

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ХИМИЯ ПАРООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

Современный темп развития высокотемпературной химии требует систематического исследования свойств самых различных веществ в парообразном состоянии. Рушатся старые представления о паре как о среде, бедной превращениями и сложными соединениями, постепенно формируется представление, что этот мир полон взаимодействий, ответственных за наблюдаемое там многообразие химических форм.

Вопросы полимеризации и комплексобразования в парах описаны в ряде статей и монографий известных исследователей: Маргрейв [1, 2], Сирси [3], Кирев [4], Глемзер [5], Дроуарт и Гальдфингер [7], а также в некоторых наших работах [6]. В них содержатся материалы по комплексобразованию и полимеризации парообразных окислов и галогенидов, образующих такие соединения, как гидраты, соли кислородных кислот, окиссоединения и двойные (или комплексные) галогениды.

К сожалению, количественные исследования парогазовых сред, содержащих такие соединения, проводились в очень немногих случаях. Лучше других изученными оказались парообразные комплексные хлориды, построенные на базе хлоридов щелочных металлов, менее изучены соединения типа BeAlCl_5 [8], Jn_xCl_y [9], SiBCl_5 [10] и им подобные. Изучение свойств такого типа соединений имеет большое практическое и теоретическое значение.

Практическая важность исследования указанных соединений очевидна, поскольку они образуются в самых различных галургических и металлургических высокотемпературных процессах и должны учитываться в процессах ректификации, обжига и др. Теоретическая значимость состоит в том, что исследования в рассматриваемой области способствуют развитию новых представлений в отношении природы комплексных соединений, ранее опиравшихся лишь на химию конденсированных сред.

Переходя к рассмотрению конкретных веществ, следует в первую очередь остановиться на галогенидах щелочных металлов, на базе которых образуются наиболее многочислен-

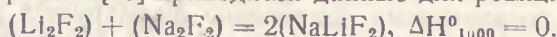
и прочие формы паробразных комплексных и полимерных соединений.

Известно, что эти соединения существуют в парах в виде совокупности мономерных, димерных и отчасти более сложных молекул. Однако соотношение мономера и различных полимерных форм таково, что для большинства целей следует учитывать лишь димеризацию, а более сложные формы существенны только для галогенидов лития [11—13].

Устойчивость паробразных димеров щелочных металлов убывает от Li к Cs, иллюстрацией чему служат данные табл. 1 [14].

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

Так, в работе [15] приводятся данные для реакции:



Имеются результаты масс-спектрометрического [16] исследования равновесий диспропорционирования по ступеням замещения:

$$(Cs_3RbF_2) = \frac{1}{2} (Rb_3F_2) + \frac{1}{2} (Cs_2F_2) \quad \Delta H_{301}^0 \text{ 1,3 ккал/моль}$$

$$(RbK_2F_2) = \frac{1}{2} (K_2F_2) + \frac{1}{2} (Rb_2F_2) \quad \Delta H_{180}^0 \text{ 1,4}$$

$$(KNaF_2) = \frac{1}{2} (Na_2F_2) + \frac{1}{2} (K_2F_2) \quad \Delta H_{225}^0 \text{ 1,5}$$

$$(NaLiF_2) = \frac{1}{2} (Li_2F_2) + \frac{1}{2} (Na_2F_2) \quad \Delta H_{1173}^0 \text{ 2,3}$$

$$(RbLiF_2) = \frac{1}{2} (Li_2F_2) + \frac{1}{2} (Rb_2F_2) \quad \Delta H_{985}^0 \text{ 3,0}$$

Таблица 1

Термодинамические характеристики процесса

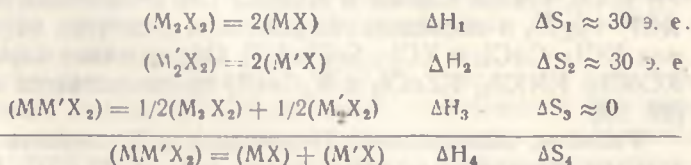


Галогениды	Термодинамические характеристики	Li	Na	K	Rb	Cs
Фториды	ΔH_{1000}^0 ккал/моль	61,5	56,9	49,6	43,9	39,2
	ΔS_{1000}^0 э. е.	34,0	31,6	32,4	29,4	30,5
Хлориды	ΔH_{1000}^0 ккал/моль	52,1	48,5	44,5	41,7	39,0
	ΔS_{1000}^0 э. е.	32,1	29,0	28,4	28,1	28,0

