

Г. И. Новиков

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ПАРЕ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В силу малой изученности парообразного состояния укоренилось представление о паре как о среде, бедной соединениями. Считается, что, переходя в пар при высоких температурах, сложные формы разрушаются и упрощаются.

Однако исследования, главным образом последних лет, показали, что и при высоких температурах многие соединения оказываются достаточно стабильными в паре. Помимо наиболее изученных и простых парообразных соединений— бинарных (окислов, галогенидов, сульфидов, карбидов и т. д.) установлены многочисленные формы сравнительно более сложных: полимерных, смешанных (типа оксигалогенидов), комплексных. Примерами могут служить многочисленные димерные хлориды, фториды и др., тримерные соединения (например, Li_3F_3 , W_3O_9 [1] и др.), пентамерные (например, Mo_5O_{15} [1]), гексамерные (например, Cu_6Cl_6 [2]) и т. д. Уже привычными кажутся легколетучие смешанные соединения, многие из которых полимеризованы в паре (например, $\text{V}_3\text{O}_3\text{F}_3$ [3]). Несколько менее привычен переход в пар при температурах порядка 1000° и выше гидратов труднолетучих окислов (формально называемых кислотами и основаниями (см., например, [4, 5]), солей кислородных кислот (см., например, [6, 7]), комплексных соединений, таких, как двойные хлориды (например, KLnCl_4 [8]), фториды (например, NaZrF_5 [9]) и т. д.

Такое обилие устойчивых при высоких температурах парообразных соединений сложного состава наводит на мысль, что при переходе соединений в пар в ряде случаев может иметь место их стабилизация.

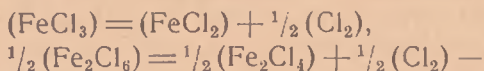
Так, например, равновесие диссоциации в гетерогенной системе



характеризуется величинами [10]:

$$\Delta H^0 = 13,3 \text{ ккал/моль}, \Delta S^0 = 20,1 \text{ э. е.},$$

то же равновесие, но в паровой фазе



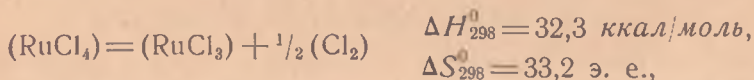
величинами [10, 11]:

$$\Delta H^0 = 25,0 \text{ ккал/моль}, \Delta S^0 = 19,6 \text{ э. е.},$$

$$\Delta H^0 = 24,8 \text{ ккал/моль}, \Delta S^0 = 21,5 \text{ э. е.}$$

Сравнивая значения $\frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$, равные 660°K в первом и 1270, 1150°K во втором и третьем случаях, видим, что при равных температурах глубина диссоциации кристаллической формы больше, чем парообразной.

В некоторых случаях такая стабилизация приводит к тому, что соединение, устойчиво существующее в паре, при конденсации распадается. Так, по данным работы [12], парообразный RuCl_4 вполне устойчив при повышенных температурах:



тогда как твердый RuCl_4 существует лишь ниже -30°C в «замороженном» состоянии, а выше — необратимо распадается на трихлорид и хлор.

Известны случаи, когда соединение в конденсированном состоянии выше некоторой температуры полностью диссоциирует, а при более высоких температурах вновь образуется, но уже в паровой фазе. В качестве примера можно привести термическую диссоциацию вольфрамовой кислоты [13], которая в гетерогенной системе полностью заканчивается уже к 800°C :



Однако при температурах значительно выше 1000°C , когда H_2WO_4 и WO_3 могут быть парообразными, прочность молекулы $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ почти в три раза возрастает по сравнению с твердой H_2WO_4 , как это видно из характеристики равновесия [14]:

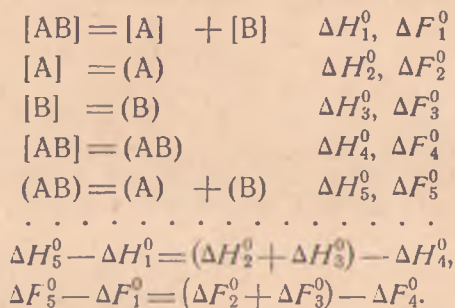


Такое соотношение могло стать возможным лишь потому, что гидратная форма H_2WO_4 оказалась более легколетучей, чем окисная WO_3 . Таким образом, вопрос о стабилизации веществ при переходе в парообразное состояние прямо связан с летучестью партнеров реакции.

Поставив вопрос о стабилизации веществ при переходе в пар, необходимо уточнить это понятие. Тот факт, что прочность связей в парообразных молекулах обычно меньше прочности

связей в кристаллах, является общеизвестным. Однако это не противоречит тезису о стабилизации веществ при переходе в пар, если под стабилизацией понимать увеличение эндотермичности процессов ступенчатой (или полной) диссоциации или диспропорционирования парообразных веществ на парообразные же продукты по сравнению с диссоциацией или диспропорционированием тех же веществ в кристаллических фазах, т. е. такого рода конкуренцию следующих равновесий:

Схема I



Как видно, приведенные соотношения ничего общего не имеют с простой разностью термодинамических характеристик образования твердого и парообразного АВ из простых тел или из атомов. По сравнению с последними эти соотношения включают в себя характеристики сублимации или атомизации продуктов распада, и потому в них в большей степени проявляется нивелировка, скомпенсированность характеристик летучести исходных и конечных продуктов реакции.

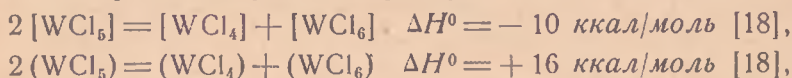
Следует отметить, что в той же приведенной выше схеме даны два уравнения баланса, записанные через энтальпию и свободную энергию. Это связано с тем, что в качестве количественной меры стабилизации (или дестабилизации) мы будем использовать обе эти характеристики. Конечно, определяющим фактором, характеризующим прочность связей, будет энергия ΔH^0 . С другой стороны, переход соединений и продуктов их распада из конденсированного состояния в пар обычно сопровождается увеличением числа газовых молекул. В этом случае в уравнении свободной энергии росту эндотермичности члена ΔH^0 будет соответствовать возрастание энтропии в слагаемом $T\Delta S^0$. Это означает, что свободноэнергетический эффект стабилизации соединений при переходе их из конденсированного состояния в пар будет складываться из стабилизирующего фактора ΔH^0 и дестабилизирующего фактора ΔS^0 , а температурная граница такой стабилизации будет определяться соотношением $\Delta H^0/\Delta S^0$.

В настоящее время появилось много данных, в том числе и термодинамических, характеризующих свойства веществ в парообразном состоянии и во многих случаях позволяющих судить о

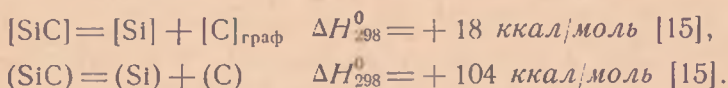
множественности форм парообразных соединений (см., например, [1, 15, 16, 17] и др.). Безусловно интересными являются и строение молекул парообразных веществ, и характер химических связей в них, и кинетика, и термодинамика, и т. д. Понимая, однако, невозможность такого широкого охвата проблемы стабилизации или дестабилизации веществ при переходе в пар в настоящее время, в данной работе мы рассматриваем лишь термодинамические особенности этого явления. Решение этой задачи осуществляется с позиций взаимосвязи процессов сублимации (испарения), полимеризации, комплексообразования, а также диссоциации и диспропорционирования по ступеням окисления и замещения. В плане такой постановки задачи ниже будут рассмотрены следующие вопросы: условия стабилизации соединений (и прежде всего комплексных галогенидов металлов) при переходе в пар, связь комплексообразования в паровой фазе с диссоциацией и диспропорционированием комплексных соединений по ступеням окисления, а также с димеризацией простых парообразных форм.

Общая характеристика условий стабилизации соединений при переходе в пар

Рассмотрим подробнее вопрос о стабилизации соединений при переходе в парообразное состояние, понимая под стабилизацией увеличение эндотермичности процесса распада соединения в парах по сравнению с эндоэффектом такого же процесса, но в конденсированных фазах, например:



или



В последнем примере такое, почти шестикратное, увеличение ΔH^0 диссоциации при переходе в пар объясняется тем, что как SiC, так и продукты его распада — Si и C — являются труднолетучими веществами:

	ΔH_{298}^0 , ккал/моль
$[\text{Si}] = (\text{Si})$	112
$[\text{C}] = (\text{C})$	171,7
$[\text{SiC}] = (\text{SiC})$	197

Следовательно, особенность изменения значений энергии сублимации в плеяде Si—SiC—C явилась причиной стабилизации SiC в паровой фазе при высоких, порядка нескольких тысяч градусов, температурах.

Второй стороной рассматриваемого вопроса является вопрос об энтропии, поскольку температурный регулятор глубины протекания любого процесса — изменение энтропии — тесно связан с числом газообразных молекул: каждой грамм-молекуле вещества в парообразном состоянии соответствует, как известно, примерно 30 э. е.

В рассматриваемом случае имеем:

$$[\text{SiC}] = [\text{Si}] + [\text{C}] \quad \Delta S^0 = 1,9 \text{ э. е.},$$

$$(\text{SiC}) = (\text{Si}) + (\text{C}) \quad \Delta S^0 = 30 \text{ э. е.}$$

Наблюдаемое 15-кратное увеличение ΔS^0 при переходе от кристаллических форм к парообразным приводит к тому, что 6-кратный выигрыш в энтальпии в значительной степени компенсируется. Так, значения свободной энергии ΔF^0 равны для этих процессов соответственно: 14 и 43 ккал/моль при 2000° К, или 12 и 13 ккал/моль при 3000° К.

Таким образом, в рассматриваемом случае резкому возрастанию эндоэффекта диссоциации парообразного SiC противостоит аналогичное возрастание энтропии.

Летучесть соединений и продуктов их распада является определяющим фактором в конкуренции значений энергии диссоциации твердой и парообразной форм ΔH^0 или, более строго, ΔF^0 , как это видно из схемы I. Из той же схемы следует, что в этой конкуренции противостоят друг другу значения энергии сублимации сложной формы (ΔH_4^0) и продуктов ее распада ($\Delta H_2^0 + \Delta H_3^0$). Разность их дает численное значение величины ($\Delta H_5^0 - \Delta H_1^0$), характеризующей различие эндоэффектов процессов диссоциации АВ в паре и кристаллических фазах:

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

1-й случай. Все три вещества труднолетучи, т. е. значения ΔH_2^0 , ΔH_3^0 и ΔH_4^0 достаточно большие, и по величине ΔH_4^0 занимает место где-то вблизи ΔH_2^0 или ΔH_3^0 . Тогда правая часть выражения (*) также будет большой величиной, что соответствует условию упрочнения парообразной формы:

$$\Delta H_5^0 > \Delta H_1^0.$$

Примером может служить только что рассмотренный случай диссоциации SiC.

2-й случай. Один из продуктов диссоциации (например, В) легколетуч. Условие этого:

$$\Delta H_5^0 - \Delta H_1^0 \approx \Delta H_2^0 - \Delta H_4^0.$$

Например [19]:

$$\{\text{EuCl}_3\} = \{\text{EuCl}_2\} + 1/2 (\text{Cl}_2) \quad \Delta H_{1200}^0 = 11,6 \text{ ккал/моль},$$

$$(\text{EuCl}_3) = (\text{EuCl}_2) + 1/2 (\text{Cl}_2) \quad \Delta H_{1200}^0 = 18,7 \text{ ккал/моль}.$$

Такое соотношение ΔH^0 определяется характеристиками процессов испарения [19]:

$$\{\text{EuCl}_3\} = (\text{EuCl}_3) \quad \Delta H_{1200}^0 = 59,5 \text{ ккал/моль},$$

$$\{\text{EuCl}_2\} = (\text{EuCl}_2) \quad \Delta H_{1200}^0 = 66,6 \text{ ккал/моль},$$

т. е. $\Delta H_5^0 > \Delta H_4^0$. Отсюда и $\Delta H_5^0 > \Delta H_1^0$, т. е. имеет место стабилизация при переходе в пар.

3-й случай. Исходное вещество АВ труднолетуче, а продукты диссоциации (А) и (В) легколетучи. Согласно приведенной выше схеме I, в этом случае

$$\Delta H_4^0 > (\Delta H_2^0 + \Delta H_3^0),$$

и, следовательно,

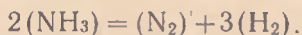
$$\Delta H_1^0 > \Delta H_5^0.$$

Это означает, что при достаточно большой разнице в летучести АВ и продуктов распада соединение должно стать неустойчивым в парообразном состоянии. Именно поэтому для такого случая трудно подобрать очевидные примеры. Одним из возможных примеров мог бы служить процесс диссоциации NH_4Cl :

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{NH}_3] + [\text{HCl}] \quad \Delta H_1^0 = 31,2 \text{ ккал/моль}.$$

Такая запись, однако, формальна, поскольку NH_3 и HCl — легколетучие вещества ($\Delta H_{\text{субл}}^0$ равна 6,9 и 4,3 ккал/моль соответственно) и в обычных условиях газообразны, а NH_4Cl по летучести, по-видимому, близок к KCl . Учитывая сказанное для гипотетического процесса $(\text{NH}_4\text{Cl}) = (\text{NH}_3) + (\text{HCl})$, можно ожидать отрицательную величину ΔH_5^0 и положительную величину ΔS_5^0 , что является указанием на неустойчивость NH_4Cl в паре.

4-й случай. Как соединение, так и продукты распада легколетучи, например:

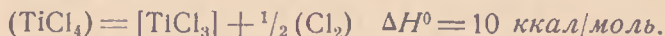


Поскольку ΔH^0 сублимации всех партнеров этого равновесия мала, изменение агрегатного состояния их заметного влияния на устойчивость соединения не оказывает. Этому случаю, согласно схеме I, соответствует условие

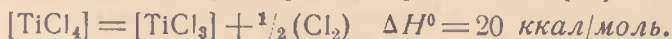
$$\Delta H_5^0 \approx \Delta H_1^0.$$

5-й случай. Соединение и один из продуктов диссоциации легколетучи, другой продукт диссоциации труднолетуч.

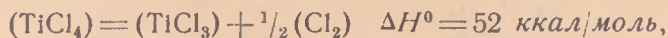
Примером может служить равновесие [20]



В силу легколетучести TiCl_4 и Cl_2 значение ΔH^0 этого процесса близко к характеристике равновесия [20]:



Сравнивая оба эти равновесия с диссоциацией в паре [20]:



видим, что TiCl_4 при переходе в пар становится заметно стабильнее.

6-й с л у ч а й. Соединение легколетуче, а оба продукта распа-
да труднолетучи.

Этот случай не характерен, и мы рассматривать его не будем.

Все приведенные выше случаи разобраны лишь с точки зрения изменения энтальпии процессов, тогда как известно, что действительной мерой глубины протекания реакций является свободная энергия, т. е. наряду с ΔH^0 необходимо учитывать изменение энтропии ΔS^0 .

Согласно схеме I, энтропийный баланс можно выразить уравнением

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

Поскольку величина ΔS^0 меньше зависит от природы веществ, чем ΔH^0 и каждый моль пара вносит в этот баланс около 30 э. е., в рассматриваемой схеме можно принять, что $\Delta S_1^0 \approx 0$, а $S_5^0 \approx 30$ э. е. Отсюда

$$\Delta S_2^0 + \Delta S_3^0 - \Delta S_4^0 \approx \text{const.}$$

Следовательно, при переходе от одних соединений к другим значения ΔH^0 процессов

$$\begin{aligned} [\text{AB}] &= [\text{A}] + [\text{B}], \\ (\text{AB}) &= (\text{A}) + (\text{B}) \end{aligned}$$

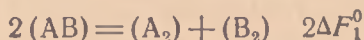
могут изменяться в широких пределах, тогда как значения ΔS^0 остаются приблизительно постоянными. Это обстоятельство и является центральным при рассмотрении вопроса о стабилизации паробразных форм с точки зрения изменения свободной энергии.

Перейдем к рассмотрению другого, не менее важного вопроса о конкуренции прочности гомо- и гетеросоединений. При этом под гомосоединениями будем понимать не только молекулы типа K_2 , Cl_2 , но и полимеры сложных форм, например K_2Cl_2 . Соответственно формы KCl и AlCl_3 будем называть гетеросоединениями.

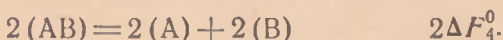
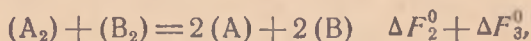
Можно предположить, что начальной ступенью разнообразия форм соединений в паровой фазе являются продукты процессов ассоциации атомов в молекулы гомоформ, а также процессов взаимного обмена между гомосоединениями с образованием более сложных гетероформ. С этой точки зрения важным является то, что атомы различных элементов Периодической системы обладают способностью образовывать химические соединения различной термической устойчивости — гетеросоединения. Нам представляется, что во многих случаях образование таких соеди-

нений может быть коррелятивно связано с тенденцией атомов также и к образованию гомосоединений (димеров, полимеров), которые известны для большинства химически активных элементов Системы, а для остальных предполагаются (см., например, [21]).

