных примерах.

В первом примере рассмотрим парообразные двойные хлориды редкоземельных элементов и калия.

Для процесса диссоциации этих соединений:



где Ln = La, Ce, Pr, Nd и Er, в работах⁵⁰⁻⁵³ предлагаются очень близкие термодинамические характеристики

$$\Delta H_{1350}^0 = 60 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta S_{1350}^0 = 32,6 \text{ энтр. ед.}$$

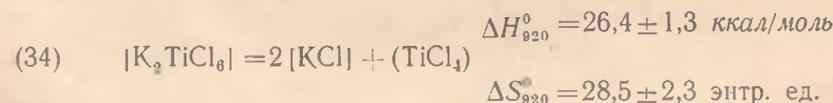
В тех же работах для процесса сублимации двойного хлорида предлагаются характеристики:



Таким образом, в рассматриваемом случае труднолетучи как двойные хлориды, так и продукты их диссоциации. Так, для LnCl_3 ($\Delta H_{\text{субл}}^0 = 75-65$ ккал/моль, $\Delta S_{\text{субл}}^0 = 45-42$ энтр. ед.)⁷² и для KCl ($\Delta H_{\text{субл}}^0 = 53,3$ ккал/моль, $\Delta S_{\text{субл}}^0 = 33,3$ энтр. ед.)¹⁴. Величина ΔH_4^0 по оценке, произведенной в работе⁷³, равна $\sim 4-6$ ккал, поэтому разность $(\Delta H_2^0 + \Delta H_3^0) - \Delta H_4^0$ будет в данном случае большой величиной, ~ 55 ккал/моль, что и обеспечивает упрочнение комплексного хлорида при переходе в пар.

Перейдем к рассмотрению второго, часто встречающегося случая, когда двойное соединение и один из продуктов диссоциации труднолетучи, а другой легколетуч.

Два разных по летучести хлорида KCl и TiCl_4 ($\Delta H_{\text{исп}} = 9,6$ ккал/моль) образуют соединение K_2TiCl_6 , которое, как известно⁵⁶, выше 300° разлагается по схеме:



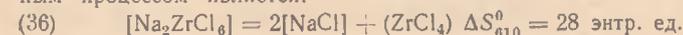
Этот процесс идет без заметного появления в конденсате хлорида калия*, что могло бы служить указанием на образование хотя бы в небольшой степени парообразного двойного соединения. Сопоставим эту реакцию с гипотетическим процессом появления в парах KTiCl_5 (по аналогии с NaZrF_5)⁵⁵:



Пусть экспериментально неощутимое равновесие в паре $(\text{KTiCl}_5) = (\text{KCl}) + (\text{TiCl}_4)$ характеризуется значением $\Delta S^0 = 28$ энтр. ед., подобно аналогичному процессу диссоциации KThCl_5 ⁶³.

$$\Delta H_{610}^0 = 27 \text{ ккал/моль}$$

* В аналогичной системе $\text{NaCl} - \text{ZrCl}_4$ авторы работы⁶⁰ отмечают небольшое количество NaCl в конденсате, но объясняют это уносом пыли. По их данным единственным процессом является:



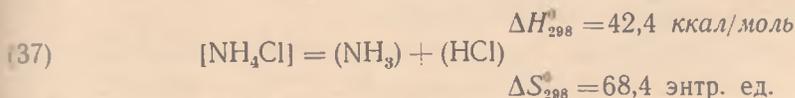
Составим схему 3:

СХЕМА 3

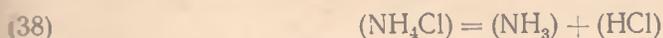
	ΔH , ккал/моль	ΔS , энтр. ед
(a) $[K_2TiCl_6] = 2[KCl] + (TiCl_4)$	$\Delta H_1^0 = 26,4$	$\Delta S_1^0 = 33,3$
(b) $[KCl] = (KCl)$	$\Delta H_2^0 = 50,2$	$\Delta S_2^0 = 32,6$
(c) $(KTiCl_5) = (KCl) + (TiCl_4)$	$\Delta H_3^0 = (\leq 32)$	$\Delta S_3^0 = (28)$
(d) $[K_2TiCl_6] = [KCl] + (KTiCl_5)$	$\Delta H_4^0 (\geq 45)$	$\Delta S_4^0 = (38)$