При масс-спектрометрическом анализе состава пара над смесями LiCl—MCl [17] (M = Na, K, Rb, Cs) в молекулярном пучке обнаружены ионы LiCl⁺, Li₂Cl⁺, M⁺, MCl⁺, MCl⁺, LiMCl⁺. Ион LiMCl⁺ может быть осколком молекул смешанных димеров. Аналогичные результаты получены в работе [18], но в дополнение обнаружен ион Cs₂LiCl⁺, который авторы считали осколком молекулы смешанного тримера Cs₂LiCl₃. В работах [17—21] приводятся также термодинамические характеристики диспропорционирования следующих смешанных димеров:

	ΔH_3^0 , ккал/моль	T, °C
$(\text{RbNaCl}_2) = \frac{1}{2} (\text{Rb}_2\text{Cl}_2) + \frac{1}{2} (\text{Na}_2\text{Cl}_2)$	5,8	800
$(\text{RbKCl}_2) = \frac{1}{2} (\text{Rb}_2\text{Cl}_2) + \frac{1}{2} (\text{K}_2\text{Cl}_2)$	0	800
$(\text{CsLiCl}_2) = \frac{1}{2} (\text{Cs}_2\text{Cl}_2) + \frac{1}{2} (\text{Li}_2\text{Cl}_2)$	7,0	650—900
$(\text{CsNaCl}_2) = \frac{1}{2} (\text{Cs}_2\text{Cl}_2) + \frac{1}{2} (\text{Na}_2\text{Cl}_2)$	5,2	650—900
$(\text{CsKCl}_2) = \frac{1}{2} (\text{Cs}_2\text{Cl}_2) + \frac{1}{2} (\text{K}_2\text{Cl}_2)$	2,7	650—900

Следует отметить, что для реакции замещения тепловой эффект тем больше, чем дальше отстоят щелочные металлы друг от друга в подгруппе периодической системы, т. е. чем больше разница свойств их соединений. С увеличением этой разницы молекула смешанного димера становится все менее симметричной, атомы галогена все более смещаются к одному из атомов щелочного металла, который приобретает таким образом функции комплексообразователя. Чтобы сравнить смешанные и истинные димеры по устойчивости в парообразном состоянии, рассмотрим термодинамическую схему:



Легко видеть, что $\Delta H_4 = 1/2 (\Delta H_1 + \Delta H_2) + \Delta H_3$,

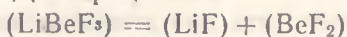
$$\Delta S_4 = 1/2 (\Delta S_1 + \Delta S_2) \approx 30 \text{ э. е.}$$

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

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

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

Впервые образование парообразной комплексной формы предположили исследователи двойной системы $NaF—BeF_2$ [22], поскольку это было наиболее разумным объяснением необычных данных по давлению и составу пара. По местонахождению максимума на кривой парциального давления NaF , рассчитанного по уравнению Дюгема — Маргулеса (без учета давления двойной формы), определили состав комплекса, а именно $NaBeF_3$. Аналогичное соединение фторидов Be и Li (вернее, ион $LiBeF_2^+$) обнаружили Беркович и Чапка [23] при масс-спектрометрическом исследовании состава пара в системе $LiF—BeF_2$. Для процесса



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

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

К работам такого рода относится исследование систем $NaCl—BeCl_2$ и $KCl—BeCl_2$, проведенное Шейко и Фещенко [24], уже упоминавшаяся нами работа Синса и Стоуна [22] по изучению системы $NaF—BeF_2$, работа Бартон и Блюма [25], изучавших образование двойных соединений хлоридами Pb и Cd , статья Шриса и Кларка [26] с данными по системе $KCl—MgCl_2$ и исследование давления и состава пара в системах $KCl—CaCl_2$ и $KCl—SrCl_2$ [27]. Образование парообразных $KCoCl_3$, $KNiCl_3$, $KZnCl_3$ и K_2CdCl_4 предполагается в работах [28, 29].