Таким образом, все парообразные гетеросоединения можно рассматривать как продукты взаимного обмена (замещения) молекул гомосоединений



или как результат конкуренции следующих равновесий:



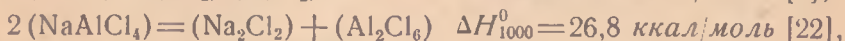
Откуда

$$\Delta F_1^0 = \Delta F_4^0 - \frac{\Delta F_2^0 + \Delta F_3^0}{2}. \quad (1)$$

Следовательно, величину ΔF_1^0 можно рассматривать как меру конкуренции прочности гомо- и гетеросоединений в парообразном состоянии. Эта величина, как правило, положительная, поскольку гетеросоединения обычно прочнее, чем гомосоединения, т. е.

$$\Delta F_4^0 > \frac{\Delta F_2^0 + \Delta F_3^0}{2}. \quad (2)$$

Чем больше различаются между собой правая и левая части этого неравенства, тем более не похоже гетеросоединение на исходные гомосоединения, тем, стало быть, меньше будет коррелятивная взаимосвязь гетеро- и гомосоединений. С другой стороны, чем ближе между собой по свойствам оба гомосоединения, тем меньше выигрыш в энергии при образовании гетеросоединения. Учитывая сказанное, вернемся снова к только что приведенной схеме, которая, по нашему мнению, достаточно обща и применима к различным конкретным случаям. Рассмотрим примеры:



которые, по-видимому, следует отнести к двум крайним случаям.

Первый процесс из расчета на 1 моль Cl_2 характеризуется большим эндоэффектом (122 ккал/моль); следовательно, гетеросоединение намного прочнее гомосоединений. При таком различии в прочности гетеро- и гомосоединений можно ожидать, что и различие в корреляции их свойств будет очень большим. В первом примере соотношение (2) имеет вид

$$\Delta F_4^0 > \frac{\Delta F_2^0 + \Delta F_3^0}{2}. \quad (3)$$

Второй процесс имеет эндоэффект в 5 раз меньший, чем первый, поэтому разница в прочности гетеро- и гомосоединений во втором процессе относительно невелика. Следовательно, между последними можно усмотреть определенную близость свойств, т. е. в коррелятивном плане молекулу NaAlCl_4 следует рассматривать в качестве продукта взаимного обмена частями молекул между Na_2Cl_2 и Al_2Cl_6 . В этом случае можно ожидать, что, например, при замещении алюминия на галлий, индий или таллий свойства образующихся двойных соединений будут изменяться симбатно свойствам димерных хлоридов этих элементов. Или, замещая натрий в молекуле NaAlCl_4 на калий, рубидий или цезий, можно ожидать в изменении свойств образующихся двойных соединений симбатности с изменениями свойств димерных молекул K_2Cl_2 , Rb_2Cl_2 и Cs_2Cl_2 .

Исходя из сказанного, можно заключить, что чем ближе между собой по природе димеры простых форм, тем более строгим будет приближение свойств образуемого ими гетеросоединения к усредненному свойству димеров, т. е. в пределе должно стать справедливым соотношение

$$\Delta F_4^0 = \frac{\Delta F_2^0 + \Delta F_3^0}{2}.$$

В качестве примеров, иллюстрирующих это положение, можно привести следующие:

	ΔH^0 , ккал/моль
$2(\text{CsNaCl}_2) = (\text{Cs}_2\text{Cl}_2) + (\text{Na}_2\text{Cl}_2) \dots$	10 [23]
$2(\text{GeSi}) = (\text{Ge}_2) + (\text{Si}_2) \dots$	3 [24]
$2(\text{KNaCl}_2) = (\text{K}_2\text{Cl}_2) + (\text{Na}_2\text{Cl}_2) \dots$	0 [15]

Необходимо, однако, отметить, что такой подход к рассматриваемому вопросу возможен лишь при условии, что димеризация парообразных соединений является не случайностью, а закономерностью, не свойством отдельных соединений, а общим явлением. Различие между парообразными веществами, с этой точки зрения, лишь в величинах энергии димеризации, значения которой могут варьировать в широких пределах, как это видно из следующих примеров:

	ΔH^0 , ккал/моль
$(\text{Si}_2\text{C}_2) = 2(\text{SiC}) \dots$	183 [1]
$(\text{MoO}_3)_2 = 2(\text{MoO}_3) \dots$	110 [1]
$(\text{Li}_2\text{F}_2) = 2(\text{LiF}) \dots$	60,7 [1]
$(\text{Al}_2\text{Cl}_6) = 2(\text{AlCl}_3) \dots$	28 [1]
$(\text{H}_2\text{Cl}_2) = 2(\text{HCl}) \dots$	2,1 [25]

В зависимости же от величины энергии и энтропии димеризации, а также от соотношения значений энергии и энтропии димеризации и сублимации димерные формы будут либо основным компонентом пара (например, Al_2Cl_6), либо концентрация их

будет ничтожно малой, труднодоступной для измерения существующим набором методов.

Весь приведенный выше материал, как нам кажется, представляет определенный интерес прежде всего для систематизации экспериментального материала, нахождения способов расчета характеристик еще не изученных равновесий и, таким образом, может оказаться полезным для формулировки некоторых практических и теоретических выводов. Имея это в виду, перейдем к более частному вопросу стабилизации двойных галогенидов при переходе в пар.

Условия стабилизации двойных (комплексных) галогенидов при переходе в пар

Рассмотрим вопрос о соотношении летучести соединений и устойчивости их в парообразном состоянии применительно к двойным галогенидам.

Сравнение устойчивости двойных хлоридов в парообразном и кристаллическом состояниях можно произвести, сопоставляя данные табл. 1 и 2.

Таблица 1

Равновесия	ΔH_T° , ккал/моль	ΔS_T° , э. е.	Литератур- ный источник
$(\text{NaLiF}_2) = (\text{NaF}) + (\text{LiF})$	62	—	[15]
$(\text{KNaF}_2) = (\text{NaF}) + (\text{KF})$	56	—	[15]
$(\text{RbKF}_2) = (\text{RbF}) + (\text{KF})$	50	—	[15]
$(\text{CsRbF}_2) = (\text{CsF}) + (\text{RbF})$	45	—	[15]
$(\text{NaBeF}_3) = (\text{NaF}) + (\text{BeF}_2)$	52 ± 5	21 ± 3	[26, 27]
$(\text{LiAlF}_4) = (\text{LiF}) + (\text{AlF}_3)$	73	37	[28]
$(\text{NaZrF}_5) = (\text{NaF}) + (\text{ZrF}_4)$	61,4 (67)	(29)	[25, 29, 30]
$(\text{RbKCl}_2) = (\text{RbCl}) + (\text{KCl})$	$43,1 \pm 3$	28,2	[31]
$(\text{CsKCl}_2) = (\text{CsCl}) + (\text{KCl})$	45,7	28,2	[23, 32]
$(\text{CsNaCl}_2) = (\text{CsCl}) + (\text{NaCl})$	49,5	29,0	[23, 32]
$(\text{NaBeCl}_3) = (\text{NaCl}) + (\text{BeCl}_2)$	54 ± 5	23 ± 2	[26, 27]
$(\text{KBeCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{BeCl}_2)$	48 ± 5	24 ± 2	[26, 27]
$(\text{KMgCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{MgCl}_2)$	58	31	[33, 26]
$(\text{KCaCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{CaCl}_2)$	63 ± 3	30 ± 2	[26, 34]
$(\text{KSrCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{SrCl}_2)$	67 ± 17	32 ± 13	[26, 34]
$(\text{KFeCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{FeCl}_2)$	34,7	—	[35]
$(\text{CsFeCl}_3) = (\text{CsCl}) + (\text{FeCl}_2)$	24,7	—	[35]
$(\text{NaAlCl}_4) = (\text{NaCl}) + (\text{AlCl}_3)$	50	—	[36]
$(\text{NaLaCl}_4) = (\text{NaCl}) + (\text{LaCl}_3)$	$69,8 \pm 2,5$	$32,8 \pm 1,8$	[37]
$(\text{NaErCl}_4) = (\text{NaCl}) + (\text{ErCl}_3)$	63 ± 8	32 ± 5	[38]
$(\text{KLaCl}_4) = (\text{KCl}) + (\text{LaCl}_3)$	$61,4 \pm 12$	$32,6 \pm 9$	[17, 39]
$(\text{KCeCl}_4) = (\text{KCl}) + (\text{CeCl}_3)$	$61,0 \pm 4$	$32,6 \pm 3$	[17, 39]
$(\text{KPrCl}_4) = (\text{KCl}) + (\text{PrCl}_3)$	$59,3 \pm 4$	$32,6 \pm 3$	[17, 39]
$(\text{KNdCl}_4) = (\text{KCl}) + (\text{NdCl}_3)$	$59,3 \pm 4$	$32,6 \pm 3$	[17, 39]
$(\text{KErCl}_4) = (\text{KCl}) + (\text{ErCl}_3)$	$59,5 \pm 3$	$32,6 \pm 2$	[40, 39]
$(\text{KThCl}_5) = (\text{KCl}) + (\text{ThCl}_4)$	49 ± 3	28 ± 3	[41]

Из приведенных в табл. 2 примеров, так или иначе относящихся к первым четырем группам Системы, видно, что энергия разложения комплексных хлоридов интересующей нас формы в кристаллическом состоянии составляет величину в среднем 4—6 ккал/моль.

Таблица 2

Равновесия	ΔH^0 , ккал/моль	ΔS^0 , э. е.	Источник
$[M'M''Cl_2] = [M'Cl] + [M''Cl]$	0	0	Наша оценка
$[KMgCl_3] = [KCl] + [MgCl_2]$	3,0	< 4	[42]
$[KCaCl_3] = [KCl] + [CaCl_2]$	3	< 3	Оценка по [42]
$[KCuCl_3] = [KCl] + [CuCl_2]$	4,6	—	[42]
$[LiAlCl_4] = [LiCl] + [AlCl_3]$	2,92	< 7	[42]
$[NaAlCl_4] = [NaCl] + [AlCl_3]$	6,65	< 17	[42]
$[KAlCl_4] = [KCl] + [AlCl_3]$	12,42	< 30	[42]
$[KLnCl_4] = [KCl] + [LnCl_3]$	5	7	[8]
$[NaThCl_5] = [NaCl] + [ThCl_4]$	3	—	Оценка по [42]
$[KThCl_5] = [KCl] + [ThCl_4]$	6	—	Оценка по [42]

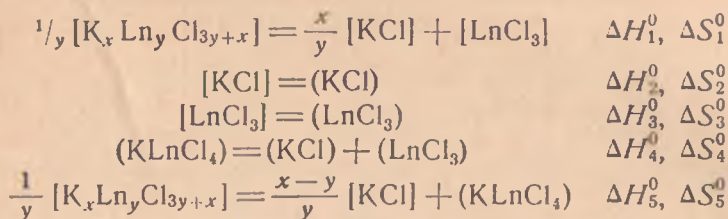
Примечание. M' и M'' — щелочные металлы.

Численные значения энтропии тех же процессов в подавляющем большинстве неизвестны и не поддаются сколько-нибудь надежной оценке. Поэтому в табл. 2 приводятся для всех случаев, кроме $M'M''Cl_2$ и $KLnCl_4$, значения, полученные из соотношения $\frac{\Delta H^0}{T_{пл}}$, где $T_{пл}$ — температура (°K) конгруэнтного или

инконгруэнтного плавления. Температура плавления, конечно, ничего еще не говорит о разложении. Даже температура инконгруэнтного плавления не может рассматриваться в качестве границы, выше которой исходное соединение не существует. Но зато ниже этой границы соединение в кристаллическом состоянии, безусловно, устойчиво. Отсюда следует, что значение $\frac{\Delta H^0}{T_{пл}}$ может рассматриваться как верхний предел величины ΔS^0 . Следовательно, среднее значение ΔS^0 такого рода процессов может быть 10 э. е.

Сравнивая значения $\Delta H^0 \approx 4-6$ ккал/моль и $S^0 < 10$ э. е. с соответствующими значениями из табл. 1, видим, что они резко (на порядок) различаются: для процессов в паровой фазе $\Delta H^0 \approx 50-60$ ккал/моль и $\Delta S^0 \approx 30$ э. е. Причина этого, как уже говорилось при пояснении схемы I, заключается в специфике наложения энтальпии и энтропии процессов сублимации всех трех партнеров на аналогичные величины процесса разложения в кристаллических фазах. Чтобы убедиться в этом, произведем анализ с помощью термодинамической схемы, относящейся к системе $KCl - LnCl_3$.

С х е м а II



Энергетический и энтропийный баланс совокупности этих равновесий можно выразить уравнениями

$$\begin{aligned}
 \Delta H_4^0 - \Delta H_1^0 &= (\Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 - \Delta H_5^0), \\
 \Delta S_4^0 - \Delta S_1^0 &= (\Delta S_2^0 + \Delta S_3^0 - \Delta S_5^0),
 \end{aligned}$$

из которых видно, что различие в устойчивости двойного соединения в паре и конденсированном состоянии определяется величинами с индексами 2, 3 и 5, т. е. характеристиками летучести всех партнеров системы, причем это различие тем больше, чем больше разность

$$(\Delta H_2^0 + \Delta H_3^0) - \Delta H_5^0.$$

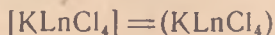
Аналогичная разность

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

мало изменяется при переходе от одних соединений к другим и обычно составляет величину порядка 35—45 э. е.

Анализируя схему II, можно подойти к вопросу о летучести двойного соединения, т. е. о значениях характеристик ΔH_5^0 и ΔS_5^0 .

С использованием этой схемы и данных по сублимации KCl [43], $LnCl_3$ [19], а также данных, приведенных в табл. 2 для ΔH_1^0 и ΔS_1^0 , были рассчитаны термодинамические характеристики процессов перехода формы $KLnCl_4$ в пар в гипотетических условиях, когда все конденсированные соединения образуют не расплав, а самостоятельные фазы. В этом случае справедливыми должны быть равновесия



или



Результаты расчета для указанных схем приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что двойные хлориды являются труднолетучими веществами, сравнимыми в этом свойстве с $LnCl_3$ и KCl (в последнем случае $\Delta H_{субл}^0 = 50,2 \text{ ккал/моль}$ и $\Delta S_{субл}^0 =$

Р. з. э.	[KLnCl ₄] = (KLnCl ₄)		[K ₃ LnCl ₆] = 2 [KCl] + + (KLnCl ₄)		[LnCl ₃] = (LnCl ₃)	
	ΔH_{1000}^0 , ккал/моль	ΔS_{1000}^0 , э. е.	ΔH_{1000}^0 , ккал/моль	ΔS_{1000}^0 , э. е.	ΔH_{1000}^0 , ккал/моль	ΔS_{1000}^0 , э. е.
Ce	69	52	78	63	74,9	45,5
Pr	69	52	78	63	73,9	45,7
Nd	68	52	77	63	72,0	45,5
Er	60	49	69	60	64,9	42,5

=32,6 э. е.). Именно поэтому для рассматриваемых систем справедливо соотношение

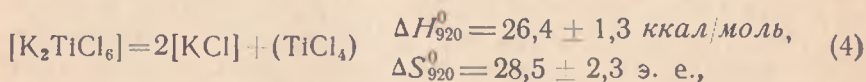
$$(\Delta H_2^0 + \Delta H_3^0) \gg \Delta H_5^0,$$

в силу чего

$$\Delta H_4^0 \gg \Delta H_1^0,$$

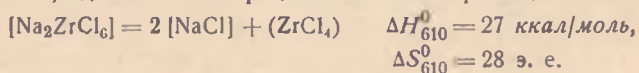
что и является характеристикой стабилизации двойных хлоридов щелочных и редкоземельных элементов при переходе в парообразное состояние.

Перейдем к рассмотрению часто встречающегося случая, когда двойное соединение и один из продуктов диссоциации труднолетучи, а другой — легколетуч. Этот вариант иллюстрирован выше ступенчатой диссоциацией хлорида с образованием газообразного хлора. В дальнейшем мы подробнее остановимся на таком случае, важном для понимания особенностей взаимных превращений в плеядах галогенидов, окислов, оксигалогенидов и т. д., здесь же ограничимся двойными или комплексными соединениями и в качестве примера рассмотрим K₂TiCl₆, образующееся из двух разных по летучести хлоридов: KCl и TiCl₄ [44, 45]. Известно, что выше 300°С K₂TiCl₆ начинается заметно разлагаться по схеме:



причем без заметного появления в конденсате хлористого калия,* что могло бы служить указанием на образование хотя бы в небольшой степени парообразного двойного соединения.

* В аналогичной системе NaCl—ZrCl₄ авторы работы [46] отмечают небольшое количество NaCl в конденсате, но объясняют это уносом пыли. По их данным, единственным процессом является распад



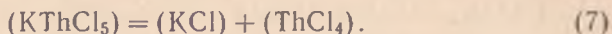
Сопоставим эту реакцию с гипотетическим процессом появления в парах формы KTiCl_5 (по аналогии с NaZrF_5 [9]):



* Пусть экспериментально неощутимое равновесие в паре



характеризуется значением $\Delta S^0 = 28$ э. е., подобно тому как это имеет место (см. табл. 1) для равновесия



Составим схему.