По экспериментальным данным давление пара $(TiCl_4)$ над $[K_2TiCl_6]$, равное 1 атм, достигается при $798^\circ K$. Положим, что условию практической нелетучести двойного соединения при этой температуре отвечает давление $KTiCl_5 \leq 10^{-4}$ атм. Исходя из этой величины и $\Delta S_4^0 = 38$ энтр. ед., для равновесия (d) находим $\Delta H_4^0 \geq 45$ ккал/моль, откуда для равновесия (c) получим $\Delta H_3^0 \leq 32$ ккал/моль. Если на основании этих величин рассчитать ΔF_T^0 стабилизации по схеме 2, то получим $\Delta F_T^0 = 28 - T \cdot 28 \cdot 10^{-3}$ ккал/моль откуда следует, что $KTiCl_5$ в паре имеет повышенную устойчивость лишь до $1000^\circ K$, когда летучесть его ничтожна, в то время как в этих условиях разложение $[K_2TiCl_6]$ с образованием $(TiCl_4)$ уже заканчивается.

Следующий случай, когда достаточно труднолетучее соединение при нагревании разлагается на два легколетучих, встречается сравнительно редко. Примером может служить равновесие:



Для процесса диссоциации хлористого аммония в паре



в работах ⁷⁴⁻⁷⁶ предлагается $\Delta H^0 = 9,4$ ккал/моль, $\Delta S^0 = 31$ энтр. ед. Комбинируя эти два равновесия, для процесса сублимации хлорида аммония получим $\Delta F^0 = 33000 - T \cdot 37$, откуда при $T = 620^\circ K$ давление насыщенного пара $NH_4Cl \approx 0,3$ мм, в то время как при этой температуре давление диссоциации его достигает 1 атм.

Рассмотренные примеры позволяют сделать следующие выводы.

1. Двойное соединение может присутствовать в паре в заметных количествах, если термодинамические характеристики его летучести близки к аналогичным величинам для продуктов диссоциации.

2. Чем меньше летучесть продуктов диссоциации (т. е. чем больше ΔF_2^0 и ΔF_3^0 в схеме 2), тем более устойчиво исходное соединение в парообразном состоянии (больше ΔF_5^0) и тем больше стабилизируется оно при переходе в пар (больше разность $\Delta F_5^0 - \Delta F_1^0$).

С другой стороны, если записать уравнение баланса, составленное по схеме 2 следующим образом: $\Delta F_5^0 + \Delta F_4^0 = \Delta F_1^0 + \Delta F_2^0 + \Delta F_3^0$, то увидим, что в каждом конкретном случае сумма $\Delta F_5^0 + \Delta F_4^0$, т. е. сумма характеристик устойчивости и летучести двойного соединения будет постоянной величиной. Это означает, что чем больше летучесть двойного соединения (меньше ΔF_4^0), тем больше устойчивость его в парообразном состоянии (больше ΔF_5^0).

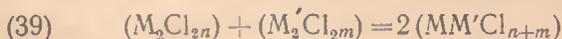
IV. СВЯЗЬ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И ДИМЕРИЗАЦИИ ПАРООБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

При рассмотрении паробразных комплексных соединений, образованных галогенидами щелочных металлов и элементов II, III и IV групп периодической системы, авторы^{7, 48-52} отмечают, что устойчивость их изменяется по ряду щелочных металлов симбатно устойчивости димерных хлоридов щелочных металлов. Такая же симбатность наблюдается в изменении устойчивости комплексных хлоридов и димерных молекул хлоридов — комплексообразователей.

Например, теплота диссоциации молекул⁵⁰ KMgCl_3 и KBeCl_3 — 58,0 и 48,0 ккал/моль, а димеров^{77, 78} Mg_2Cl_2 и Be_2Cl_2 — 39,2 и 23,0 ккал/моль соответственно. Таким образом, молекула комплексного хлорида как бы наследует свойства димерных молекул исходных хлоридов. Парообразные комплексные хлориды, как и паробразные димеры простых хлоридов, обычно образованы двумя молекулами, например, KMgCl_3 , NaAlCl_4 , MLnCl_4 , KThCl_5 и т. д., т. е. по форме это замещенные димеры, образованные не одинаковыми, а различными молекулами.