Расчеты, выполненные Новиковым и Кузьменко [30, 31] по данным упомянутых выше работ [22, 24, 26, 27], позволили найти термодинамические характеристики процессов диссоциации некоторых двойных хлоридов, а именно:

	T, °C	ΔH_T^0 , ккал/моль	ΔS_T^0 , э. е.
$(\text{NaBeF}_3) = (\text{NaF}) + (\text{BeF}_2)$	900	52 ± 2	21 ± 3
$(\text{NaBeCl}_3) = (\text{NaCl}) + (\text{BeCl}_2)$	720	54 ± 5	23 ± 2
$(\text{KBeCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{BeCl}_2)$	720	48 ± 5	24 ± 2
$(\text{KMgCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{MgCl}_2)$	1080	58 ± 5	31
$(\text{KCaCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{CaCl}_2)$	1100	63 ± 3	30 ± 2
$(\text{KSrCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{SrCl}_2)$	1100	67 ± 17	32 ± 13

Уменьшение устойчивости двойного соединения в ряду [31] объясняется взаимным отталкиванием аддендов, силы которого возрастают в ряду Sr—Be.

Изменение устойчивости двойных хлоридов по ряду щелочных металлов можно проследить на примере соединений MFeCl_3 , термодинамические характеристики диссоциации которых приводятся в работах Барковича и Чапки [23], Рао и Каш [28].

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

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

Перейдем к рассмотрению термодинамических характеристик парообразных комплексных соединений в системах MCl—ЭCl_3 и MF—ЭF_3 .

Как и в разобранных выше случаях образования парообразных двойных соединений элементами I и II групп периодической системы, данные, касающиеся соединений типа MЭX_4 относятся в основном к фторидам и хлоридам.

Многочисленными исследованиями установлено образование летучих двойных соединений в системах MCl—MCl_3 и MF—AlF_3 .

Существование соединения NaAlF_4 , доказано рентгеноструктурным анализом [32] конденсата, полученного при испарении расплава, содержащего эквимолекулярные количества NaF и AlF_3 . К выводу о существовании летучего соединения NaAlF_4 пришел Ховард [33], исследуя конденсат, полученный пропусканием инертного газа над расплавом NaF—AlF_3 .

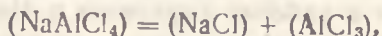
Подтверждают существование в паре соединения NaAlF_4 , исследования давления и состава пара системы $\text{NaF}-\text{AlF}_3$, проведенные Ветюковым с сотрудниками [34], а также Гинзбургом и Беме [35].

Портер и Целлер [36], изучая масс-спектрометрически систему $\text{LiF}-\text{AlF}_3$, обнаружили в парах два двойных соединения: LiAlF_4 и $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{F}_8$ (или Li_2AlF_5). По экспериментальным данным авторы вычислили термодинамические характеристики равновесия $(\text{LiAlF}_4) = (\text{LiF}) + (\text{AlF}_3)$:

$$\Delta H_{1000}^0 = 73 \text{ ккал/моль}, \Delta S_{1000}^0 = 37 \text{ э. е.}$$

Что касается аналогичных систем хлоридов алюминия и щелочных металлов, то здесь следует отметить работы Нарышкина [37], Плотникова [38], Морозова с сотрудниками [39, 40] и Гроте [41].

Приближенное значение ΔH_T^0 равновесия



равное ~ 50 ккал/моль, приведено в работе Дьюринга [42], подробно же оно изучено Галицким [43] с помощью комбинации тензиметрического метода и анализа конденсатов. Полученные им термодинамические характеристики следующие:

$$\Delta H_{970}^0 = 49,7 \pm 2 \text{ ккал/моль}, \Delta S_{970}^0 = 28,9 \pm 2 \text{ э. е.}$$

В той же работе [43] приводятся данные для равновесия $(\text{NaFeCl}_4) = (\text{NaCl}) + (\text{FeCl}_3)$:

$$\Delta H_{970}^0 = 51,6 \pm 2,5 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S_{970}^0 = 28,9 \text{ э. е.}$$

Рональд и Грегори [44] исследовали систему $\text{NaCl}-\text{FeCl}_3$ методом потока, пропуская пар FeCl_3 над твердым NaCl .