С х е м а III

	ΔH^0 , ккал/моль	ΔS^0 , э. е.
$[\text{K}_2\text{TiCl}_6] = 2 [\text{KCl}] + (\text{TiCl}_4) \dots$	$\Delta H_1^0 = 26,4$,	33,3
$[\text{KCl}] = (\text{KCl}) \dots \dots \dots$	$\Delta H_2^0 = 50,2$,	32,6
$(\text{KTiCl}_5) = (\text{KCl}) + (\text{TiCl}_4) \dots \dots$	$\Delta H_3^0 = 32$,	(28)
$[\text{K}_2\text{TiCl}_6] = [\text{KCl}] + (\text{KTiCl}_5) \dots$	$\Delta H_4^0 > 45$	(38)

По экспериментальным данным, давление пара (TiCl_4) над K_2TiCl_6 , равное 1 атм, достигается при 798°K .

Можно предположить, что условию практической нелетучести двойного соединения при этой температуре отвечает давление $\text{KTiCl}_5 \sim 10^{-4}$ атм. Исходя из этой величины и $\Delta S^0 = 33$ э. е., найдем $\Delta H_1^0 \geq 45$ ккал/моль, откуда получим $\Delta H_2^0 \leq 32$ ккал/моль.

Вычисленные таким образом ориентировочные значения интересны в следующем отношении:

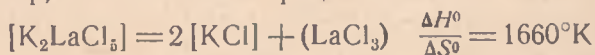
1. Сравнивая значения ΔH^0 процессов (6) и (7), равные 32 и 49 ккал/моль соответственно, видим уже отмеченную ранее последовательность в изменении прочности двойных соединений в парах по группе, а именно: прочность $\text{KM}^{\text{IV}}\text{Cl}_5$ увеличивается в ряду $\text{Ti}-\text{Th}$ (точно так же, как в III группе в ряду $\text{Al}(50)-\text{La}(61)$, или во II группе $\text{Be}(48)-\text{Sr}(67)$).

2. Из-за небольшой энергии испарения TiCl_4 (тем. кип. 136°C , $\Delta H_{\text{исп}}^0 = 9,6$ ккал/моль) значение $\Delta H_4^0 \geq 45$ ккал/моль больше соответствующей величины $\Delta H_1^0 = 26,4$ ккал/моль.

Поэтому реакция образования TiCl_4 , по уравнению (4) (см. стр. 40), должна протекать глубже всех остальных процессов, идущих с образованием TiCl_4 парообразного.

В ином положении оказался бы аналогичный процесс в системах $\text{KCl}-\text{LnCl}_3$.

Например, гипотетический процесс



по температурной шкале заметно отстает от процесса

$$[\text{K}_2\text{LaCl}_5] = [\text{KCl}] + (\text{KLaCl}_4) \quad \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = 1430^\circ\text{K}.$$

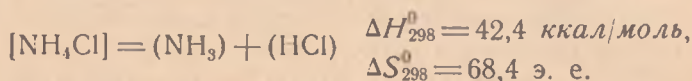
3. Интересным является соотношение ΔH^0 (в ккал/моль) и ΔS^0 (э. е.) однотипных процессов, характеризующих устойчивость двойных парообразных форм соединений:

$$\begin{aligned} (\text{KSrCl}_3) &= (\text{KCl}) + (\text{SrCl}_2) \dots \dots \Delta H_{1373}^0 = 67, \quad \Delta S_{1373}^0 = 32 \\ (\text{KLaCl}_4) &= (\text{KCl}) + (\text{LaCl}_3) \dots \dots \Delta H_{1350}^0 = 61, \quad \Delta S_{1350}^0 = 49 \\ (\text{KThCl}_5) &= (\text{KCl}) + (\text{ThCl}_4) \dots \dots \Delta H_{1280}^0 = 49, \quad \Delta S_{1280}^0 = 28 \\ (\text{KTiCl}_5) &= (\text{KCl}) + (\text{TiCl}_4) \dots \dots \Delta H_{800}^0 = 32, \quad \Delta S_{800}^0 = 28 \end{aligned}$$

Как и следовало ожидать, процессы, идущие с увеличением числа парообразных молекул на единицу, характеризуются близкими значениями ΔS^0 , около 30 э. е.

Это означает, что экспериментально осязаемое количество двойного соединения в паре можно получить лишь при высоком уровне значений ΔH^0 , порядка нескольких десятков килокалорий. Так, в приведенных примерах ΔF_{1500}^0 принимает значения в первом случае 19 ккал/моль, а в последнем — 10 ккал/моль. Таким образом, упрочнению двойных соединений при переходе в пар противостоит энтропия, образующая более или менее постоянный барьер (около 30 э. е.), для преодоления которого необходимы или высокие значения ΔH^0 (более 40 ккал/моль), или высокая летучесть всех партнеров по реакции.

Перейдем к рассмотрению следующего, сравнительно редко встречающегося, случая, когда достаточно труднолетучее соединение при нагревании разлагается на два легколетучих. Примером может служить равновесие



Поскольку ион аммония, как известно, близок по свойствам к K^+ и Rb^+ , можно ожидать, что и характеристики сублимации NH_4Cl будут близкими к соответствующим характеристикам RbCl и KCl , т. е. к значениям $\Delta H_{298}^0 \approx 53$ ккал/моль и $\Delta S_{298}^0 \approx 37$ э. е.

Составляем схему.

Схема IV

	ΔH^0 , ккал/моль	ΔS^0 , э. е.
а) $[\text{NH}_4\text{Cl}] = (\text{NH}_3) + (\text{HCl}) \dots$	42,4	68,4
б) $[\text{NH}_4\text{Cl}] = (\text{NH}_4\text{Cl}) \dots$	(53)	(37)
в) $(\text{NH}_4\text{Cl}) = (\text{NH}_3) + (\text{HCl}) \dots$	— 11	31

Исходя из экспериментальных, но сильно устаревших литературных данных, наиболее поздние из которых относятся к 1915 [47, 48] и 1928 [49] годам, равновесие (в) можно охарактеризовать значением $\Delta H^0 = 9,4$ ккал/моль. Если это так, тогда летучесть NH_4Cl должна быть несколько большей, чем это предполагалось выше:

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = (\text{NH}_4\text{Cl}) \quad \Delta F^0 \approx (33000 - T \cdot 37) \text{ кал/моль}.$$

Равновесие (а) характеризуется $P_{\text{общ}} = 1$ атм при $T = 620^\circ \text{K}$. При этой температуре (как можно определить, используя только что произведенную оценку) давление насыщенного пара NH_4Cl может достичь 0,3 мм рт. ст., что на фоне в 760 мм рт. ст. заметить практически невозможно. Проведенная в нашей лаборатории А. В. Суворовым работа по определению давления насыщенного и ненасыщенного пара NH_4Cl методом тензиметрии подтвердила этот факт. Следует отметить, что литературные данные [47—49] базируются именно на результатах измерения плотности пара, и это заставляет сомневаться в их достоверности.

Однако при всей неопределенности рассматриваемых данных ясно одно, что значения ΔH^0 , равные 53 или 33 ккал/моль [49] для процесса (б), близки к величине 42,4 ккал/моль для равновесия (а), в силу чего их разность, т. е. численное значение ΔH^0 процесса (в), должна быть небольшой положительной или отрицательной величиной. Иначе обстоит дело с энтропией. Поскольку процесс (а) идет слева направо с увеличением числа газовых молекул на 2, а процесс (б) — на 1, поэтому разность $\Delta S_1^0 - \Delta S_2^0$ должна составлять величину около 30 э. е. В силу указанных обстоятельств при малой величине ΔH^0 и большой ΔS^0 процесс (в) должен быть либо необратимым (условие разнозначности ΔH^0 и ΔS^0), либо глубоко идущим уже при обычных температурах, т. е., в соответствии с указанным выше, NH_4Cl в парах неустойчив.

Итак, рассмотренные примеры позволяют сделать следующий вывод: чем меньше летучесть продуктов диссоциации (т. е. чем больше ΔH_2^0 и ΔH_3^0 в схеме I), тем более устойчиво исходное соединений в парообразном состоянии (больше ΔH_5^0), тем больше стабилизируется оно при переходе в пар (больше разность $\Delta H_5^0 - \Delta H_1^0$).

К другому выводу можно подойти, анализируя уравнение баланса, составленного по схеме I:

$$\frac{\Delta H_5^0 + \Delta H_4^0}{\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0} = 1,$$

или, что более строго,

$$\frac{\Delta F_5^0 + \Delta F_4^0}{\Delta F_1^0 + \Delta F_2^0 + \Delta F_3^0} = 1. \quad (**)$$

Сумма характеристик знаменателя в этом уравнении обычно известна (или может быть известна) из данных независимо проведенного на чистых веществах эксперимента. Этим самым определяется и значение суммы $\Delta F_5^0 + \Delta F_4^0$ в числителе, т. е. суммы характеристик летучести и устойчивости в парах двойного соединения. Таким образом, чем больше летучесть двойного соединения, тем больше и его устойчивость в парообразном состоянии. В качестве примера интересно проанализировать это уравнение применительно к нашим данным по системам $KCl-LnCl_3$. Для этой цели на основании табл. 3 были рассчитаны значения температур ($^{\circ}K$), при которых давление пара $KLnCl_4$ достигает 1 и 0,01 атм (табл. 4). В этой же таблице приведены аналогичные данные для чистых $LnCl_3$ и KCl .

Таблица 4

Р. з. э.	$[KLnCl_4] = (KLnCl_4)$		$[K_2LnCl_6] = 2 [KCl] + (KLnCl_4)$		$[LnCl_3] = (LnCl_3)$	
	$P=1 \text{ атм}$	$P=0,01 \text{ атм}$	$P=1 \text{ атм}$	$P=0,01 \text{ атм}$	$P=1 \text{ атм}$	$P=0,01 \text{ атм}$
	Температура, $^{\circ}K$					
La	1340	1140	1250	1090	1670	1390
Ce	1320	1120	1230	1080	1650	1370
Pr	1330	1130	1240	1080	1620	1350
Nd	1300	1100	1210	1060	1580	1320
Er	1230	1030	1150	1000	1530	1250
						$[KCl] = (KCl)$
						1550 1200

Из табл. 3 и 4 видно, что хлориды первых представителей семейства р. з. э. более труднолетучи, чем KCl , а последних — близки к нему по летучести. Именно поэтому в той же последовательности заметно растет летучесть двойного соединения, как это видно из табл. 3 и 4 (что находится в согласии также с приведенной схемой II).

По ряду р. з. э. знаменатель в уравнении (**) должен непрерывно уменьшаться за счет возрастания величины ΔF_3^0 . Этому уменьшению в числителе соответствует уменьшение ΔF_5^0 (см. табл. 3), в результате чего значение ΔF_4^0 , характеризующее устойчивость двойного соединения в парах, изменяется мало.

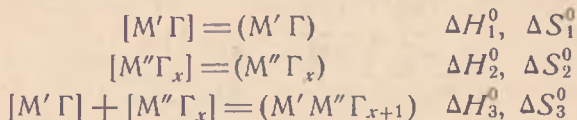
Следует также отметить (и это видно из табл. 4), что летучесть двойных соединений не только увеличивается в ряду р. з. э., но по своей величине больше летучести простых форм $LnCl_3$ и KCl , приближаясь к последней.

Этот вопрос интересен не столько как частный, в рамках семейства р. з. э., но и как более общий в отношении сравнитель-

ной летучести простых и двойных галогенидов щелочных металлов и элементов в одно-, двух-, трех- и даже четырехвалентном состоянии.

Для сопоставления используем термодинамические характеристики равновесий.*

Схема V



Последнее из приведенных уравнений получается как результат алгебраического суммирования первых двух и равновесия типа



данные для которых (для случая $\Gamma = \text{Cl}$) приведены в табл. 1. Для NaAlCl_4 , NaBeF_3 и NaZrF_5 данные взяты соответственно из [37, 26, 9]. По этим данным построен график (см. рис. 1) зависимости характеристики

$$\tau = \frac{\Delta H_{\text{субл}}^0}{\Delta S_{\text{субл}}^0} - 273$$

от форм соединений в последовательности: $M' \Gamma$, $M' M'' \Gamma_{x+1}$, $M'' \Gamma_x$.

Как видно из графика, во всех приведенных случаях наблюдается пониженное значение τ для $(M' M'' \Gamma_{x+1})$ по сравнению со среднеарифметической величиной для крайних простых форм. Другими словами, точки, относящиеся к двойным соединениям, во всех случаях лежат значительно ниже прямых, соединяющих точки крайних (простых) форм.

Это означает, что двойные соединения (если отвлечься от их диссоциации и растворения в продуктах распада) либо превосходят по летучести каждую из простых форм, либо приближаются к наиболее легколетучему из них, что способствует увеличению степени ассоциации в паре согласно принципу Ле-Шателье.

Обозначим τ двойного соединения через τ_3 , а τ простых форм — через τ_1 и τ_2 .

* Более строгим было бы сравнение сублимаций двойных галогенидов и димеров простых галогенидов. Однако для последних в большинстве случаев экспериментальные данные отсутствуют. К тому же различие в величинах отношения $\frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$ сублимации для димеров и мономеров в известных случаях невелико. Например, оно равно: для NaCl и Na_2Cl_2 — 1320 и 1230°, для KCl и K_2Cl_2 — 1270 и 1250°, для CsCl и Cs_2Cl_2 — 1070 и 1040°C соответственно.

Величину отклонения τ_3 от среднего значения $\frac{\tau_1 + \tau_2}{2}$, т. е

$$\frac{\tau_1 + \tau_2}{2} - \tau_3 = \Delta\tau,$$

в общем виде можно представить как соотношение

$$\frac{\frac{\Delta H_1^0}{\Delta S_1^0} + \frac{\Delta H_2^0}{\Delta S_2^0}}{2} - \frac{\Delta H_3^0}{\Delta S_3^0} = \Delta\tau \quad (8)$$

(индексы те же, что и в схеме V).

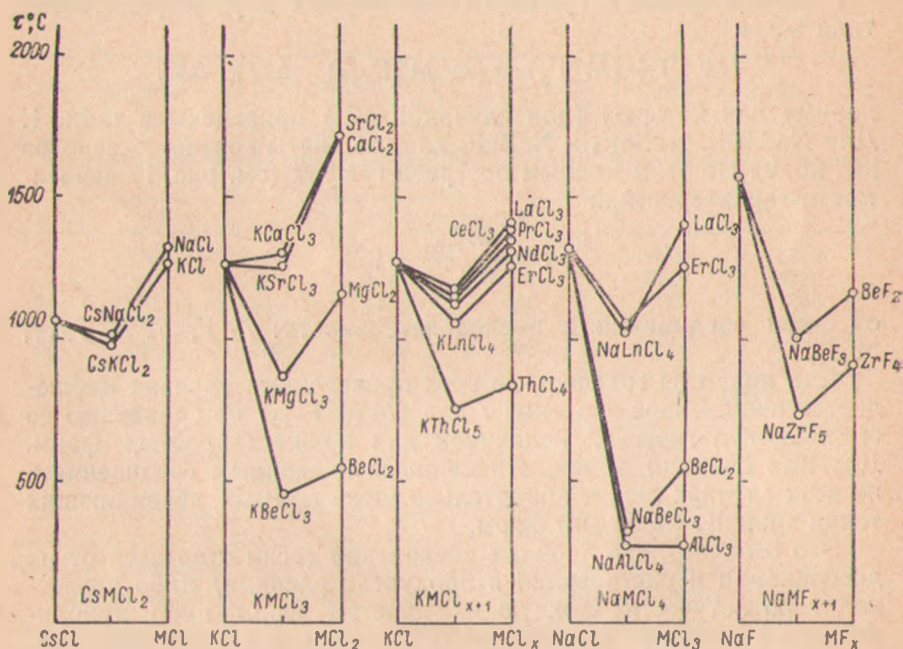
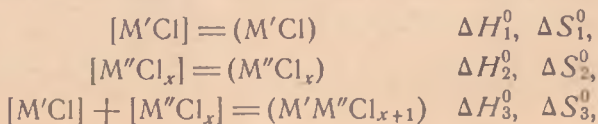


Рис. 1. Соотношение значений $\tau = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} - 273$ для простых $M'\Gamma$, $M''\Gamma_x$ и комплексных $M'M''\Gamma_{x+1}$ форм.

Выражение (8) мы получили, исходя из некоторых формальных соображений. Оно нуждается в раскрытии термодинамического смысла, что можно сделать, исходя из той же схемы V:



откуда находим характеристику $\Delta\tau'$:

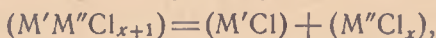
$$\frac{\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0}{\Delta S_1^0 + \Delta S_2^0} - \frac{\Delta H_3^0}{\Delta S_3^0} = \Delta\tau', \quad (9)$$

т. е. $\Delta\tau' = \Delta\tau$. Следовательно, $\Delta\tau$ является достаточно строгой мерой конкуренции процессов сублимации простых и сложной форм.

Сделав подстановку в уравнение (8) величин ΔH_3^0 и ΔS_3^0 :

$$\begin{aligned} \Delta H_3^0 &= \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 - \Delta H_4^0, \\ \Delta S_3^0 &= \Delta S_1^0 + \Delta S_2^0 - \Delta S_4^0, \end{aligned} \quad (10)$$

где индекс 4 относится к процессу



получаем выражение

$$\frac{\Delta H_4^0}{\Delta S_1^0 + \Delta S_2^0 - \Delta S_4^0} - \frac{\frac{\Delta H_1^0}{\Delta S_1^0} + \frac{\Delta H_2^0}{\Delta S_2^0}}{2} \approx \Delta\tau, \quad (11)$$

из которого видно, что величина $\Delta\tau$ определяется летучестью простых форм и устойчивостью в паре двойной. Если принять, как это следует из рис. 1, что $\Delta\tau$ не очень сильно меняется при переходе от одних соединений к другим, то соотношение (11) можно интерпретировать следующим образом: чем больше летучесть простых форм, тем менее устойчивым должно быть в паре двойное соединение.