Комплексные хлориды, состоящие более чем из двух молекул простых хлоридов, встречаются намного реже; точно так же при испарении чистых хлоридов пар состоит, в основном, из мономерных и димерных молекул, а тримеры и более высокомолекулярные полимеры обычно обнаруживаются во много меньшем количестве.

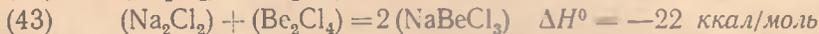
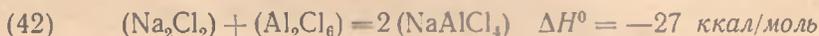
Образование молекул комплексных хлоридов можно представить как реакцию замещения:



Когда взаимодействующие димеры близки по свойствам, энтальпийный эффект реакции замещения близок к нулю, например^{16, 20}:

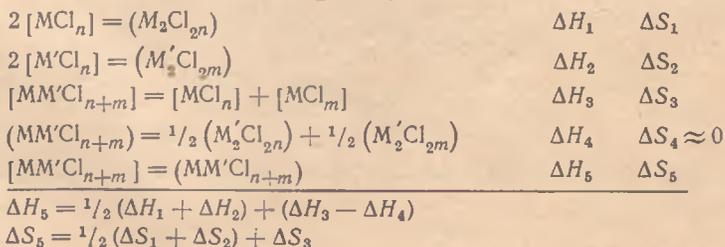


При переходе к двойным соединениям хлоридов щелочных металлов с хлоридами элементов II и III групп периодической системы различия в свойствах простых хлоридов возрастает, соответственно увеличивается и ΔH^0 реакции замещения. Например^{30, 43}:



Согласно рассмотренной выше схеме 1, двойной хлорид по устойчивости к диссоциации на простые хлориды либо приближается к наиболее прочному димеру, либо превосходит его в зависимости от величины теплового эффекта реакции замещения. В связи с этим содержание двойного хлорида в паре либо больше каждого из димеров, либо примерно такое же, как наиболее прочного из димеров. Для иллюстрации этого положения рассмотрим схему 4:

СХЕМА 4



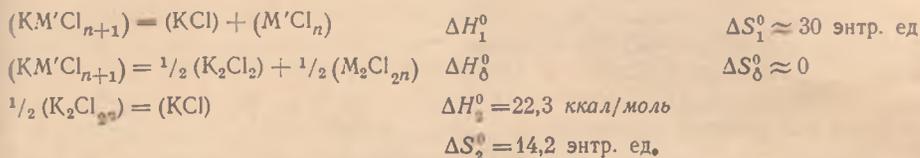
Поскольку обычно $\Delta H_4 > \Delta H_3$, то энтальпия сублимации комплексного хлорида (ΔH_5) меньше среднего арифметического из значений теплот сублимации димеров ($1/2\Delta H_1 + 1/2\Delta H_2$). В то же время изменение энтропии сублимации комплексного хлорида больше среднего арифметического из энтропий сублимации димеров на величину ΔS_3 , так как $\Delta S_4 \approx 0$ и энтропия реакции, идущей без изменения числа молей газа.

В связи с этим процесс сублимации комплексного хлорида может быть энергетически более выгоден, чем сублимация димеров, а потому содержание его в паре значительно даже в том случае, если димеризация одного из хлоридов экспериментально неощутима.

С этой точки зрения существование в паре комплексного хлорида может служить указанием на возможность димеризации образующих его простых хлоридов.