Для равновесия $(\text{NaCl}) + (\text{FeCl}_3) = (\text{NaFeCl}_4)$ ими получены следующие термодинамические характеристики:

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

Если пересчитать равновесие на парообразных NaCl , то получаем

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

т. е. величины, очень близкие к полученным Галицким [43].

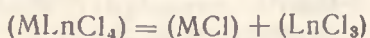
К выводу о возможности испарения соединений NaFeCl_4 и KFeCl_4 пришли Кук и Дани [45], анализируя данные по давлению пара в системах $\text{MCl}-\text{FeCl}_3$.

Как можно было убедиться на приведенных примерах, двойные парообразные соединения Al и Fe в подавляющем числе случаев имеют форму MЭХ_4 .

Предположение, сделанное французскими исследователями [46], изучавшими систему $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ методами потока и точек кипения, о существовании тяжелой парообразной молекулы $\text{Na}_5\text{AlF}_{14}$ очень маловероятно. В предпочтительности формы MЭХ_4 для парообразных двойных соединений хлоридов щелочных металлов с трихлоридами других элементов убеждают нас тензиметрические и масс-спектрометрические исследования систем $\text{MCl}-\text{LnCl}_3$, где Ln—редкоземельный элемент (р. з. э.).

При масс-спектрометрическом анализе состава пара над смесями хлоридов $\text{KCl}-\text{ErCl}_3$ [47], $\text{NaCl}-\text{LnCl}_3$ (Ln = Nd, Er, Y) [48], $\text{LiCl}-\text{NdCl}_3$ [48], $\text{Cs}-\text{Nd (Fr)Cl}_3$ [49], кроме ионов, соответствующих простым хлоридам, был зарегистрирован ион MLnCl_3^+ , который является осколком молекулы двойного хлорида MLnCl_4 .

Термодинамические характеристики процесса диссоциации комплексного соединения



рассчитывались исходя из значения $K_p = \frac{P_{\text{MCl}} \cdot P_{\text{LnCl}_3}}{P_{\text{MLnCl}_4}}$ для раз-

личных температур. Необходимые для расчета констант равновесия парциальные давления компонентов пара рассчитаны строго по методу, предложенному в работе [50] для систем $\text{KCl}-\text{ErCl}$ [50], $\text{NaCl}-\text{LaCl}_3$ [51], $\text{NaCl}-\text{NdCl}_3$ [48], $\text{CsCl}-\text{Nd(ErCl}_3)$ [49], и с некоторыми допущениями для систем $\text{NaCl}-\text{ErCl}_3$ [52] и $\text{KCl}-\text{LnCl}_3$ [53] (Ln—La, Ca, Pr, Nd). Для расчета состава пара в этих системах были использованы данные по давлению насыщенного пара, полученные методом точек кипения [54], и данные по брутто-составу пара, полученные в результате анализа конденсатов.

В табл. 2 приводятся значения термодинамических характеристик процесса диссоциации MLnCl_4 , взятые из цитированных выше работ [48—53, 72, 73].

Данные табл. 2 позволяют считать, что по устойчивости комплексные хлориды р. з. э. близки между собой. По ряду щелочных металлов Na—K—Cs их устойчивость меняется в той же последовательности, что и у димеров щелочных металлов. Как указывалось выше, точно так же меняется устойчивость двойных галогенидов типа MЭХ_3 .