Выражение (8) можно использовать для оценки характеристик равновесия ΔH_3^0 и ΔS_3^0 . Значение ΔS_3^0 можно оценить с достаточной степенью точности, приняв равным 30 э. е. (см. табл. 1).

Решая уравнение (8) относительно ΔH_3^0 , получаем

$$\Delta H_3^0 = \left(\frac{\frac{\Delta H_1^0}{\Delta S_1^0} + \frac{\Delta H_2^0}{\Delta S_2^0}}{2} - \Delta\tau \right) \cdot (\Delta S_1^0 + \Delta S_2^0 - 30). \quad (12)$$

В этом уравнении неопределенной остается величина $\Delta\tau$. Для нахождения ее значения используем все известные в настоящее время термодинамические данные по летучести двойных хлоридов, приведенные в табл. 5. По данным столбцов 2—6 и 8 найдем среднее значение

$$\Delta\tau = 0,30 \pm 0,08, \quad (13)$$

с использованием которого были получены значения ΔH_3^0 , приведенные в 7-м столбце. Как видно из сравнения 6-го и 7-го столбцов, экспериментальные и вычисленные значения в боль-

шинстве случаев близки между собой. Наиболее сильные расхождения имеют место преимущественно в тех случаях, когда менее надежными являются экспериментальные данные, например, для системы $KCl-BeCl_2$, $NaCl-AlCl_3$, $NaCl-BeCl_2$, $KCl-ThCl_4$. Среднее расхождение экспериментальных и вычисленных величин составляет $\pm 9\%$.

Таблица 5

Система	ΔH_1^0 , ккал/моль	ΔS_1^0 , э. е.	ΔH_2^0 , ккал/моль	ΔS_2^0 , э. е.	ΔH_3^0 , ккал/моль		ΔS_3^0 , э. е.	
					эксп.	выч.	эксп.	выч.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$CsCl-NaCl$. .	47	35	51,4	32,2	49	44	38	37
$CsCl-KCl$. .	47	25	50,2	32,6	49	43	39	38
$KCl-BeCl_2$. .	50,2	32,6	31	38	33	36	46	41
$NaCl-BeCl_2$. .	51,4	32,2	31	38	28	36	47	40
$KCl-MgCl_2$. .	50,2	32,6	48,8	34,0	41	43	36	37
$KCl-CaCl_2$. .	50,2	32,6	76	38	63	60	40	41
$KCl-SrCl_2$. .	50,2	32,6	72	36	55	57	36	39
$NaCl-AlCl_3$. .	51,4	32,2	25,1	47,1	27	37	50	49
$KCl-LaCl_3$. .	50,2	32,6	77,0	46,0	65	64	45	49
$KCl-CeCl_3$. .	50,2	37,6	74,9	45,5	64	62	45	48
$KCl-PrCl_3$. .	50,2	32,6	73,9	45,7	64	45	45	48
$KCl-NdCl_3$. .	50,2	32,6	72,0	45,5	63	61	45	48
$KCl-ErCl_3$. .	50,2	32,6	64,9	42,5	55	56	42	45
$NaCl-LaCl_3$. .	51,4	32,2	77,0	46,0	59	64	45	48
$NaCl-ErCl_3$. .	51,4	32,2	64,9	42,5	53	56	41	45
$KCl-ThCl_4$. .	50,2	32,6	(46)	(41,5)	(47)	41	(46)	44

Безусловно, что изложенный выше способ расчета является лишь оценочным; по мере накопления фактов он должен будет уступить место какому-то другому, более строгому приему.

Рассмотрим несколько примеров использования этого способа. Выше (см. стр. 41—43) в качестве примеров рассматривались два равновесия, экспериментальное изучение которых либо затруднено, либо невозможно:



и



Первое из них, по нашим предположениям, характеризуется значением ΔH^0 около -11 ккал/моль, по литературным данным $+9,4$ ккал/моль. Полагая, что приведенное значение Δt в уравнении (13) будет справедливым, рассчитываем для этого равновесия ΔH_3^0 по уравнению (12), исходя из которого получаем ΔH_4^0 в пределах от -9 до -14 ккал/моль, что удовлетворительно согласуется с ранее оцененной нами величиной (-11 ккал/моль).

Рассмотрим второе равновесие:



для которого оценка дала $\Delta H_4^0 \leq 32$ ккал/моль (см. стр. 41). Если и в этом случае воспользоваться расчетом по уравнению (12), то при соответствующем пересчете получается $\Delta H_4^0 \approx 40$ ккал/моль, что также близко к оцененной выше величине и достаточно хорошо согласуется с ожидаемыми свойствами соединения.

Связь парофазного комплексобразования с диссоциацией и диспропорционированием комплексных соединений по ступеням окисления

Если некоторый элемент М в зависимости от валентного состояния образует плеяду бинарных соединений, например, хлоридов



то продукты взаимодействия их с хлоридами щелочных металлов образуют аналогичную плеяду комплексных соединений.*



различающихся между собой координационным числом и степенями окисления. Безусловно, что степень упрочнения каждой из форм при комплексовании различна, а это должно сказаться на характеристиках процессов ступенчатой диссоциации и диспропорционирования. Вопрос этот интересен и в практическом, и в теоретическом отношении, в силу чего мы остановимся на нем подробнее.

В качестве конкретных примеров рассмотрим хлориды хрома, молибдена, вольфрама и тантала, термодинамические характеристики которых приведены в [22, 18, 50—52]. С использованием уравнения (1) по этим данным вычислены значения

ΔH_3 и $\tau = \frac{\Delta H_3^0}{\Delta S_3^0}$ для процессов



приведенные в табл. 6 в 5—7-м столбцах. Необходимые для вычисления этих характеристик значения ΔH_2^0 и ΔS_2^0 приведены в той же таблице во 2—4-м столбцах. Вычисленные таким

образом значения $\frac{\Delta H_3^0}{\Delta S_3^0}$ (столбец 7) приведены на графике (см.

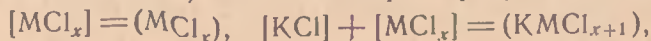
рис. 2) зависимости $\frac{\Delta H_3^0}{\Delta S_3^0}$ и $\frac{\Delta H_2^0}{\Delta S_2^0}$ от формы MCl_x .

* Поскольку речь идет о парообразных формах, то иные соотношения простых соединений, кроме 1:1, не приводятся.

Таблица 6

М	[MCl _x] = (MCl _x)			[MCl _x] + [KCl] = = (KMCl _{x+1})			(KMCl _{x+1}) = = (KCl) + (MCl _x)	
	$\frac{\Delta H^0_{H_2}}{\Delta S^0_2}$, ккал/моль	ΔS^0_2 , э. е.	$\frac{\Delta H^0_2}{\Delta S^0_2} \cdot 10^{-3}$, °К	$\frac{\Delta H^0_3}{\Delta S^0_3}$, ккал/моль	ΔS^0_3 , э. е.	$\frac{\Delta H^0_3}{\Delta S^0_3} \cdot 10^{-3}$, °К	$\frac{\Delta H^0_4}{\Delta S^0_4}$, ккал/моль	ΔS^0_4 , э. е.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cr (I)	(74)	(50)	1,48	64	53	1,20	60	30
Cr (II)	60	41	1,46	53	44	1,20	57	30
Cr (III)	46	37	1,24	44	40	1,10	52	30
Cr (IV)	(19)	(31)	0,61	26	34	0,76	43	30
Mo (I)	(103)	(41)	2,51	76	44	1,73	77	30
Mo (II)	(63)	(33)	1,91	51	36	1,42	62	30
Mo (III)	39	28	1,39	36	31	1,16	53	30
Mo (IV)	19	31	0,61	26	34	0,77	43	30
Mo (V)	18	36	0,50	28	39	0,72	40	30
Mo (VI)	(20)	(34)	0,59	28	37	0,76	42	30
W (I)	(145)	(33)	4,39	96	36	2,66	99	30
W (II)	(89)	(38)	2,34	67	41	1,64	72	30
W (III)	(65)	(42)	1,55	56	45	1,24	59	30
W (IV)	38	47	0,81	44	50	0,88	44	30
W (V)	18	31	0,58	26	34	0,77	42	30
W (VI)	20	35	0,57	29	38	0,76	41	30
Ta (I)	(137)	(34)	4,03	92	37	2,48	95	30
Ta (II)	(94)	(37)	2,54	70	40	1,75	74	30
Ta (III)	(59)	(42)	1,41	53	45	1,18	56	30
Ta (IV)	(30)	(40)	0,75	36	43	0,84	44	30
Ta (V)	23	45	0,51	35	48	0,73	38	30

Из графика видно, что линии, характеризующие равновесия



во всех случаях пересекаются между $x=3-4$ так, что при $x \geq 4$ более легколетучей оказывается простая форма MCl_x , а при $x \leq 3$, напротив, форма $KMCl_{x+1}$. Это означает, что относительное содержание двойного соединения в парах по мере увеличения x должно снижаться, причем на границе $x=3$ и $x=4$ должен происходить переход от $P_{MCl_x} < P_{KMCl_{x+1}}$ к $P_{MCl_x} > P_{KMCl_{x+1}}$.

Из графика также видно, что в ряду Cr—W величины $\frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$, начиная с $x=3$ и ниже, неуклонно растут, тогда как с $x=4$ и выше — остаются примерно на одном уровне:

$\tau_3(x=4, 5, 6) \approx 0,7 \sim 0,8$, а $\tau_2(x=4, 5, 6) \approx 0,5-0,6$, кроме $\tau_2(x=4)$ для W.

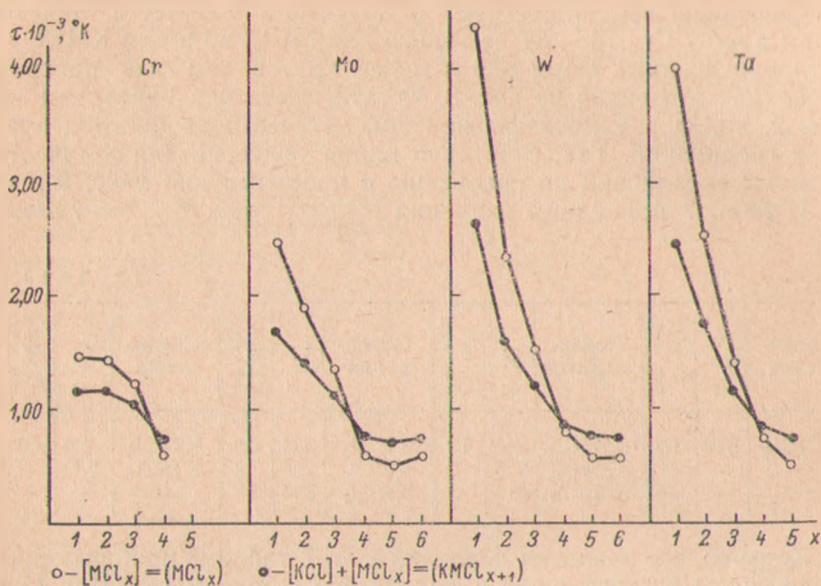


Рис. 2. Зависимость τ от степени окисления x для процессов $[MCl_x] = (MCl_x)$ и $[KCl] + [MCl_x] = (KMCl_{x+1})$.

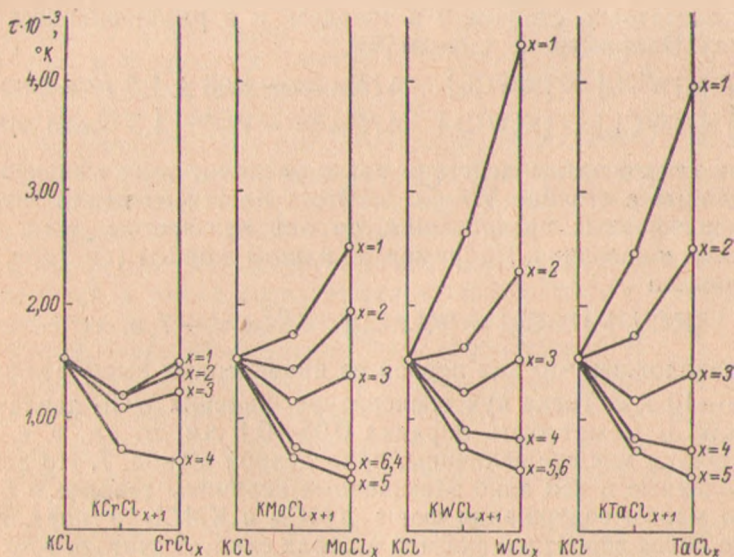


Рис. 3. Соотношение значений τ для простых KCl , MCl_x и комплексной $KMCl_{x+1}$ форм.

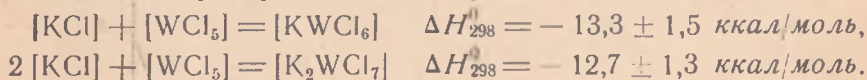
Сказанное свидетельствует о снижении летучести равных форм в ряду Cr—Mo—W не только для MCl_x , но и для KMCl_{x+1} , хотя для двойных форм оно и менее крутое, чем для простых форм, как это видно из рис. 3. Кстати, здесь нагляднее, чем на рис. 2, видна взаимосвязь значений летучести двойного и простых соединений. Так, отчетливо видна более низкая летучесть двойных соединений по сравнению с простыми для $x=4, 5$ и 6.

В табл. 7 приведены значения $P_{\text{KMCl}_{x+1}}$ при $P_{\text{MCl}_x} = 1 \text{ атм.}$

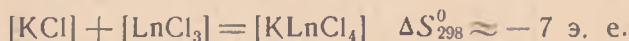
Таблица 7

Соединения	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	Соединения	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	Соединения	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	Соединения	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$
KCrCl_5	340	10	KMoCl_5	340	10	KWCl_5	535	60	KTaCl_5	580	60
—	—	—	KMoCl_6	276	2	KWCl_6	286	2	KTaCl_6	230	0,2
—	—	—	KMoCl_7	315	3	KWCl_7	353	10	—	—	—

Конечно, все значения давлений в этой таблице приближены и завышены по сравнению с фактически ожидаемыми. Причина этого в том, что при расчете состава пара над твердыми фазами делается допущение, что простые формы в кристаллическом состоянии не взаимодействуют друг с другом. На самом деле это не так. Обычно в конденсированных фазах образуются соединения, достаточно стойкие и в твердом, и в расплавленном состояниях. Например, по данным [53],



Учет такого взаимодействия резко увеличит также значения, приведенные в столбце 5 табл. 6. Что касается значений энтропии твердофазных превращений, то они неизвестны, хотя, по видимому, и невелики. Например, по нашим данным (см. табл. 2), для процесса

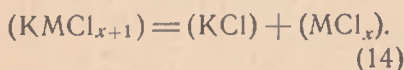


Предположим, что для первой из приведенных выше реакций $\Delta S_{298}^\circ \approx -10 \text{ э. е.}$ Тогда при температуре кипения WCl_5 давление пара KWCl_6 может быть порядка 0,05—0,1 мм рт. ст., т. е. на 1—2 порядка меньше величины, приведенной в табл. 7. Но даже и приведенные в ней явно завышенные величины говорят о безусловно малом содержании форм KMCl_6 и KMCl_7 в паре. Нескольку более вероятной формой в парах следует считать KMCl_5 , подобно тому как это имеет место в случае KThCl_5 .

Однако не только необходимость учитывать взаимодействие в конденсированных фазах снижает точность такого рода расче-

тов. Совершенно очевидно, что величина $\Delta\tau = 0,30 \pm 0,08$, как средняя из экспериментальных значений для некоторых изученных соединений, верна лишь для веществ, близких по свойствам к ним. Следовательно, применимость метода ограничивается пока формами не сложнее MCl_4 . Учитывая сказанное, данные табл. 6, относящиеся к формам $KMCl_6$ и $KMCl_7$, следует считать сугубо ориентировочными.

Перейдем к рассмотрению вопроса о термической устойчивости парообразных двойных хлоридов, критерием которой служат термодинамические характеристики процессов:



Эти данные приведены в табл. 6, в столбцах 8 и 9, и графически на рис. 4 в виде зависимости ΔH^0 процессов от формы двойного соединения. Из графика видно, что устойчивость последних растет по мере уменьшения x , начиная с $x \leq 4$, причем наиболее круто — в случае W и Ta, менее круто — Mo, и полого — в случае Cr. При $x \geq 4$ для двойных хлоридов Cr, Mo, W и Ta значения энергии диссоциации колеблются около 40 ккал/моль. Хотя этот уровень по абсолютной величине высок и свидетельствует о достаточно больших значениях энергии связей в молекулах двойных соединений, однако большая энтропия процессов (около 30 э. е.) резко уменьшает ΔF_4^0 при повышенных температурах. Этот факт, а также конкуренция устойчивости и летучести приводят к тому, что содержание в паре двойных соединений состава $KMCl_{x+1}$ при $x \geq 4$ должно быть небольшим.