Если известны термодинамические характеристики процесса диссоциации комплексного хлорида (ΔH_1^0 и ΔS_1^0), например, $KM'Cl_{n+1}$, то энергию димеризации хлорида MCl_n можно рассчитать по способу, предложенному в работе ⁶. Составляется термодинамическая схема 5:

СХЕМА 5



$$1/2 (M_2Cl_{2n}) = (MCl_n) \quad \begin{aligned} 1/2 \Delta H_{\text{дим}}^0 &= \Delta H_1^0 - \Delta H_6^0 - \Delta H_2^0 \\ 1/2 \Delta S_{\text{дим}}^0 &= \Delta S_1^0 - \Delta S_2^0 \end{aligned}$$

На основании многочисленных сопоставлений в работе ⁶ для ΔH_6^0 предложены значения от 14 до 22 ккал/моль в зависимости от положения элемента в периодической системе. Рассчитанные в этой работе энергии димеризации хлоридов удовлетворительно согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Для неизученных процессов димеризации хлоридов щелочноземельных металлов оцениваются следующие значения энергий: 45,50 и 42 ккал/моль для $CaCl_2$, $SrCl_2$ и $BaCl_2$ соответственно. Хотя приведенные величины довольно велики, и это указывает на устойчивость димерных молекул в паре, они не противоречат известным указаниям на мономерность хлоридов кальция, стронция и бария в парах. Дело в том, что в интервале температур 1000—1500° давление пара хлоридов щелочноземельных металлов мало (1—20 мм рт. ст.) и, следовательно, невелика должна быть и степень ассоциации.

В общем виде выражение для степени ассоциации частиц в насыщенном паре имеет вид ⁶:

$$\alpha = \frac{1}{1 + 0,5 \exp\left(-\frac{\Delta S_{\text{суб}}^0 - \Delta S_{\text{дисс. дим}}^0}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{суб}}^0 - \Delta H_{\text{дисс. дим}}^0}{RT}\right)}$$

откуда следует, что величина α определяется разностью термодинамических характеристик сублимации (испарения) и диссоциации димера, а также температурой.

Сказанное означает, что степень ассоциации в паре определяется не только характеристиками прочности димерных молекул. Большим значениям ΔH^0 диссоциации димеров могут соответствовать незначительные по величине значения степени ассоциации в паре и наоборот. Примерами

могут служить FeCl_3 и KCl . Первое при температуре кипения практически полностью димеризовано в паре ($\alpha=1$), второй — при той же температуре характеризуется величиной $\alpha \approx 0,04$, хотя димер Fe_2Cl_6 менее прочен, чем K_2Cl_2 ($\Delta H_{\text{дисс. дим}}^0$ 31,6 и 44,5 ккал/моль соответственно) ^{14, 79}.

Из сказанного следует, что случаи, когда эксперимент не обнаруживает димерных (полимерных) молекул, не всегда могут быть показателем неустойчивости последних, а свидетельствуют лишь о недостаточной чувствительности метода. В этом отношении показателен следующий пример. Исследование парообразных хлоридов редкоземельных элементов методом электронографии ⁷⁷ показало, что они мономеры, а при масс-спектрометрическом анализе пара этих же хлоридов ⁸¹ обнаружены ионы типа Ln_2Cl_5^+ , т. е. осколки димерной молекулы.

Судя по термодинамическим характеристикам процесса диссоциации

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000}^0 &\approx 40 \text{ ккал/моль} \\ (\text{Ln}_2\text{Cl}_6) &= 2(\text{LnCl}_3) \\ \Delta S_{1000}^0 &\approx 30 \text{ энтр. ед.} \end{aligned}$$

димерные молекулы вполне устойчивы, но поскольку при 1000° К давление пара хлоридов РЗЭ очень мало ($\sim 10^{-3}$ мм), в паре содержится лишь 0,1—1% димерных молекул, и поэтому обнаружить их электронографически невозможно.