Значения ΔH_f° (ккал/моль) и ΔS_f° (э. е.) для процессов диссоциации парообразных соединений

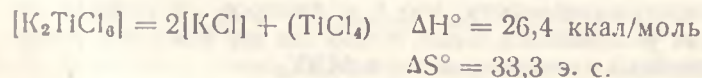
Соединение	Термодинамические характеристики	La	Ce	Pr	Nd	Er
NaLnCl ₄	ΔH_{1400}°	69,8	—	—	61,3	63,0
	ΔS_{1400}°	32,8	—	—	32,6	34,0
KLnCl ₄	ΔH_{1350}°	61,4	61,0	59,3	59,3	59,5
	ΔS_{1350}°	32,6	32,6	32,6	32,6	32,6
CsLnCl ₄	ΔH_{1300}°	—	—	—	57,2	58,0
	ΔS_{1300}°	—	—	—	29,8	30,8

Еще недостаточно данных, чтобы можно было достоверно судить об изменении устойчивости двойного хлорида МЭХ₄ в зависимости от природы элемента комплексообразователя, но поскольку NaLaCl₄ прочнее соответствующего двойного хлорида алюминия почти на 20 ккал/моль, а двойные хлориды бора разлагаются примерно при 300°, не переходя в пар [55], можно предположить, что в ряду В—Al—La прочность двойных хлоридов будет возрастать.

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

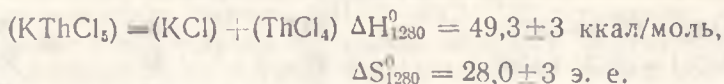
В отличие от элементов в 2- и 3-валентном состоянии галогениды элементов в 4-валентном состоянии менее склонны к образованию устойчивых парообразных двойных соединений.

Так, Флингас и Инграм [56], изучая поведение K₂TiCl₆ при нагревании, установили, что это соединение, не переходя в пар, разлагается по схеме:



Точно так же в системах Cs(Rb)Cl — TiCl₄ [57], NaCl — ZrCl₄ [58—60] и KCl — ZrCl₄ [59], CsCl — ZrCl₄ [61], равно как и в аналогичных системах с HfCl₄ [61, 62], двойные соединения в пар не переходят, а идет разложение с образованием парообразных Zr (Hf)Cl₄.

Лишь более труднолетучий ThCl₄ способен образовать достаточно устойчивый парообразный двойной хлорид [63] с хлоридом калия:



Расчет этого равновесия выполнен авторами [63] на основании полученных ими экспериментальных данных по давлению и брутто-составу пара. Форма соединения определена по аналогии с формой двойного фторида в системе NaF — ZrF₄. Последняя система была подробно исследована Сидоровым [64, 65]. В результате масс-спектрометрического изучения состава пара в системе NaF — ZrF₄ им было установлено, что форма соединения соответствует NaZrF₅, и рассчитано значение ΔH_7^0 процесса (NaZrF₅) = (NaF) + (ZrF₄): $\Delta H_{1170}^0 = 64,4$ ккал/моль.

В работах Синса с сотрудниками [66, 67] приводятся для этого процесса очень близкие значения термодинамических характеристик:

$$\Delta H_{1300}^0 = 67 \text{ ккал/моль, } \Delta S_{1300}^0 = 29 \text{ э. е.,}$$

а также предполагается образование летучих двойных фторидов в системах ZrF₄ — MF (M = Li, Rb).

Сравнение данных для систем NaCl — ZrCl₄ [58—60] и NaF — ZrF₄ [64—67] позволяет заключить, что двойные соединения фторидов прочнее аналогичных соединений хлоридов, и это заключение следует считать, по-видимому, общим.

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

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

Сопоставляя приведенные в табл. 3 величины, можно заметить, что имеется тенденция к экстремальности характеристик прочности паробразных двойных хлоридов типа $KMCl_x$ при изменении x от 2 до 5.

Таблица 3

Характеристики комплексных хлоридов диагональных аналогов

Равновесия	ΔH_T° , ккал/моль	ΔS_T° , э. е.	Литература
$(KCl_2) = (KCl) + (KCl)$	44,5	28,4	9
$(KSrCl_3) = (KCl) + (SrCl_2)$	67	32	25
$(KLaCl_4) = (KCl) + (LaCl_3)$	61	33	47
$(KThCl_5) = (KCl) + (ThCl_4)$	49	28	56

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

С этой точки зрения понятно отмеченное нами ранее увеличение устойчивости соединения $M\text{Э}Cl_x$ при движении вниз по группам периодической системы, так как координационное число здесь остается неизменным, тогда как размер атома комплексообразователя увеличивается и, следовательно, энергия отталкивания аддендов уменьшается.