Вспомним, что именно при таком уровне энергии в системе $KCl-TiCl_4$ содержание двойной формы в парах экспериментально неощутимо, но уже при увеличении ΔH_4^0 на 7—9 ккал/моль в этой системе содержание в паре $KTiCl_5$ составляет около 25% [42].

Для формы $KMCl_4$ уровень энергии процесса диссоциации (14) составляет 50—60 ккал/моль, что соответствует большому содержанию таких соединений в парах. Такой же вывод можно сделать и относительно форм $KMCl_3$ и $KMCl_2$.

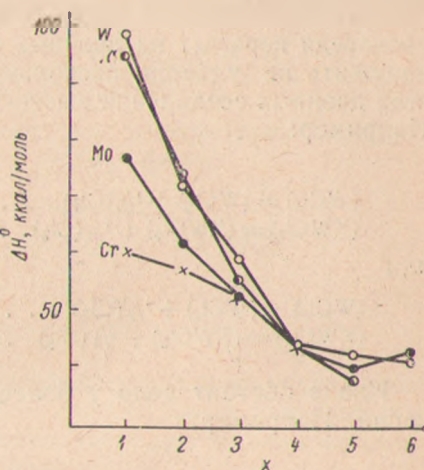


Рис. 4. Зависимость ΔH^0 от степени окисления x для процессов $(KMCl_{x+1}) = (KCl) + (MCl_x)$, где $M = Cr, Mo, W, Ta$.

Перейдем к рассмотрению вопроса о влиянии процессов парового комплексобразования на диссоциацию и диспропорционирование двойных соединений по ступеням окисления.

Рассмотрим сначала процессы ступенчатой диссоциации с отщеплением хлора.

Поскольку высшие простые формы MCl_6 и MCl_5 не образуют достаточно устойчивых двойных соединений, присутствие паровых образных хлоридов щелочных металлов заметно не скажется на процессе диссоциации. Однако и при формальном подходе, т. е. произведя пересчет на двойные формы, заметных изменений обнаружить не удастся, поскольку, как отмечалось выше, свойства двойных соединений высших хлоридов близки между собой. Например:

	ΔH^0 , ккал/моль	ΔS^0 , э. е.
$(\text{WCl}_6) = (\text{WCl}_5) + \frac{1}{2} (\text{Cl}_2) \dots\dots\dots$	21,	24
$(\text{KWC}_l) = (\text{KWC}_l) + \frac{1}{2} (\text{Cl}_2) \dots\dots\dots$	20,	24

или

$(\text{WCl}_5) = (\text{WCl}_4) + \frac{1}{2} (\text{Cl}_2) \dots\dots\dots$	30,	29
$(\text{KWC}_l) = (\text{KWC}_l) + \frac{1}{2} (\text{Cl}_2) \dots\dots\dots$	28,	29

Иначе обстоит дело у более низких форм простых соединений. Например:

	ΔH^0 , ккал/моль	ΔS^0 , э. е.
а) $(\text{MoCl}_4) = (\text{MoCl}_3) + \frac{1}{2} (\text{Cl}_2) \dots\dots\dots$	36,	14
б) $(\text{KMoCl}_5) = (\text{KMoCl}_4) + \frac{1}{2} (\text{Cl}_2) \dots\dots\dots$	26,	14

или, учитывая незначительность содержания KMoCl_5 в парах:

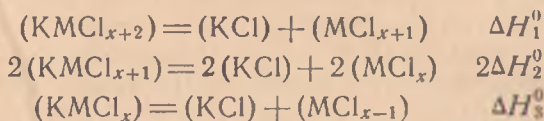
в) $(\text{MoCl}_4) + (\text{KCl}) = (\text{KMoCl}_4) + \frac{1}{2} (\text{Cl}_2) \dots\dots\dots$	— 17,	— 16
г) $(\text{MoCl}_4) + [\text{KCl}] = (\text{KMoCl}_4) + \frac{1}{2} (\text{Cl}_2) \dots\dots\dots$	33,	17

Видно, что равновесие (б) значительно сдвинуто вправо по сравнению с (а); с повышением температуры равновесие (в) развивается в противоположном направлении сравнительно с (а), а гетерогенный процесс (г) идет глубже (а).

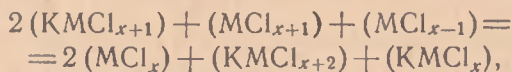
Таким образом, если при диссоциации исходные и конечные продукты образуют двойные соединения, это делает процесс диссоциации энергетически более выгодным. Еще более выгодными должны быть процессы образования двойных соединений только конечными продуктами диссоциации. Иначе должно обстоять дело с процессами диспропорционирования. В этом случае, если равновесие гомогенно, число молекул слева и справа от знака равенства в уравнении всегда остается неизменным, а продуктами реакции являются как более простые, так и более сложные формы (по степени окисления или замещения) по сравнению с исходными.

Совокупность трех последовательных ступеней:

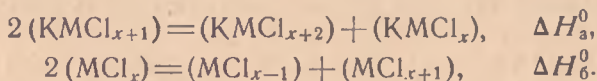
С х е м а VI



при суммировании дает уравнение



которое является разностью процессов диспропорционирования двойной (KMCl_{x+1}) и простой (MCl_x) форм:



Отсюда уравнение баланса

$$\Delta H_4^0 - \Delta H_6^0 = 2\Delta H_2^0 - (\Delta H_1^0 + \Delta H_3^0),$$

левая часть которого как раз и определяет различие в термической прочности двойного и простого пареообразных хлоридов по отношению к диспропорционированию. Отсюда условие стабилизации двойного пареообразного хлорида:

$$\Delta H_4^0 > \Delta H_6^0, \quad (15)$$

и, следовательно,

$$\Delta H_2^0 > \frac{\Delta H_1^0 + \Delta H_3^0}{2}.$$

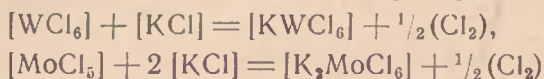
Если бы последовательный ряд значения ΔH_1^0 , ΔH_2^0 , ΔH_3^0 и т. д. следовал линейному закону, тогда только что приведенное соотношение приняло бы вид

$$\Delta H_2^0 = \frac{\Delta H_1^0 + \Delta H_3^0}{2}.$$

Однако, как видно из рис. 4, эта последовательность не линейная. У хрома наблюдается небольшой прогиб вверх

$\left(\Delta H_2^0 > \frac{\Delta H_1^0 + \Delta H_3^0}{2}\right)$, у молибдена, вольфрама и тантала — вниз $\left(\Delta H_2^0 < \frac{\Delta H_1^0 + \Delta H_3^0}{2}\right)$. Последний вид соотношения следует считать наиболее общим; он связан с влиянием эндоэффекта координации. Поскольку в каждом из двойных хлоридов координировано на 1 атом хлора больше, влияние эндоэффекта также больше. Таким образом, из рис. 4 и приведенного выше соотношения видно, что увеличение числа аддендов у центрального ато-

ма в двойных хлоридах влечет за собой разупрочнение этих соединений в отношении распада не только по ступеням координации, но также и по ступеням окисления. С этой точки зрения становятся понятными известные факты необратимой диссоциации некоторых бинарных многоатомных хлоридов в присутствии хлоридов некоторых щелочных металлов. Например [54, 55], реакции

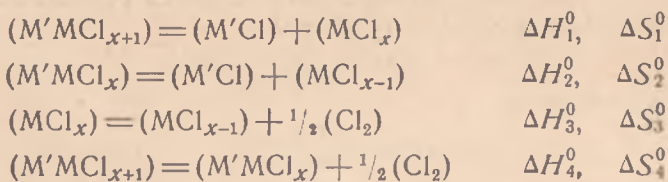


идут необратимо слева направо, хотя в отсутствие хлоридов щелочных металлов MoCl_5 и несколько больше WCl_6 —вполне устойчивые соединения. То же самое наблюдается в случае VCl_4 и UF_6 [56, 57].

Приведенные примеры, однако, не совсем точно иллюстрируют указанное выше положение, так как здесь речь идет о реакциях в гетерогенных системах. К сожалению, паро-газовая область бедна термохимическими данными, поэтому приходится использовать даже не совсем относящиеся к вопросу примеры.

Переходя к реакциям ступенчатого отщепления хлора в гомогенных паро-газовых системах, рассмотрим в общем виде следующую схему:

Схема VII



Совокупность этих равновесий приводит к следующим уравнениям баланса:

$$\begin{aligned}\Delta H_4^0 - \Delta H_3^0 &= \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0, \\ \Delta S_4^0 - \Delta S_3^0 &= \Delta S_1^0 - \Delta S_2^0 \approx 0,\end{aligned}$$

откуда условие стабилизации формы $(\text{M}'\text{MCl}_{x+1})$ сравнительно с (MCl_x) по отношению к ступенчатому отщеплению хлора выражается неравенством

$$\Delta H_1^0 > \Delta H_2^0, \quad (16)$$

т. е. ΔH^0 распада высшей двойной формы $(\text{M}'\text{MCl}_{x+1})$ на простые должно быть больше ΔH^0 аналогичного распада низшей формы $(\text{M}'\text{MCl}_x)$. Как видно из табл. 6, устойчивость двойных форм по отношению к распаду обратная, т. е. уменьшается при переходе от менее сложных соединений к более сложным. Это означает, что ступенчатое отщепление хлора должно легче осуществляться у двойных хлоридов, чем у простых.

Приведенная в табл. 6 последовательность устойчивости двойных соединений при изменении валентного состояния центрального атома является достаточно общей и не может быть иной также и в других плеядах, с иным соотношением летучести соседних членов. В качестве примера рассмотрим результаты подобного вышеизложенному расчета для ди- и трихлоридов самария, европия и иттербия. Необходимые исходные данные, а также результаты расчета по ним приведены в табл. 8.

Таблица 8

MCl_x	$[MCl_x] = (MCl_x)$ при температуре плавления				$(KMCl_{x+1}) = (KCl) +$ $+ (MCl_x)$	
	$\Delta H_{\text{субл.}}^0$ ккал/моль	$\Delta S_{\text{субл.}}^0$ э. е.	$\Delta H_{\text{исп.}}^0$ ккал/моль	$\Delta S_{\text{исп.}}^0$ э. е.	$\Delta H_{\text{д.}}^0$ ккал/моль	$\Delta S_{\text{д.}}^0$ э. е.
SmCl_2	60,5	28,8	56,6	25,4	67	33
SmCl_3	69	45	60	35	60	33
EuCl_2	65	30	60,5	25,5	69	33
EuCl_3	68	44	59,5	35	60	33
YbCl_2	66	32	59,3	25,5	68	33
YbCl_3	65,5	42	56	33,5	60	33

Из табл. 8 видно, что и в этих плеядах справедливо соотношение (16), т. е. и здесь низшая форма при комплексообразовании стабилизируется по сравнению с высшей, и, следовательно, отщепление хлора должно глубже идти у двойных хлоридов, чем у простых.

О связи комплексообразования и димеризации пареообразных форм

Как указывалось выше, имеет определенный смысл рассматривать пареообразные соединения как продукты обмена своими частями между пареообразными димерами

$$\frac{x}{2} (A_2) + \frac{y}{2} (B_2) = (A_x B_y), \quad (17)$$

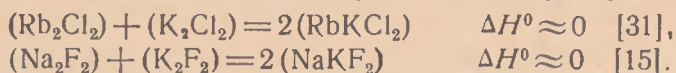
где под А и В подразумеваются не только атомы различных элементов, но и соединения, например $(KCl)_2$, $(FeCl_3)_2$ и т. д.

Такой подход, как нам кажется, позволяет лучше разобраться в вопросе о конкуренции прочности гомо- и гетеросоединений, а также позволяет в какой-то мере дифференцировать связи в сложных соединениях, типа комплексных, по сравнению с подходом с позиций образования из простых форм:

$$x(A) + y(B) = (A_x B_y). \quad (18)$$

Вопрос о конкуренции прочности гомо- и гетеросоединений включает в себя как составную часть вопрос о коррелятивной

связи этих соединений. Иными словами, с этих позиций можно, как нам кажется, понять, в какой степени те или иные комплексные соединения в паре являются продуктами взаимозамещения димеров. Строго говоря, замещение имеет место лишь тогда, когда оба гомосоединения очень близки по свойствам, как, например, в замещенных димерах хлоридов щелочных металлов, близких по положению в группе Системы. В этом случае процесс замещения энергетически почти безразличен. Например:

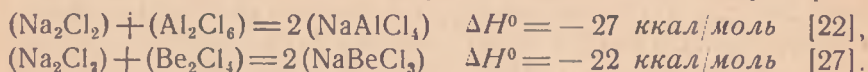


Но даже в пределах I группы по мере перехода от близких к все более удаленным щелочным металлам это безразличие постепенно снижается. Например:



Такой эффект является показателем значительно большего различия в свойствах соединений натрия и цезия, чем это имеет место у веществ, рассмотренных выше.

При переходе к двойным соединениям хлоридов щелочных металлов с хлоридами элементов II и III групп это различие должно увеличиваться, так как в той же последовательности возрастает разница в свойствах простых соединений. Например:



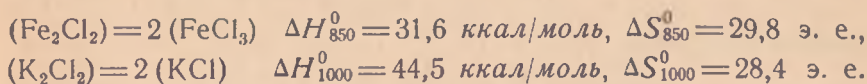
Важным обстоятельством для понимания природы паровых двойных хлоридов является то, что термическая прочность их при переходе от одних элементов к другим изменяется симбатно устойчивости димерных молекул простых хлоридов. Иллюстрацией этому служат данные, приведенные в табл. 9.

Учитывая сказанное, рассмотрим несколько подробнее и под углом зрения комплексообразования в паре вопрос о димеризации хлоридов различных элементов.

Таблица 9

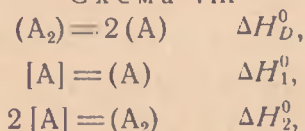
Процессы	М	ΔH^0 , ккал/моль	Литературный источник
$(\text{M}_2\text{Cl}_4) = 2(\text{MCl}_2) \dots \dots \dots \{$	Be Mg	23 39,2	[1] [54]
$\{\text{KMCl}_3\} = (\text{KCl}) + (\text{MCl}_2) \dots \dots \{$	Be Mg	48 58	[58, 27] [58, 27]
$(\text{M}_2\text{Cl}_2) = 2(\text{MCl}) \dots \dots \dots \{$	Na K	48,5 44,5	[55] [55]
$(\text{MLaCl}_4) = (\text{MCl}) + (\text{LaCl}_3) \dots \dots \{$	Na K	69,8 61,4	[37] [17]

Тензиметрические исследования, в особенности широкое применение масс-спектрометрии, привели к установлению многочисленных фактов полимеризации многих элементов и их соединений в паровой фазе и позволили рассчитать их термодинамические характеристики. Эти факты стали фундаментом нового подхода к вопросу о полимеризации соединений в парах, было сделано предположение о том, что полимеризация, и в особенности димеризация, — явление общее, а случаи, когда эксперимент не обнаруживает полимерных молекул, свидетельствуют не об отсутствии полимеризации, а об уровне чувствительности метода, о той конкуренции, которая идет между процессами сублимации (испарения) и диссоциации димерных молекул в паре. Эта конкуренция является важным фактором, определяющим степень димеризации соединений. Чтобы показать это наглядно, сравним два однотипных равновесия:



Из сопоставления характеристик этих равновесий видно, что K_2Cl_2 более устойчив, чем Fe_2Cl_6 . Однако известно, что хлорное железо в насыщенном паре при 300°C димеризовано практически полностью, тогда как пар хлористого калия в тех же условиях содержит около 4 мол. % димера. Причиной является огромная разница в общем давлении насыщенного пара — около 12 порядков. Константа деполимеризации с повышением температуры, конечно, всегда уменьшается, но процесс идет с увеличением числа газовых молекул, и поэтому крутой, экспоненциальный рост давления насыщенного пара способствует смещению равновесия в сторону димера. Эти две тенденции — рост давления и рост температуры — противоположны, они конкурируют между собой, и в зависимости от соотношения характеристик степень ассоциации в паре с температурой может уменьшаться, оставаться неизменной или возрастать. Это обстоятельство было отмечено и представлено в виде схемы еще Брюэром [57].

Схема VIII



откуда

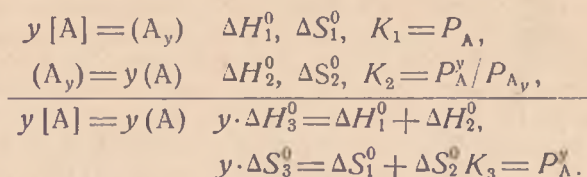
$$2\Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 = \Delta H_D^0.$$

Если $\Delta H_1^0 = \Delta H_D^0$, тогда $\Delta H_2^0 = \Delta H_1^0$, и, следовательно, соотношение димера и мономера в насыщенном паре будет неизменным при всех температурах. Если $\Delta H_1^0 > \Delta H_D^0$, то $\Delta H_1^0 < \Delta H_2^0$, т. е. содержание димерной формы в насыщенном паре будет уменьшаться, и т. д.

Выражение для степени диссоциации полимерных молекул в насыщенном паре может быть получено следующим образом.