Как следует из приведенного выше материала, современное состояние вопроса о парообразных комплексных галогенидах в значительной степени находится на уровне накопления фактических данных. Попытки обобщений и рекомендаций сталкиваются с трудностями из-за отсутствия сведений о структурах и характере связей в этих соединениях, не говоря уже о недостаточной термодинамической изученности и полном отсутствии данных по кинетике образования и распада комплексных парообразных форм. Однако фактический материал и то немногое, что сделано в направлении его обработки, уже сейчас представляет существенный практический и теоретический интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. L. Margrave, *Science*, **135**, 345 (1962).
2. I. L. Margrave, *Chem. Engin.*, **68**, № 21, 168 (1961).
3. A. W. Searcy, *Progress in Inorganic Chemistry*, vol. 3, 49 (1962).
4. В. А. Киреев, *Усп. химии*, **38**, 707 (1964).
5. O. Glemser, *Angew. Chem.*, **73**, 785 (1961).
6. Г. И. Новиков, *Сб. Проблемы современной химии координационных соединений*, Изд. ЛГУ, 1966, вып. 1, стр. 28—78.
7. J. Drowart, P. Goldfinger, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **13**, 459 (1962).
8. К. Н. Семенов, Т. Н. Наумова, Л. Н. Горохов, А. В. Новоселова, *ДАН*, **154**, 648 (1964).
9. В. Н. Фадеев, *Автореф. кандид. диссерт.*, МИТХТ им. Ломоносова, М., 1964.
10. A. Massey, D. Urch, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 284.
11. П. А. Акишин, Л. Н. Горохов, Л. Н. Сидоров, *ЖФХ*, **33**, 2822 (1959).
12. R. C. Miller, P. Kusch, *J. Chem. Phys.*, **25**, 860 (1956).
13. R. C. Miller, P. Kusch, *Там же*, **27**, 981 (1957).
14. L. Brewer, E. Brackett, *Chem. Revs.*, **61**, 425 (1961).
15. R. Porter, R. Schoonmaker, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1070 (1958).
16. *Molten Salt Chemistry*, Ed. M. Blander (*Metal Halide Vapors*, S. Bauer, B. Porter), N. Y.—London—Sydney, 1964.
17. A. Milne, D. Cubicciotti, *J. Chem. Phys.*, **28**, 846 (1958).
18. А. В. Тарасов, А. Б. Поспелов, Г. И. Новиков, *Вестн. Лен. унив.*, **1965**, № 22, 101.
19. А. В. Тарасов, Г. И. Новиков, А. Б. Поспелов, *Там же*, **1966**, № 10, 97.
20. А. Л. Кузьменко, Г. И. Новиков, *Там же*, № 22, 102 (1964).
21. T. A. Milne, H. M. Klein, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1628 (1960).
22. K. Sense, R. Stone, *J. Phys. Chem.*, **62**, 453 (1958).