Интересно также отметить, что устойчивые в паре двойные соединения образуются тогда, когда взаимодействующие хлориды близки по летучести. Напротив, если один из хлоридов намного превосходит по летучести другой, то степень ассоциации и энергия комплексообразования в паре в этом случае резко снижаются. Сказанное можно проиллюстрировать приведенными выше примерами взаимодействия в системах $KCl-ЭCl_4$ ($\text{Э} = Ti, Zr, Hf, Th$). При одинаковой температуре давление насыщенного пара хлоридов Ti, Zr, Hf соответственно в $10^{12}, 10^7, 10^8$ раз больше давления пара KCl . Как уже отмечалось, эти хлориды не образуют летучих двойных соединений. Напротив, $ThCl_4$, имеющий давление насыщенного пара почти такое, как у KCl , образует устойчивое паробразное соединение $KThCl_5$.

В заключение остановимся на вопросе об испарении аммонийных двойных галогенидов.

Приведенные выше факты показывают, что двойные хлориды типа $M\text{ЭCl}_x$ — довольно труднолетучие, но устойчивые в паре соединения.

Напротив, двойные хлориды на основе хлористого аммония, по мнению ряда авторов, легколетучи.

Так, Морозов и Топтыгин [68], исследуя систему $\text{NH}_4\text{Cl}—\text{AlCl}_3$ методом потока, предположили, что соединение NH_4AlCl_4 испаряется без разложения, и нашли его температуру кипения равной 402° . В этой же системе по данным, полученным статическим методом [69], состав 50 мол % имеет максимальную температуру кипения.

Исследователи системы $\text{NH}_4\text{Cl}—\text{FeCl}_3$ [70] установили, что соединение $\text{FeCl}_3—\text{NH}_4\text{Cl}$ не только обладает конгруэнтной точкой плавления, но и кипит без разложения, причем температура кипения расплава состава 50 мол %, как и в системе $\text{NH}_4\text{Cl}—\text{AlCl}_3$, максимальна.

В работе [71] утверждается, что $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ сублимирует при 412° , тогда как гексахлорстannаты щелочных металлов разлагаются, не переходя в пар.

Следует отметить, что во всех перечисленных выше работах нет прямых доказательств существования парообразных двойных хлоридов типа $\text{NH}_4\text{ЭCl}_x$.

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

При переходе в пар степень ионности связей в молекулах резко уменьшается, что в случае аммонийных соединений должно приводить к резкому разупрочнению их.

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

Из приведенного выше обзора следует, что, несмотря на сравнительную «молодость» вопроса о комплексобразова-

нии в парах при высоких температурах, в настоящее время имеется уже достаточно данных для формулировки некоторых выводов.

Первый существенный вывод, изложенный в работе [6], заключается в том, что устойчивость комплексных форм в парах при высоких температурах определяется явлением, которое формулируется как стабилизация веществ при переходе из конденсированного состояния в пар. Именно это упрочнение ответственно за то, что многие твердые и жидкие вещества, разрушенные высокой температурой, вновь рождаются при дальнейшем нагревании, но уже в другом, парообразном состоянии.

Содержанием другого вывода является утверждение о существовании взаимосвязи между тремя видами превращений: сублимацией (испарением), полимеризацией (димеризацией) и комплексообразованием в парах. Этому выводу также придается количественная форма, что позволяет найти способы вычисления характеристик одного из трех упомянутых превращений при двух известных.

В заключение следует отметить, что проблема парофазного комплексообразования и полимеризации еще далека от окончательного решения и находится в основном на уровне накопления фактов и эмпирических закономерностей. Строгие обобщения и рекомендации станут возможными лишь после получения надежных данных по структурам и характеристикам связей, не говоря о термодинамических свойствах, которые должны быть подробно изучены.

Решение этой проблемы тем более важно, что оно затрагивает не только мир нейтральных молекул, но и заряженных (плазму). Можно предположить, что в ионизированном паре сложные соединения могут образовываться и дополнительно упрочняться за счет изменения при ионизации числа связывающих электронов. К сожалению, исследования в этом направлении практически еще не начинались.