Пусть система описывается совокупностью равновесий:

Схема IX



Общее давление в системе $P_{\text{общ}}$ и степень диссоциации полимерных молекул X можно записать так:

$$X = \frac{P_A}{yP_{A_y} + P_A}. \quad (19)$$

Сделав подстановку:

$$\begin{aligned} P_A &= a \exp \left[-\frac{\Delta H_3^0}{RT} \right], \\ P_{A_y} &= b \exp \left[-\frac{y \cdot \Delta H_3^0 - \Delta H_2^0}{RT} \right], \end{aligned} \quad (20)$$

находим:

$$X = \frac{1}{1 + y \exp \left[\frac{(y-1) \Delta S_3^0 - \Delta S_2^0}{R} \right] \cdot \exp \left[-\frac{(y-1) \Delta H_3^0 - \Delta H_2^0}{RT} \right]}. \quad (21)$$

Из уравнения (21) следует, что при условии $(y-1)\Delta H_3^0 = \Delta H_2^0$ степень диссоциации полимерных молекул не должна зависеть от температуры и близка к 20—30%. Если же указанные две величины не равны между собой, то в зависимости от того, которая из них больше, с ростом температуры степень диссоциации будет или возрастать, или убывать.

Рассмотрим в качестве примера сублимацию и испарение хлористого калия KCl. Используя следующие данные, относящиеся к 1000° K:

$$\begin{aligned} \Delta H_3^0 &= 50,2 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta H_2^0 = 44,5 \text{ ккал/моль}, \\ \Delta H_{\text{пл}}^0 &= 6,7 \text{ ккал/моль}, \\ \Delta S_3^0 &= 32,6 \text{ э. е.}, \quad \Delta S_2^0 = 28,4 \text{ э. е.}, \quad \Delta S_{\text{пл}}^0 = 6,4 \text{ э. е.}, \end{aligned}$$

получаем значения степени диссоциации димера (содержание мономера в %), приведенные в табл. 10.

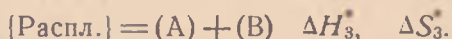
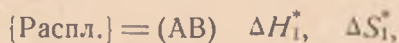
Из таблицы видно, что степень диссоциации K_2Cl_2 в насыщенном паре над твердым KCl уменьшается, а над расплавленным — незначительно возрастает.

Аналогичная картина наблюдается и в системах, где пар содержит наряду с простыми также и двойные соединения.

$T, ^\circ\text{K}$	$X, \%$	$T, ^\circ\text{K}$	$X, \%$
500	95	1100	49
1000	51	1300	51
1043	Плавление	1500	52

Пусть над расплавом компонентов А, В и продуктами их возможных ассоциаций равновесие описывается следующей схемой X:

Схема X



Степень диссоциации (AB) аналогично рассмотренному случаю (см. схему IX) равна

$$X = \frac{P_A + P_B}{P_A + P_B + 2P_{AB}}$$

Сделав подстановку

$$P_{AB} = \alpha \exp\left(-\frac{\Delta H_1^*}{RT}\right),$$

$$P_A + P_B = \beta \exp\left(-\frac{\Delta H_3^*}{RT}\right),$$

находим

$$X = \frac{1}{1 + 2 \exp\left[\frac{\Delta S_1^* - \Delta S_3^*}{R}\right] \cdot \exp\left[-\frac{\Delta H_1^* - \Delta H_3^*}{RT}\right]}. \quad (22)$$

Здесь верхний индекс (*) означает, что речь идет не об истинных термодинамических, а о брутто-характеристиках, являющихся эмпирическими константами в уравнениях

$$\lg P_{AB} = \frac{\Delta S_1^*}{4,575} - \frac{\Delta H_1^*}{4,575 T},$$

$$\lg (P_A + P_B) = \frac{\Delta S_3^*}{4,575} - \frac{\Delta H_3^*}{4,575 T}$$

в пределах линейности функций $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Из сравнения уравнений (21) и (22) видно их сходство, что свидетельствует о формальном сходстве процессов димеризации и образования двойных форм. Точно так же степень диссоциации с изменением температуры может уменьшаться, увеличиваться.

ваться и оставаться постоянной в зависимости от соотношения характеристик.

Однако помимо такого формального можно заметить сходство и по существу. Анализируя известные из литературы данные, мы видим, что по мере увеличения числа атомов галогена (хлора) в молекуле галогенида уменьшается не только энергия димеризации, но и энергия образования двойных галогенидов. Ил-

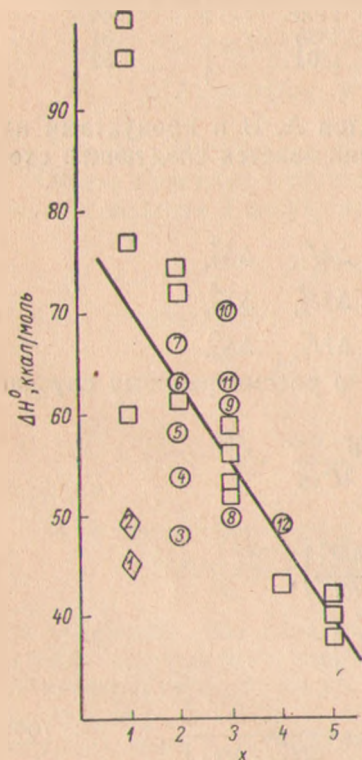


Рис. 5. Связь значений ΔH^0 и ступеней окисления x элемента M' (или M'') для процесса $(M'M''Cl_{x+1}) = (M'Cl) + (M''Cl_x)$.

1 — CsKCl₃; 2 — CsNaCl₂; 3 — KBeCl₃; 4 — NaBeCl₃; 5 — KMgCl₃; 6 — KCaCl₃; 7 — KSrCl₃; 8 — NaAlCl₄; 9 — KLaCl₄; 10 — NaLaCl₄; 11 — NaErCl₄; 12 — KThCl₅. Квадратами показаны расчетные данные для хлоридов хрома, молибдена и вольфрама.

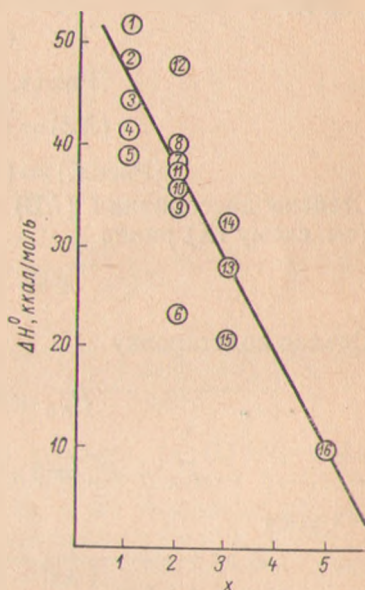


Рис. 6. Связь значений ΔH^0 и ступеней окисления элемента M для процесса $(M_2Cl_{2x}) = 2(MCl_x)$.

1 — Li₂Cl₂; 2 — Na₂Cl₂; 3 — K₂Cl₂; 4 — Rb₂Cl₂; 5 — Cs₂Cl₂; 6 — Be₂Cl₄; 7 — Mg₂Cl₄; 8 — Zn₂Cl₄; 9 — Fe₂Cl₄; 10 — Co₂Cl₄; 11 — Mn₂Cl₄; 12 — Cr₂Cl₄; 13 — Al₂Cl₆; 14 — Fe₂Cl₆; 15 — Ga₂Cl₆; 16 — W₂Cl₁₀.

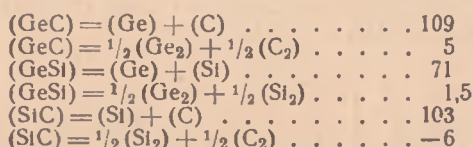
люстрацией этому служат графики (рис. 5 и 6) зависимости энергии образования из простых форм молекул димерных (рис. 6) и двойных (рис. 5) хлоридов от валентности x элемента M . Как видно из графиков, в обоих случаях отчетливо видна общая тенденция к снижению ΔH^0 с ростом x . Точки под номерами 1 и 2 на рис. 5 относятся к смешанным димерам щелочных

металлов и поэтому располагаются обособленно. Прямые линии на этих графиках проведены только для того, чтобы оттенить тенденцию в расположении точек.

Таким образом, в свойствах димерных и двойных хлоридов наблюдаются некоторые общие черты.

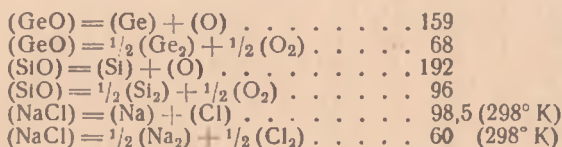
Выше кратко упоминалось об особенностях реакций распада парообразных соединений на простые димеры, энергетические эффекты которых являются количественной мерой конкуренции гомо- и гетеросоединений. Как характеристики конкуренции эти величины численно намного меньше характеристик диссоциации тех же соединений на свободные атомы, что видно из следующих примеров [1]:

ΔH^0 , ккал/моль



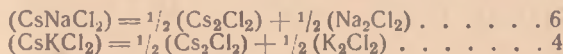
В тех случаях, когда различие в природе простых форм больше, чем у таких родственных элементов, как Ge—C, Ge—Si, Si—C, распад на димеры сопровождается значительными тепловыми эффектами, а разность между характеристиками распада на атомы и димеры становится, напротив, меньше. Например [1]:

ΔH^0 , ккал/моль



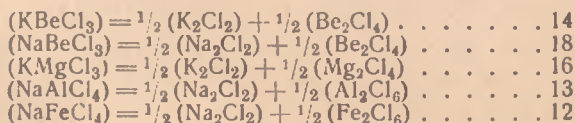
Переходя к двойным хлоридам, следует отметить, что различие свойств у хлоридов значительно меньше, чем у металлов и металлоидов. Так, например, в случае смешанных димеров хлоридов щелочных металлов энтальпия распада на простые димеры мала:

ΔH^0 , ккал/моль



В случае элементов в 2- и 3-валентном состояниях она несколько больше — около 15 ккал/моль:

ΔH^0 , ккал/моль



Для дихлоридов элементов IV периода — хрома, марганца, железа, кобальта и никеля — известны термодинамические характеристики димеризации, но нет экспериментальных данных об образовании двойных парообразных соединений с хлоридами щелочных металлов. Этот недостаток сведений может быть частично компенсирован расчетом по приведенному выше уравнению (12). Результаты такого расчета приведены в табл. 11, из которой видно, что исходные для расчета величины с индексами 4, 2 и D изменяются довольно заметно, а величина ΔH_5^0 остается практически неизменной, хотя и несколько меньшей, чем в приведенных выше примерах для Be, Mg и Al. Последнее объясняется различием в положении сравниваемых элементов в Периодической системе, а небольшая величина этого различия говорит о достаточном постоянстве рассматриваемой характеристики. О том же свидетельствует и такой пример.

Таблица 11

MCl_x	$(KMCl_{x+1}) = (KCl) + (MCl_x)$		$[MCl_x] = (MCl_x)$		$(M_2Cl_{2x}) = 2(MCl_x)$	$(KMCl_{x+1}) = 1/2 (K_2Cl_2) + 1/2 (M_2Cl_{2x})$
	ΔH_4^0 ккал/моль	ΔS_4^0 э. е.	ΔH_2^0 ккал/моль	ΔS_2^0 э. е.	ΔH_D^0 ккал/моль	ΔH_5^0 ккал/моль
CrCl ₂ . .	58	30	60	40	47,9	12
MnCl ₂ . .	53	30	44	34,5	37,7	12
FeCl ₂ . .	52	30	44,0	36,4	32,0	12
CoCl ₂ . .	52	30	40	33	35,5	12
NiCl ₂ . .	53	30	48	38	39,6	11
FeCl ₃ . .	50	30	32,3	42,9	31,6	10
CrCl ₃ . .	52	30	47,6	37,4	(38)*	(11)

* Вычислено нами (принято $\Delta H_4^0 = 11$ ккал).

В данных [20] по хлоридам вольфрама имеется характеристика процесса димеризации WCl_5 :



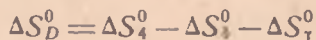
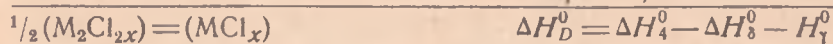
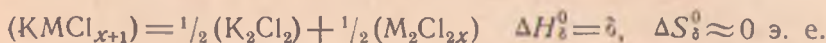
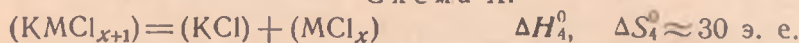
Используя расчетную величину ΔH_5^0 из табл. 6 для $KWCl_6$, равную 42 ккал/моль, получаем для процесса



Таким образом, все приведенные примеры свидетельствуют о том, что величина ΔH_5^0 (см. схему XI) мало изменяется при переходе от одних элементов к другим. Если бы она была постоянной для любых пар хлоридов щелочных и иных элементов, то

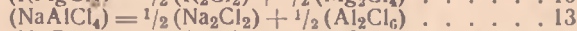
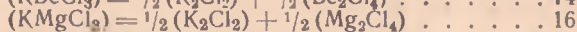
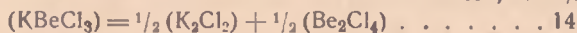
имелась бы возможность с ее помощью вычислять значения энергии димеризации хлоридов практически всех элементов, исходя из схемы XI.

Схема XI



Однако постоянство ΔH_5^0 при переходе от одних элементов к другим в рядах и подгруппах Системы кажется маловероятным. По-видимому, следует ожидать некоторой тенденции к изменению, подобной той, которая видна в следующем примере:

ΔH^0 , ккал/моль



К сожалению, все известные данные о димеризации хлоридов 2- и 3-валентных элементов ограничиваются Be_2Cl_4 (приближенные данные [59]), Mg_2Cl_4 [54], Zn_2Cl_4 [60], Fe_2Cl_4 [61, 11], Cr_2Cl_4 [61], Mn_2Cl_4 [61], Co_2Cl_4 [61], Ni_2Cl_4 [61], Al_2Cl_6 [1], Fe_2Cl_6 [10], Ca_2Cl_6 [63, 62], т. е. элементами верхней части Периодической системы.

Кроме того, даже и эти данные в ряде случаев нельзя считать достаточно надежными. Например, для димеризации $ZnCl_2$ предложены исключаяющие друг друга значения $\Delta H^0 = -6,4$ [1] и $-40,1$ ккал/моль [60]; для димеризации $TiCl_3$ $-67,0$ [64] и $-17,0$ ккал/моль [65]. В подавляющем большинстве данные единичны, не проверены в других исследованиях. Все это затрудняет нахождение численных значений ΔH_5^0 . Однако сам по себе эффект не очень велик, поэтому можно надеяться на то, что даже грубое приближение не внесет серьезных ошибок в последующие расчеты. Выше было показано, что для некоторых следующих в группах друг за другом элементов во II и III периодах Системы значения ΔH_5^0 отличаются примерно на 2 ккал/моль.

Исходя из этого, можно принять следующую приближенную схему изменения ΔH_5^0 при переходе от II периода к VI:

ΔH_5^0 , ккал/моль

II 14

III 16

IV (18)

V (20)

VI (22)

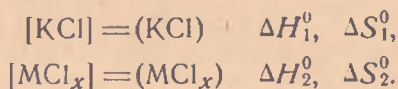
Учитывая сказанное, можно предложить способ оценочного расчета энергии димеризации хлоридов. Объединяя уравнение (11) с величиной ΔH_D^0 из схемы XI, находим для процесса диссоциации димера



следующее выражение:

$$\Delta H_D^0 = \left(\frac{30 - \Delta S_2^0}{\Delta S_1^0} \right) \cdot \Delta H_1^0 + \left(\frac{30 + \Delta S_2^0 - \Delta S_1^0}{\Delta S_2^0} \right) \Delta H_2^0 + (\Delta S_2^0 + \Delta S_1^0 - 30) 0,6 - 2\delta, \quad (23)$$

где индексы 1 и 2 относятся к равновесиям



Поскольку при переходе от одних хлоридов к другим характеристики сублимации KCl остаются практически неизменными, выражение (23) упрощается:

$$\Delta H_D^0 = \left(1 - \frac{2,6}{\Delta S_2^0} \right) \cdot \Delta H_2^0 - 0,94 \cdot \Delta S_2^0 - 2\delta + 48. \quad (24)$$

В этом уравнении два слагаемых мало изменяются при переходе от одних соединений к другим: значения ΔS_2^0 могут изменяться в интервале примерно 30–45 э. е., величина δ — от 14 до 22 единиц (для элементов I группы или других в одновалентном состоянии δ принимает более низкие значения, порядка 10 единиц). В то же время ΔH_2^0 может изменяться в пределах 1,5–2 порядков, в силу чего изменения ΔH_D^0 оказываются симбатными изменениям ΔH_2^0 (сублимации второго партнера), а по величине ΔH_D^0 могут быть как большими положительными (например, для $SrCl_2$ $\Delta H_D^0 = 50$ ккал/моль), так и небольшими отрицательными (например, для $TiCl_4$ $\Delta H_2^0 = -10,7$ ккал/моль, $\Delta S_2^0 = 29,7$ э. е., откуда $\Delta H_D^0 \approx -6$ ккал/моль, а $X \approx 4 \cdot 10^{-8}\%$, при темп. кип.). Уравнение (24) интересно также и в том отношении, что оно устанавливает качественное соотношение между ΔH_D^0 и ΔH_2^0 , а именно:

$$\Delta H_2^0 > \Delta H_D^0, \quad \text{или} \quad \frac{\Delta H_2^0}{\Delta H_D^0} > 1.$$

И действительно, если член $0,94 \cdot \Delta S_2^0 = 28$, а $2\delta = 32$, то их сумма будет больше 48. Следовательно, сумма последних трех членов, как правило, должна быть отрицательной, в силу чего и получается указанное выше неравенство. Иллюстрацией тому

могут служить данные, приведенные в табл. 12. Здесь ΔH_2^0 является характеристикой процесса сублимации: $[MCl_x] = (MCl_x)$, а ΔH_D^0 — процесса диссоциации димера: $(M_2Cl_{2x}) = 2(MCl_x)$.