10. J Berkowitz, W. A. Chyrka, Ann. N. Y., Acad. Sci., **79**, 1073 (1960).
11. Н. Н. Шейко, В. Г. Фешенко, Укр. хим. журн., **28**, 478 (1962).
12. J. Barton, H. Bloom, Trans. Faraday Soc., **55**, 1792 (1959).
13. E. Schries, H. Clark, J. Phys. Chem., **67**, 1259 (1963).
14. С. А. Фрид, О. Г. Полячёнок, Г. И. Новиков, Ж. неорг. химии, **9**, 1017 (1964).
15. V. Rao, P. Kusch, J. Chem. Phys., **34**, 838 (1961).
16. Н. J. Moss, Dissertation Abstr., **21**, 3283 (1961).
17. Г. И. Новиков, А. Л. Кузьменко, Вестн. Ленингр. ун-та, **1964**, № 16, 143.
18. Г. И. Новиков, А. Л. Кузьменко, Там же, **1964**, № 16, 165.
19. В. П. Машовец, М. С. Белецкий, Ю. Г. Самсонов, К. В. Свобода, ДАН, **113**, 1290 (1957).
20. E. H. Howard, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2041 (1954).
21. Л. М. Ветюков, М. Л. Блюштейн, В. П. Поддымов, Изв. высш. уч. зав., Цвет. мет., **1959**, № 6, 126.
22. H. Ginsberg, A. Böhme, Ztschr. Elektrochem., **61**, 315 (1957).
23. R. Porter, E. Zeller, J. Chem. Phys., **33**, 858 (1960).
24. И. Н. Нарышкин, ЖФХ, **13**, 690 (1939).
25. В. Плотников, И. Фортунатов, В. Галленкер, ЖПХ, **6**, 1025 (1933).
26. И. С. Морозов, Л. Цегледи, Ж. неорг. химии, **6**, 2766 (1961).
27. И. С. Морозов, А. Т. Симонич, Там же, **2**, 1907 (1957).
28. H. Grothe, Ztschr. Elektrochem., **54**, 216 (1950).
29. E. W. Dewing, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2639 (1955).
30. Н. В. Галицкий, Автореф. кандид. диссерт., хим. фак. ЛГУ, Л., 1964.
31. R. Ronald, N. W. Gregori, J. Phys. Chem., **68**, 3089 (1964).
32. С. М. Cook, W. E. Dann, J. Phys. Chem., **65**, 1505 (1961).
33. M. Rolin, J. Honriez, Bull. Soc. Chim. France, **1964**, 891.
34. Г. А. Семенов, Ф. Г. Гаврюченков, Ж. неорг. химии, **9**, 224 (1964).
35. Ф. Г. Гаврюченков, Г. И. Новиков, Там же, **11**, 1515 (1966).
36. Ф. Г. Гаврюченков, Г. И. Новиков, Вестн. Ленингр. ун-та, **1966**, № 4, 106.
37. Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков, Ж. неорг. химии, **10**, 1668 (1965).
38. Г. И. Новиков, В. Д. Толмачева, Там же, **10**, 2712 (1965).
39. Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков, Там же, **10**, 2706 (1965).
40. Г. И. Новиков, А. К. Баев, Там же, **9**, 1672 (1964).
41. Г. И. Новиков, О. Г. Полячёнок, Там же, **6**, 1951 (1961).
42. E. L. Mullerties, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6563 (1957).
43. S. Flengas, M. Ingraham, Canad. J. Chem., **38**, 813 (1960).
44. R. L. Lister, S. N. Flengas, J. Elektrochem. Soc., **111**, 343 (1964).
45. И. С. Морозов, Б. Г. Коршунов, Ж. неорг. химии, **1**, 145 (1956).
46. L. Howell, R. Sommer, H. Kelloog, J. Metals., JAIME Trans., **209**, 193 (1957).
47. В. Korschunov, N. Gregogy, Inorg. Chem., **3**, 451 (1964).
48. И. С. Морозов, Сун Инь Чжу, Ж. неорг. химии, **4**, 678 (1958).
49. И. Звара, Л. Тарасов, Там же, **7**, 2665 (1962).
50. Су Мьян-цзен, Г. И. Вовиков, Ж. неорг. химии, **11**, 498 (1966).
51. Л. Н. Сидоров, Автореф. кандид. диссерт., хим. фак. МГУ, М., 1964.
52. Л. Н. Сидоров, П. А. Акишин, В. И. Белоусов, В. Б. Щольц, ЖФХ, **38**, 146 (1964).
53. K. Sense, C. Alexander, R. Bouman, R. Filbert, J. Phys. Chem., **61**, 337 (1957).
54. K. Sense, R. Stone, Там же, **62**, 1411 (1958).
55. И. С. Морозов, Д. Я. Топтыгин, Ж. неорг. химии, **3**, 1637 (1958).
56. Лю Ю Соб, Там же, **5**, 2804 (1960).
57. K. Hochmeister, Ztschr. anorg. allg. Chem., **109**, 145 (1919).
58. Ли Чи-фа, Автореф. кандид. диссерт., ИОНХ, М., 1963.
59. О. Г. Полячёнок, Г. И. Новиков, Ж. неорг. химии, **8**, 1526 (1963).
60. А. К. Баев, Автореф. кандид. диссерт., хим. фак. ЛГУ, 1963.
61. A. Smith, R. H. Lombard, J. Am. Chem. Soc., **37**, 38 (1915).
62. A. Smith, R. H. Lombard, Там же, **37**, 2055 (1915).
63. W. H. Rodebusch, J. C. Michalek, Proc. Natl. Acad. Sci., **14**, 131 (1928).
64. J. Berkowitz, J. R. Marquart, J. Chem. Phys., **37**, 1853 (1962).
65. Л. Н. Рябчиков, Г. Ф. Тихинский, Физика металлов и металловедение, **4**, 635 (1960).
66. H. Schafer, J. Hopes, Ztschr. Anorg. Chem., **288**, 62 (1956).
67. П. А. Акишин, В. А. Наумов, В. М. Татевский, Вестн. МГУ, **1959**, № 1, 229.
68. Ф. Г. Гаврюченков. Автореф. кандид. дисс., хим. фак. ЛГУ, Л., 1966.