Что же касается нейтральных комплексных и полимерных соединений в парах различных веществ, то их исследование ведется в настоящее время достаточно широким фронтом, в том числе и на кафедре общей и неорганической химии Белорусского технологического института.

Л и т е р а т у р а

1. I. L. Margrave. *Science*, 1962, 135, 345.
2. I. L. Margrave. *Chem. Eng'n*, 1961, 68, № 21, 168.
3. A. W. Scarce. *Progress in Inorganic Chemistry*, 1962, 3, 49.
4. В. А. Киреев. *Успехи химии*, 1964, 38, вып. 6, 707.
5. O. Glemser. *Angew. chem.*, 1961, 73, № 24, 785.
6. Г. И. Новиков. *Сб. Проблемы химии координационных соединений*, вып. 1, Л., 1966.

7. J. Drowart, P. Goldfinger. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1962, 13, 459.
8. К. Н. Семененко, Т. Н. Наумова, Л. Н. Горохов, А. В. Новоселова. *ДАН СССР*, 1964, 154, № 3, 648.
9. В. Н. Фадеев. Автореферат канд. дисс. М., 1964.
10. A. Massey, D. Urch. *Proc. Chem. Soc.*, 1964, 284, Sept.
11. П. А. Акишин, Л. Н. Горохов, Л. Н. Сидоров. *ЖФХ*, 1959, 33, 2822.
12. R. C. Miller, P. Kusch. *J. Chem. Phys.*, 1956, 25, 860.
13. R. C. Miller, P. Kusch. *J. Chem. Phys.*, 1957, 27, 981.
14. L. Brewer, E. Brackett. *Chem. Rev.*, 1961, 61, № 4, 425.
15. R. Porter, R. Schoonmaker. *J. Chem. Phys.*, 1958, 23, 1070.
16. Molten, Salt Chemistry, Ed. M. Blander (*Metal Halide Vapors*, S. Bauer, V. Porter). N. J. London—Sydney, 1964.
17. A. Milne, D. Cubicciotti. *J. Chem. Phys.*, 1958, 28, № 4, 846.
18. А. В. Тарасов, А. Б. Поспелов, Г. И. Новиков. *Вестн. Лен. ун-та*, 1965, 22, вып. 4, 101.
19. А. В. Тарасов, Г. И. Новиков, А. Б. Поспелов. *Вестн. Лен. ун-та*, 1966, 10, вып. 2, 97.
20. А. Л. Кузьменко, Г. И. Новиков. *Вестн. Лен. ун-та*, 1964, 22, вып. 4, 102.
21. T. A. Milna, H. M. Klein. *J. Chem. Phys.*, 1960, 33, 1628.
22. K. Sense, Z. Stone. *J. Phys. Chem.*, 1958, 62, № 4, 453.
23. J. Berkowitz, W. A. Chyrka. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 1960, 79, 1073.
24. Н. Н. Шейко, В. Г. Фещенко. *Укр. хим. журн.*, 1962, 28, 478.
25. J. Barton, H. Bloom. *Trans. Farad. Soc.*, 1959, 55, № 10, 1792.
26. E. Schries, H. Clark. *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, 1259.
27. С. А. Фрид, О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков. *Ж. неорг. хим.*, 1964, 8, 1017.
28. V. Rao, P. Kusch. *J. Chem. Phys.*, 1961, 34, № 3, 838.
29. H. J. Moss. *Dissertation Abstr.*, 1961 21, 3283.
30. Г. И. Новиков, А. Л. Кузьменко. *Вестн. Лен. ун-та*, 1964, 16, вып. 3, 143.
31. Г. И. Новиков, А. Л. Кузьменко. *Вестн. Лен. ун-та*, 1964, 16, вып. 3, 143.
32. В. П. Машовец, М. С. Белецкий, Ю. Г. Самсонов, К. В. Свобода. *ДАН СССР*, 1957, 113, № 6, 1290.
33. E. H. Howard. *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, № 8, 2041.
34. Л. М. Ветюков, М. Л. Блюштейн, В. П. Поддымов. *Изв. высш. уч. зав., Цвет. мет.*, 1959, № 6, 126.
35. H. Ginsberg, A. Bohm. *Z. Elektrochem.*, 1957, 61, № 2.
36. R. Porter, E. Zeller. *J. Chem. Phys.*, 1960, 33, № 3, 858.
37. И. Н. Нарышкин. *ЖФХ*, 1939, 13, № 5, 690.
38. В. Плотников, И. Фортунатов, В. Галленкер. *Ж. прикл. хим.*, 1933, 6, 1025.
39. И. С. Морозов, Л. Цегледи. *Ж. неорг. хим.*, 1961, 6, № 12, 2766.
40. И. С. Морозов, А. Т. Симонич. *Ж. неорг. хим.*, 1957, 2, № 8, 1907.
41. H. Grothe. *Z. Elektrochem.*, 1950, 54, № 3, 216.
42. E. W. Derwing. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, № 9, 2639.
43. Н. В. Галицкий. Автореферат дисс. Л., 1964.
44. R. Ronald, N. W. Gregori. *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, № 11, 3089.
45. C. M. Cook, W. E. Dann. *J. Phys. Chem.*, 1961, 65, № 9, 1505.
46. M. Rolin, J. Honriez. *Bull. Soc. Chem. France*, 1964, № 5, 891.