Таблица 12

Соединение	$\frac{\Delta H_2^0}{1/2 \cdot \Delta H_D^0}$	Соединение	$\frac{\Delta H_2^0}{1/2 \cdot \Delta H_D^0}$	Соединение	$\frac{\Delta H_2^0}{1/2 \cdot \Delta H_D^0}$
LiCl	1,90	BeCl ₂ . . .	2,70	CoCl ₂ . . .	2,20
NaCl	2,12	MgCl ₂ . . .	2,48	NiCl ₂ . . .	2,44
KCl	2,26	ZnCl ₂ . . .	5	GaCl ₃ . . .	1,86
RbCl	2,34	CrCl ₂ . . .	2,48	InCl ₃ . . .	2,4
CsCl	2,40	MnCl ₂ . . .	2,34	FeCl ₃ . . .	2,04
TiCl	3,34	FeCl ₂ . . .	2,74	WCl ₅ . . .	2,64

Учитывая все сказанное выше и используя уравнение (24), перейдем к оценке характеристик димеризации хлоридов элементов II и III групп Периодической системы.

Результаты такой оценки приведены в табл. 13, а также на рис. 7.

Из приведенных здесь величин обращают на себя внимание значения ΔH_D^0 хлоридов Ca, Sr, Ba, Sc, V и La, неизвестные по результатам экспериментальных исследований (9-й столбец, табл. 13). Хотя они оказались очень большими, порядка нескольких десятков килокалорий, это не противоречит известным указаниям на их мономерность в парах. Как видно из последнего столбца табл. 13, ожидаемое процентное содержание димеров в области масс-спектрометрического интервала давлений ничтожно мало и вряд ли доступно прямому определению. Тенденция же молекул хлоридов к димеризации велика и в плане сопоставления прочности димерных и двойных хлоридов (гомо- и гетеросоединений) представляет существенный интерес. В этой связи было бы желательным сопоставить между собой характеристики трех процессов — сублимации, димеризации и комплексобразования, которые, как нам кажется, имеют много общего. Значения характеристик этих трех процессов при переходе от од-

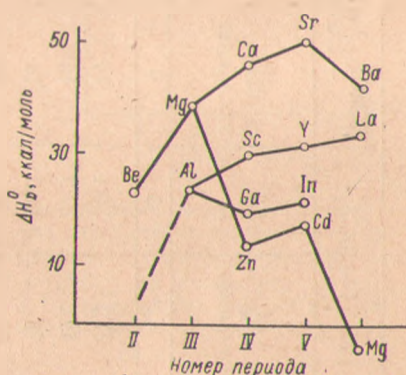


Рис. 7. Зависимость ΔH^0 процессов диссоциации димера $(M_2Cl_{2x}) = 2(MCl_x)$ от положения металла в Периодической системе для элементов дополнительных подгрупп.

Таблица 13

MCl _x	(KMC ₁ Cl _{x+1}) = (KCl) + + (MCl _x)		[MCl _x] = (MCl _x)		(KMC ₁ Cl _{x+1}) = 1/2(K ₂ Cl ₂) + + 1/2 (M ₂ Cl _{2x})		(M ₂ Cl _{2x}) = = 2 (MCl _x)		Степень ассоциа- ции, %	
	ΔF^0_4 , ккал/моль	ΔS^0_4 , э. е.	ΔF^0_2 , ккал/моль	ΔS^0_2 , э. е.	ΔF^0_6 , ккал/моль	ΔS^0_6 , э. е.	экспер.	оценка	при кипении	при 1600 °К
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
BeCl ₂ . . .	48	24	31,3	39,4	14	0	28 (37)	24	70	—
MgCl ₂ . . .	58	31	49,6	34,9	16	0	39	40	5,7	5,7
CaCl ₂ . . .	63	30	76	40,5	18	0	—	45	1,4	0,4
SrCl ₂ . . .	67	32	72	34	20	0	—	50	2,8	0,8
BaCl ₂ . . .	(65)	(30)	68	31,5	22	0	—	42	0,6	0,1
ZnCl ₂ . . .	(47)	(30)	37,1	40,7	18	0	40 (6,4)	14	—	—
CdCl ₂ . . .	(51)	(30)	41,3	36,5	20	0	2,8	18	—	—
HgCl ₂ . . .	(42)	(30)	18,6	33,4	22	0	1,9	—4	—	—
AlCl ₃ . . .	(50)	(30)	25,5	48,1	16	0	28	24	100	—
ScCl ₃ . . .	(55)	(30)	—	—	18	0	—	30	—	—
VCl ₃ . . .	(58)	(30)	70	45	20	0	—	32	0,03	0,01
LaCl ₃ . . .	61	33	77	46	22	0	—	34	0,3	0,1
GaCl ₃ . . .	(50)	(30)	(19,5)	(35)	18	0	21	20	—	—
InCl ₃ . . .	(53)	(30)	(27)*	(40)*	20	0	—	22	—	—

* Рассчитано из общего давления сублимации с учетом димеризации для GaCl₃.

них элементов к другим изменяются симбатно, что отчетливо видно из сравнения столбцов 2, 4 и 9 (табл. 13), а также рис. 7, 8, 9. На этих рисунках отчетливо виден качественно одинаковый характер зависимости, хотя количественное различие достаточно велико. Так, значения ΔH° сублимации хлоридов элементов II и III групп Периодической системы (рис. 8) занимает интервал от 6 до 76 ккал/моль, энергия диссоциации димеров (рис. 7) — от

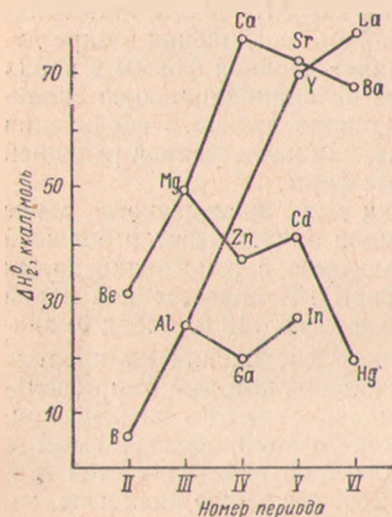


Рис. 8. Зависимость ΔH° процессов $[MCl_x] = (MCl_x)$ от положения металла в Периодической системе для элементов дополнительных подгрупп.

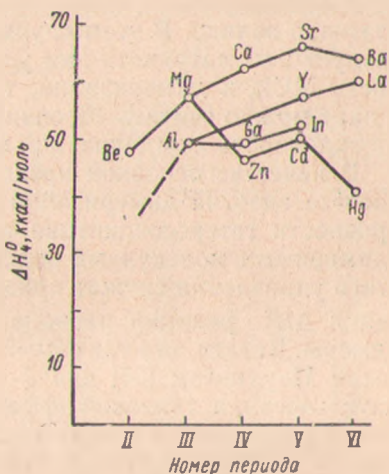


Рис. 9. Зависимость ΔH° процессов диссоциации комплексных соединений $(KMcI_{x+1}) = (KCl) + (McI_x)$ от положения металла в Периодической системе для элементов дополнительных подгрупп.

—4 до 50 ккал/моль, энергия диссоциации двойных соединений (рис. 9)—от 42 до 67 ккал/моль, т. е. в указанной последовательности процессов наблюдается уменьшение энергетического интервала характеристик. Это не удивительно, так как энергия сублимации является характеристикой гетерогенного процесса, связанного с резким изменением состояния и структуры при переходе в пар — с изменением координационного числа и разрывом межмолекулярных связей; энергия распада димеров связана с различием только внутримолекулярных характеристик, а молекулы двойных соединений содержат в качестве одинаковой для всех них составляющей молекулу хлорида щелочного металла, что дополнительно нивелирует свойства двойных соединений.

В целом, наиболее низкие значения ΔH° получаются для энергии димеризации, выше — для энергии сублимации и самые высокие — для энергии диссоциации двойных соединений.

Такая последовательность интересна и в другом отношении. Из соотношения

$$\Delta H_4^0 > \Delta H_1^0 + \Delta H_D^0$$

следует, что если

$$\Delta H_D^0 < \Delta H_1^0$$

и соединение MCl_x достаточно труднолетуче (см. например, данные для $KLaCl_4$ в табл. 13), то димеризация MCl_x экспериментально может быть неощутима, тогда как ΔH_4^0 достаточно велика и, следовательно, содержание двойного соединения в паре достаточно велико. В этом случае наличие двойной формы в парах следует рассматривать как указание на принципиальную склонность MCl_x к димеризации, т. е. наличие двойного соединения в паре можно считать «проявителем», или качественной реакцией на склонность к димеризации простых форм.

В качестве основной предпосылки для приведенного выше расчета энергий димеризации хлоридов явился тезис о большей прочности гетеросоединения по сравнению с гомосоединениями (димерными молекулами простых форм). Количественной мерой этого упрочнения служат приведенные в табл. 13 (столбец 6) значения ΔH_4^0 реакций распада двойного соединения на простые димеры. Кстати, это тот самый тип реакции, который был использован Паулингом [66] для формулировки понятия электроотрицательности, а тепловой эффект таких реакций, обозначаемый Δ , был им положен в основу шкалы электроотрицательностей атомов различных элементов. Однако, проводя такую аналогию, мы далеки от мысли переносить выводы и понятия, относящиеся к элементам, на химические соединения.

До сих пор, когда шла речь о двойных парообразных соединениях, имелись в виду комбинации хлоридов щелочных металлов с хлоридами элементов других групп Системы, хотя известны и иные случаи образования двойных парообразных хлоридов. Так, известно [67—69], что в системе $BeCl_2-AlCl_3$ в пар переходит двойное соединение $BeAlCl_5$, а в системе $FeCl_3-AlCl_3$ — двойное соединение $FeAlCl_6$, в системах хлоридов одного и того же элемента, но разной валентности — такие соединения, как, например, In_2Cl_3 , и т. д.

Исходя из данной выше схемы, можно произвести ориентировочный расчет термодинамических характеристик двойных хлоридов элементов в двух- и трехвалентном состояниях. Поскольку различие в степени ионности молекул простых форм здесь значительно меньше, чем в том случае, если бы одним из партнеров был хлорид щелочного металла, можно предположить, что тепловой эффект реакций распада двойных соединений на простые димеры будет мал и даже близок к нулю. Например:

$$(FeAlCl_6) = \frac{1}{2}(Fe_2Cl_6) + \frac{1}{2}(Al_2Cl_6) \quad \Delta H^0 \approx 0 \text{ ккал/моль,}$$

$$(BeAlCl_5) = \frac{1}{2}(Be_2Cl_4) + \frac{1}{2}(Al_2Cl_6) \quad \Delta H^0 \approx 0 \text{ ккал/моль.}$$

Если это так, тогда для расчета энтальпии образования парообразной формы двойного хлорида должно быть справедливым соотношение

$$\Delta H_4^0 = \Delta H_{D_1}^0 + \Delta H_{D_2}^0,$$

где D_1 и D_2 относятся к соединениям $(M'Cl_x)_2$ и $(M''Cl_y)_2$ соответственно.

Результаты произведенного оценочного расчета приведены в табл. 14.

Таблица 14

$M'M''Cl_{x+y}$	$\Delta H_D^0, \text{ккал/моль}$		$2\Delta H_D^0, \text{ккал/моль}$		$\Delta H^0, \text{ккал/моль}$	
	$M'Cl_x$	$M''Cl_y$	$(M'Cl_x)_2$	$(M''Cl_y)_2$	$(M'M''Cl_{x+y}) = (M'Cl_x) + (M''Cl_y)$	$[M'Cl_x] + [M''Cl_y] = (M'M''Cl_{x+y})$
FeAlCl ₈ . . .	32,3	25,5	31,6	28	30	28
GaAlCl ₆ . . .	19,5	25,5	21	28	25	20
BeAlCl ₅ . . .	31,3	25,5	23	28	26	31
BeZnCl ₄ . . .	31,3	37,1	23	14	19	49
BeFeCl ₄ . . .	31,3	44,0	23	32,0	28	47
BeCaCl ₄ . . .	31,3	76,0	23	46	35	72
CaLaCl ₅ . . .	76,0	77,0	46	33	40	113
CaSrCl ₄ . . .	76,0	72,0	46	50	48	100
Fe ^(III) Fe ^(III) Cl ₅ .	32,3	44,0	31,6	32,0	32	34

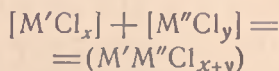
Те же данные приведены и на рис. 10 в виде сравнения ΔH^0 процессов сублимации простых форм (мономеров) и процесса

$$[M'Cl_x] + [M''Cl_y] = (M'M''Cl_{x+y}).$$

Из данных табл. 14 и рис. 10 видно, что соединения, характеризующиеся сравнимыми по величине значениями энергии сублимации и димеризации простых форм, вероятнее всего имеют в парах достаточно высокую концентрацию двойных соединений. Так, для BeAlCl₅ ΔH^0 перехода в пар двойного соединения не превышает значений ΔH^0 сублимации простых форм, а в случае FeAlCl₆ даже лежит ниже среднего значения их. Аналогичную картину можно наблюдать и для InAlCl₆ и особенно GaAlCl₆.

Интересным является случай возможного взаимодействия FeCl₂ и FeCl₃ в паровой фазе. Точка на рис. 10, отвечающая двойному парообразному соединению Fe₂Cl₅, лежит ниже линии среднеарифметических значений ΔH^0 сублимации простых форм. Это означает, что давление пара этой формы будет выше, чем FeCl₂, приближаясь к давлению FeCl₃. В других комбинациях сравнительно легколетучих форм, таких, как BeCl₂ + ZnCl₂, BeCl₂ + FeCl₂, образование заметных количеств парообразных двойных соединений BeZnCl₄ и BeFeCl₄ маловероятно,

показателем чего служит значительно большая величина ΔH^0 перехода в пар этих форм по сравнению с ΔH^0 сублимации простых форм. Причина этого заключается в том, что в случае FeCl_2 и особенно в случае ZnCl_2 энергия димеризации значительно меньше энергии сублимации (для FeCl_2 $\Delta H_{\text{субл}}^0 = 44$ ккал/моль, $\Delta H_{\text{дим}}^0 = 32$ ккал/моль; для ZnCl_2 $\Delta H_{\text{субл}}^0 = 37,1$ ккал/моль, $\Delta H_{\text{дим}}^0 \approx 14$ ккал/моль). Остальные случаи, рассмотренные в табл. 14 и на рис. 10, представляют собой комбинацию либо легколетучего соединения с труднолетучим ($\text{BeCl}_2 + \text{CaCl}_2$), либо двух труднолетучих соединений ($\text{SrCl}_2 + \text{CaCl}_2$, $\text{LaCl}_3 + \text{CaCl}_2$). Во всех этих случаях труднолетучие партнеры обладают хотя и большой энергией димеризации (например, для CaCl_2 $\Delta H_{\text{дим}}^0 = 46$ ккал/моль), но еще более превышающей ее по величине энергией сублимации (для CaCl_2 $\Delta H_{\text{субл}}^0 = 76$ ккал/моль). В результате энтальпия процесса



получается или близкой к $\Delta H_{\text{субл}}^0$ самого труднолетучего из компонентов (CaBeCl_4), или даже значительно превышает эту величину ($\text{CaLaCl}_5, \text{SrCaCl}_4$).

Следовательно, чем больше разница между энергией сублимации и димеризации, точнее, чем больше превышение энергии сублимации над энергией димеризации, тем меньше удельный вес двойной формы в общем балансе паровой фазы. Этот вывод, справедливый в отношении устойчивости в парах любых двойных соединений, является очевидным, если исходить из следующей термохимической схемы:

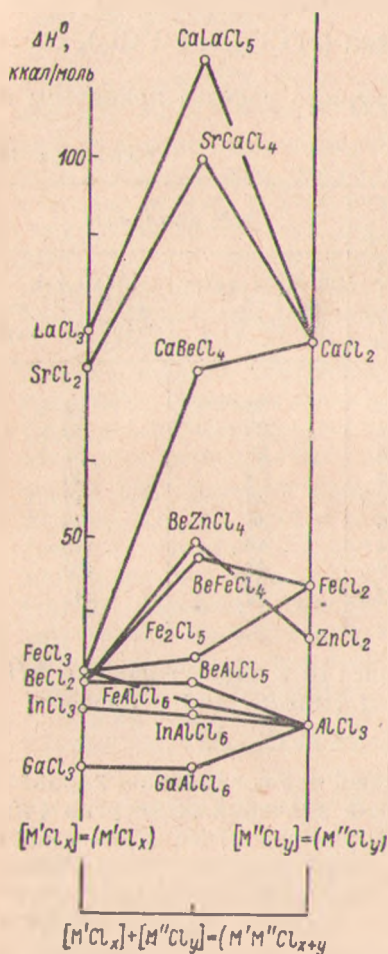
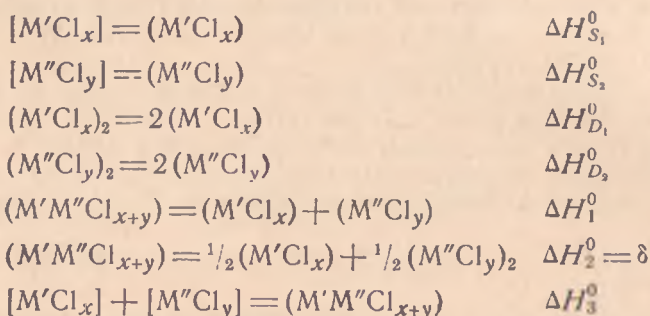


Рис. 10. Значения ΔH^0 сублимации простых форм $M'Cl_x$ и $M''Cl_y$ и процесса $[M'Cl_x] + [M''Cl_y] = (M'M''Cl_{x+y})$.