47. Г. А. Семенов, Ф. Г. Гаврюченков. Ж. неорг. хим., 1964, 9, № 1, 224.
48. Ф. Г. Гаврюченков, Г. И. Новиков. Ж. неорг. хим., 1965, 10, № 8, 1668.
49. Ф. Г. Гаврюченков, Г. И. Новиков. Вестн. Лен. ун-та, 1966, 4, вып. 1, 106.
50. Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков. Ж. неорг. хим., 1965, 10, № 7, 1668.
51. Г. И. Новиков, В. Д. Толмачева. Ж. неорг. хим., 1965, 10, № 12, 2712.
52. Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков. Ж. неорг. хим., 1965, 10, № 12, 2706.
53. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Ж. неорг. хим., 1964, 9, № 7, 1672.
54. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко. Ж. неорг. хим., 1961, 6, 1961.
55. E. L. Mulletter. J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, № 24.
56. S. Elengas, M. Jngraham. Canad. J. Chem., 1960, 38, № 6, 813.
57. R. L. Lister, S. N Flengas. J. Elektrochem Soc., 1964, № 3, 343.
58. И. С. Морозов, Б. Г. Коршунов. Ж. неорг. хим., 1956, 1, № 1, 145.
59. L. Howell, R. Sommer, H. Kellog. J. Metals, g. AIME Trans. 1957, 209, 193.
60. В. Korschumow, W. Gregory. Jnorg. Chem., 1964, № 3, 451.
61. И. С. Морозов, Сун Инь Чжу. Ж. неорг. хим., 1958, 4, № 3, 678.
62. И. Звара, Л. Тарасов. Ж. неорг. хим., 1962, 7, № 12, 2665.
63. Су Мянъцзен, Г. И. Новиков. Ж. неорг. хим., 1966, 11, № 3, 678.
64. Л. Н. Сидоров. Автореферат дисс., М., 1964.
65. Л. Н. Сидоров, П. А. Акишин, В. И. Белоусов, В. Б. Шольц. ЖФХ, 1964, 38, № 1, 146.
66. K. Sense, C. Alexander, R. Voelman, R. Filbert. J. Phys. Chem., 1957, 61, 337.
67. K. Sense, R. Stone. J. Phys. Chem., 1958, 62, № 11, 1411.
68. И. С. Морозов, Д. Я. Топтыгин. Ж. неорг. хим., 1958, 3, № 7, 1637.
69. Лю Ю Соб. Ж. неорг. хим., 1960, 5, № 12, 2804.
70. K. Hochmlster, Z. anorg. allg. Chem., 109, 195,
71. Ли Чи-фа. Автореферат канд. дисс., М., 1963.
72. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков. Ж. неорг. хим., 1963, 8, № 6, 1526.
73. Ф. Г. Гаврюченков, Г. И. Новиков. Ж. неорг. хим., 1966, 11, № 7, 1515.