гигиены, а также в области химии, физики, биологии и других наук. В настоящее время в области химии, физики, биологии и других наук наблюдается быстрый рост научных исследований, что требует от химиков, физиков, биологов и других ученых более широкого знания в области химии, физики, биологии и других наук.

Схема XII



Уравнение теплового баланса для такой совокупности равновесий имеет вид

$$2\Delta H_3^0 - (\Delta H_{S_1}^0 + \Delta H_{S_2}^0) = (\Delta H_{S_1}^0 + \Delta H_{S_2}^0) - (\Delta H_{D_1}^0 + \Delta H_{D_2}^0 + 2\delta). \quad (25)$$

Левая часть этого уравнения представляет собой разницу между среднеарифметической величиной энтальпии сублимации простых форм и величиной ΔH_3^0 , т. е. является мерой участия двойного соединения в общем наборе форм паровой фазы. Большой доле участия соответствует условие

$$(\Delta H_{S_1}^0 + \Delta H_{S_2}^0) \geq 2\Delta H_3^0$$

и, следовательно, условие

$$(\Delta H_{D_1}^0 + \Delta H_{D_2}^0 + 2\delta) \geq (\Delta H_{S_1}^0 + \Delta H_{S_2}^0). \quad (26)$$

В большинстве своем $\Delta H_D^0 > \Delta H_S^0$, а условие $\Delta H_D^0 \approx \Delta H_S^0$ имеет место лишь в случае $AlCl_3$, $FeCl_3$, $GaCl_3$, $LaCl_3$ и $NaCl$. В случае, когда $\delta \gg 0$, условие (26) выдерживается даже при $\Delta H_D^0 < \Delta H_S^0$, как это имеет место при образовании двойных соединений на основе хлоридов щелочных металлов. Именно поэтому такие двойные соединения содержатся в заметных количествах в паре даже в тех случаях, когда димер второго партнера (хлорида нещелочного металла) не обнаруживается существующими экспериментальными методами (т. е. при условии $\Delta H_D^0 \ll \Delta H_S^0$). Напротив, если $\delta \approx 0$, условие (26) выполняется только при $\Delta H_D^0 \approx \Delta H_S^0$. Мы предположили, что для комбинаций хлоридов элементов в двух- и более валентных состояниях величина δ близка к нулю. В этом случае достаточно устойчивые двойные соединения в паре могут образовывать лишь такие хлориды, для которых $\Delta H_D^0 \approx \Delta H_S^0$, т. е. $AlCl_3$ ($\Delta H_S^0 = 25,5$ ккал/моль, $\Delta H_D^0 = 28$ ккал/моль), $FeCl_3$ ($\Delta H_S^0 = 32,5$ ккал/моль, $\Delta H_D^0 = 31,6$ ккал/моль), $GaCl_3$ ($\Delta H_S^0 = 19,5$ ккал/моль, $\Delta H_D^0 = 21$ ккал/моль) и, возможно, некоторых других, данные для которых пока отсутствуют.

К сожалению, данных, касающихся двойных соединений такого типа, в литературе пока очень мало, и для подтверждения сказанного выше мы имеем лишь факты существования парообразных BeAlCl_5 и FeAlCl_6 .

Что касается двойных соединений, образованных одним и тем же элементом, но в различных валентных состояниях, типа Fe_2Cl_5 , то в этом случае интересным является вопрос о влиянии процессов образования парообразных двойных соединений на устойчивость последних в отношении диссоциации по ступеням окисления.

В конкретном случае Fe_2Cl_5 речь идет о конкуренции процессов [11, 10]:

	ΔH^0 , ккал/моль	ΔS^0 , э. е.
$(\text{FeCl}_3) = (\text{FeCl}_2) + 1/2 (\text{Cl}_2) \dots\dots\dots$	25,0,	19,6
$(\text{Fe}_2\text{Cl}_6) = (\text{Fe}_2\text{Cl}_5) + 1/2 (\text{Cl}_2) \dots\dots\dots$	25,	20
$(\text{Fe}_2\text{Cl}_6) = (\text{Fe}_2\text{Cl}_4) + 1/2 (\text{Cl}_2) \dots\dots\dots$	25,	23

В этом примере диссоциации простой и двойных форм оказываются энергетически неразличимыми, т. е. образование двойных соединений заметно не сказывается на энергетике отщепления хлора.

В общем виде вывод можно сделать, исходя из следующей термохимической схемы:

Схема XIII

$(\text{MCl}_x) = (\text{MCl}_{x-1}) + 1/2 (\text{Cl}_2)$	ΔH_1^0	ΔS_1^0
$(\text{M}_2\text{Cl}_{2x}) = 2 (\text{MCl}_x)$	$\Delta H_{D_1}^0$	$\Delta S_{D_1}^0$
$(\text{M}_2\text{Cl}_{2x-1}) = (\text{MCl}_x) + (\text{MCl}_{x-1})$	ΔH_2^0	ΔS_2^0
$(\text{M}_2\text{Cl}_{2x}) = (\text{M}_2\text{Cl}_{2x-1}) + 1/2 (\text{Cl}_2)$	ΔH_3^0	ΔS_3^0
$(\text{M}_2\text{Cl}_{2(x-1)}) = 2 (\text{MCl}_{x-1})$	$\Delta H_{D_1}^0$	$\Delta S_{D_1}^0$

исходя из которой имеем соотношения

$$\Delta H_3^0 - \Delta H_1^0 = \Delta H_{D_1}^0 - \Delta H_2^0, \quad (27)$$

$$\Delta S_3^0 - \Delta S_1^0 = \Delta S_{D_1}^0 - \Delta S_2^0 \approx 0. \quad (28)$$

Левая часть соотношений (27) и (28) и является количественной мерой конкуренции процессов диссоциации простых и двойных форм. Что касается соотношения (28), то в связи с одинаковостью пробега первой и четвертой реакций, можно принять $\Delta S_1^0 \approx \Delta S_3^0$ (так же как и $\Delta S_{D_1}^0 \approx \Delta S_2^0$). Из соотношения же (27) следует условие повышенной устойчивости двойного соединения по сравнению с простым в отношении отщепления хлора:

$$\Delta H_3^0 > \Delta H_1^0,$$

откуда

$$\Delta H_{D_1}^0 > \Delta H_2^0,$$

т. е. условие большей устойчивости димера по сравнению с двойным соединением в отношении распада на простые формы. Но поскольку величины ΔH_2^0 в конкретных случаях не определены, можно в качестве приближения принять указанное выше условие: $\delta \approx 0$. Тогда выражение (27) примет вид

$$\Delta H_3^0 - \Delta H_1^0 = 1/2 (\Delta H_{D_1}^0 - \Delta H_{D_2}^0), \quad (29)$$

т. е. условием стабилизации в паре двойных соединений относительно простых будет соотношение

$$\Delta H_{D_1}^0 > \Delta H_{D_2}^0.$$

Это означает, что двойное соединение будет труднее диссоциировать на хлор, чем простое, если энтальпия димеризации более высокой формы MCl_x окажется больше энтальпии димеризации продукта распада MCl_{x-1} .

В приведенном выше примере с хлорным железом $\Delta H_{D_1}^0 = 31,6$ ккал/моль, а $\Delta H_{D_2}^0 = 32$ ккал/моль, т. е. практически имело место равенство $H_{D_1}^0 = H_{D_2}^0$, что и определило равную устойчивость к диссоциации $FeCl_3$ и Fe_2Cl_6 . Однако такое совпадение является частным, а в общем случае можно ожидать заметного влияния процессов образования двойных соединений на термическую устойчивость последних в отношении диссоциации по ступеням окисления.

Заканчивая обсуждение рассмотренного выше вопроса о комплексообразовании в паре при высоких температурах на примерах двойных хлоридов щелочных металлов и элементов других групп Периодической системы, следует сказать следующее.

Последние годы, как известно ознаменовались установлением фактов существования многочисленных полимерных и комплексных парообразных соединений, например гидратов типа кислот и оснований, комплексных галогенидов, соединений типа оксигалогенидов и т. д. Термодинамический анализ литературных и наших экспериментальных данных показывает, что причина такого разнообразия парообразных форм и превращений в паре заключается в определенном упрочнении многих из этих соединений при переходе в пар, а также в том, что природа таких соединений несколько иная, чем у аналогичных форм в конденсированном состоянии.

Именно это и определило основные цели изложенной выше работы, которые были сформулированы следующим образом:

а) определение условий стабилизации или дестабилизации соединений при переходе в парообразное состояние в отношении процессов диссоциации и диспропорционирования по ступеням окисления, замещения и координации;

б) корреляция между термической прочностью паробразных соединений и продуктов их распада, находящихся в димерном состоянии.

В результате проведенной работы и в соответствии с определением понятия стабилизации соединений при переходе в пар сделан вывод о том, что условие стабилизации однозначно определяется соотношением характеристик сублимации (испарения) всех участников реакции.

Показано, что существует закономерная связь между термодинамическими характеристиками сублимации, димеризации и комплексообразования в паре.

Показано, что корреляция между термической прочностью комплексных соединений и димеризованных продуктов их распада в большей степени проявляется в том случае, если свойства димеров простых форм близки между собой. С увеличением же разницы в свойствах последних корреляция уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Веденеев и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М., Изд. АН СССР, 1962.
2. П. И. Федоров, М. Н. Шахова. Изв. высш. уч. зав. Химия и химич. технол., 4, № 4, 550, 1961.
3. M. Farber, Y. Blauer. Trans. Farad. soc., 58, No 479, 2090, 1962.
4. O. Glemser. Angew. Chem., 73, Nr 24, 785, 1961.
5. O. Glemser, H. Wendlandt. Advances in inorg. chem., 5. Ed. H. Emeleus, A. Sharp, 1963.
6. Н. С. Афонский. ЖНХ, 7, № 11, 2640, 1962.
7. R. Lavilla, S. Bauer. J. Amer. chem. soc., 85, 22, 3597, 1963.
8. Г. И. Новиков, А. К. Баев. ЖНХ, 9, № 7, 1669, 1964.
9. Л. Н. Сидоров. Автореф. канд. диссерт. МГУ, 1963.
10. L. Wilson, N. Gregory. J. phys. chem., 62, 433, 1958.
11. R. Schoonmaker, R. Porter. J. chem. phys., 29, 116, 1958.
12. А. Н. Рябов. Автореф. канд. диссерт. ЛГУ, 1961.
13. Термические константы неорганических веществ. Сост. Э. В. Брицке и др. М.—Л., Изд. АН СССР, 1949.
14. O. Glemser, H. Ackermann. Zs. anorg. u. allg. Chem., 325, 281, 1963.
15. М. Инграм, Дж. Драуарт. Исследования при высоких температурах. Ред. В. А. Кириллин, А. Е. Шейндлин. М., ИЛ, 1962.
16. Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский. Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем. Изд. АН СССР, 1963.
17. А. К. Баев. Автореф. канд. диссерт. ЛГУ, 1962.
18. Н. В. Андреева. Автореф. канд. диссерт. ЛГУ, 1959.
19. О. Г. Поляченко. Автореф. канд. диссерт. Изд. ЛГУ, 1963.
20. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. Тр. Моск. хим.-техн. ин-та, вып. 34. М., 1961.
21. G. Verhagen, F. Stafford, P. Goldinger, M. Ackermann. Trans. Farad. soc., 58, No 10, 1926, 1962.
22. Н. В. Галицкий. Автореф. канд. диссерт. Л., 1964.
23. А. В. Тарасов, А. Б. Поспелов, Г. И. Новиков. Вестник ЛГУ № 22, вып. 4, 101, 1965.
24. I. Drowart, G. De Maria, A. Boerboom, M. Inghram. J. chem. phys., 30, 308, 1959.

25. Л. Н. Сидоров, П. А. Акишиц, В. И. Белоусов, В. Б. Шольц. *ЖНХ*, **38**, № 1, 146, 1964.
26. K. Sense, R. Stone. *J. phys. chem.*, **62**, No 4, 453, 1958.
27. Г. И. Новиков, А. Л. Кузьменко. *Вестник ЛГУ*, № 16, вып. 3, 165, 1964.
28. R. Porter, E. Zeller. *J. Chem. Phys.*, **33**, No 3, 858, 1960.
29. K. Sense, R. Stone. *J. Phys. Chem.*, **62**, No 11, 1411, 1958.
30. K. Sense, C. Alexander, R. Bouman, R. Filbert. *J. phys. chem.*, **61**, 337, 1957.
31. А. Л. Кузьменко, Г. И. Новиков. *Вестник ЛГУ*, № 22, вып. 4, 102, 1964.
32. S. Datz, W. Smith, E. Taylor. *J. chem. phys.*, **34**, No 2, 558, 1961.
33. E. Schries, H. Clark. *J. phys. chem.*, **67**, 1259, 1963.
34. С. А. Фрид, О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков. *ЖНХ*, **9**, № 4, 1017, 1964.
35. V. Rao, P. Kusch. *J. chem. phys.*, **34**, No 3, 838, 1961.
36. E. Dewing. *J. Amer. chem. soc.*, **77**, No 9, 269, 1955.
37. Г. И. Новиков, В. Д. Толмачева. *ЖНХ* **10**, № 12, 2712, 1965.
38. Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков. *ЖНХ* **10**, № 12, 2706, 1965.
39. Г. И. Новиков, А. К. Баев. *ЖНХ*, **9**, № 7, 1672, 1964.
40. Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков. *ЖНХ*, **10**, № 8, 1668, 1965.
41. Су Мян-цзеи, Г. И. Новиков. *ЖНХ* **11**, № 3, 498, 1966.
42. К. Б. Яцимирский. *Термохимия комплексных соединений*. М., Изд. АН СССР, 1952.
43. Л. В. Гурвич и др. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*, т. II. М., Изд. АН СССР, 1962.
44. S. Flengas, M. Ingraham. *J. chem.*, **38**, No 6, 813, 1960.
45. B. Ehrlich, E. Framm. *Zs. Naturforsch.*, **9b**, 326, 1954.
46. B. G. Korschunov, N. W. Gregory. *Inorg. chem.*, **3**, No 3, 451, 1964.
47. H. Smith, K. Lombard. *J. Amer. chem. soc.*, **37**, 38, 1915.
48. H. Smith, K. Lombard. *J. Amer. chem. soc.*, **37**, 2055, 1915.
49. Rodebush, Michalek. *Proc. Natl. Acad. sci.*, **14**, 131, 1928.
50. А. В. Суворов. Автореф. канд. диссерт. ЛГУ, 1961.
51. А. Р. Курбанов. Автореф. канд. диссерт. ЛГУ, 1962.
52. Б. Н. Шарупин. Автореф. канд. диссерт. ЛГУ, 1960.
53. Ан. Н. Несмеянов, Л. А. Сазонов. *ЖНХ*, **2**, № 4, 1183, 1957.
54. I. Berkowitz. *J. chem. phys.*, **37**, No 8, 1953, 1962.
55. L. Brewer. *Chem. rev.*, **61**, No 4, 425, 1961.
56. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко. *ЖНХ*, **8**, № 6, 1526, 1963.
57. L. Brewer, I. Kane. *J. phys. chem.*, **59**, No 2, 105, 1955.
58. Г. И. Новиков, А. Л. Кузьменко. *Вестник ЛГУ*, № 16, вып. 3, 143, 1964.
59. Л. Н. Рябчиков, Ф. Ф. Тихинский. *Физ. мет. и металловед.*, **10**, 635, 1960.
60. F. Keneshea, D. Cubicciotti. *J. chem. phys.*, **40**, No 1, 191, 1964.
61. R. Schoonmaker, A. Friedman, R. Porter. *J. chem. phys.*, **31**, 1586, 1959.
62. A. Laubengauer, F. Schirmer. *J. Amer. chem. soc.*, **62**, No 6, 1578, 194k.
63. W. Fischer, O. Jübermann. *Zs. anorg. u. allg. Chem.*, **227**, No 3, 227, 1936.
64. К. Большаков, П. Федоров, М. Шахова. *Научн. докл. высш. школы. Химия и химич. технол.*, № 3, 408, 1958.
65. D. Cubicciotti. *J. phys. chem.*, **68**, No 6, 1528, 1964.
66. Л. Паулинг. *Природа химической связи*, гл. II. М.—Л., Госхимиздат, 1947.
67. К. Н. Семененко, Т. Н. Наумова, Л. Н. Горохов, А. В. Новоселова. *ДАН СССР*, **154**, № 3, 648, 1964.
68. В. И. Фадеев, П. И. Федоров. *ЖНХ*, **8**, № 8, 2007, 1963.
69. В. И. Фадеев, П. И. Федоров. *ЖНХ*, **9**, № 2, 381, 1964.