

А. К. БАЕВ

АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ У ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Как показано нами [1], процессы плавления, испарения и сублимации являются родственными процессами, которые различаются лишь характером и числом разрывающихся связей дальнего и ближнего порядка. Это позволяет использовать значения теплот плавления, испарения и сублимации в качестве характеристик изменения координационного числа (к. ч.) ближнего окружения и комплексобразующей способности (к. с.) при нарушении агрегатного состояния.

Для рассмотрения мы избрали теплоты плавления и суммарные значения теплот испарения и сублимации галогенидов щелочных металлов (г. щ. м.) соответственно при температуре кипения и плавления [2—5], полагая в дальнейшем провести аналогичный анализ для галогидных форм элементов других групп системы. Представленные на рис. 1 значения энтальпий процессов плавления, испарения и сублимации г. щ. м. указывают на сохранение общего характера зависимости этих величин в ряду галогенов. Из рис. 1 видно, что последовательность теплот плавления более полна. Это можно объяснить тем, что суммарная энергия разрыва связей в процессе плавления, характеризующая преимущественный разрыв слабых связей дальнего порядка и понижение координации в ближней сфере на единицу [1], примерно в шесть-семь раз меньше энергии разрыва связей при испарении и в восемь раз — при сублимации. Существенно отметить, что в свою очередь теплоты плавления также выше значений теплот полиморфного превращения [1]. Поскольку при фазовом превращении происходит упрощение структуры с понижением к. ч., имеет место упрочнение единичной связи. Поэтому, например, в процессе испарения переход от структуры расплава к структуре молекул пара потребует энергии больше, чем при плавлении, даже при одинаковом числе разрывающихся связей.

Именно сильное различие в энергетических характеристиках процессов плавления и испарения и малый вклад первой в энергию сублимации обуславливает большую близость в характере изменения кривых, отвечающих $\Delta H_{\text{исп}}^0$ и $\Delta H_{\text{суб}}^0$, чем с соответствующей кривой теплот плавления. Из рис. 1 также видно, что последовательность изменения суммарной энергии разрыва связей при испарении и сублимации остается неизменной у фторидов, хлоридов и бромидов и заметно нарушается у йодидов, тогда как энергия связи $M-X$ в том же ряду закономерно понижается. Кроме того, для галогенидов калия, рубидия и цезия с ростом радиуса галоген-иона характерно сближение суммарной энергии разрыва связи при переходе из одного агрегатного состояния в другое. Последовательность же в ряду $Li-Cs$ у фторидов и

хлоридов отличается от той же зависимости у бромидов и йодидов хотя энергия связи $M-X$ в каждой группе солей одного галогена закономерно убывает в ряду $Li-Cs$ для каждого металла в ряду фтор — йод (рис. 2). Объяснить эти явления можно в том случае, если учесть

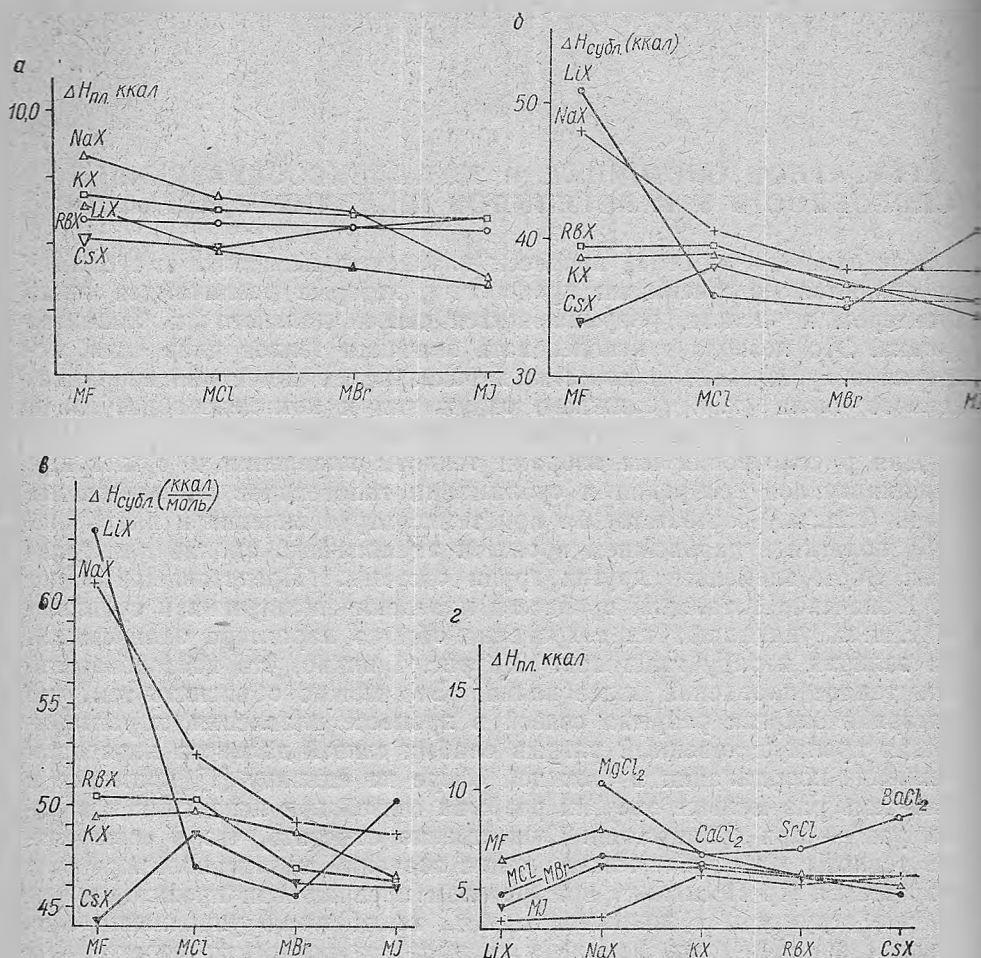


Рис. 1. а — зависимость теплоты плавления от катиона соли; б — зависимость теплоты плавления от аниона соли; в — зависимость теплоты испарения при $T_{пл}$ от катиона соли; г — зависимость теплоты сублимации при $T_{пл}$ от катиона соли.

различную степень и глубину диссоциации. Действительно, для двух веществ с приблизительно одинаковой энергией связи $M-X$ и при сильном различии $\Delta H_{ф.пр}^0$ преобразование структуры при фазовом превращении идет значительно глубже при меньшем значении энергии связи и оказывается менее существенным для случаев с прочными связями $M-X$. В результате этого все малые или большие отклонения значений теплот плавления, испарения или сублимации от закономерности изменения энергии связи $M-X$ в ряду $Li-Cs$, $F-I$ следует рассматривать как результат различного снижения к. ч., комплексообразующей способности атомов или ионов и преобразования структуры.

Так, например, из рис. 1 видно, что при плавлении у цезиевых со-

лей последовательность в изменении числовых значений $\Delta H^{\circ}_{ф. пр}$ иная, чем в ряду галогенидов лития и отвечает ряду CsI—CsBr—CsCl—CsF. Исходя из нашей точки зрения, это означает, что йодиду и бромиду цезия свойственно более существенное преобразование структуры, снижение к. ч., а также комплексообразующей способности, чем хлориду, и тем более фториду. С этих позиций понятны причины снижения теплоты испарения и сублимации по ряду LiF—LiI—LiCl—LiBr, а также близость этих энергетических характеристик у хлорида лития и бромида цезия, бромидов рубидия и калия, йодидов рубидия и цезия при условии различия в каждой паре энергии связи M—X. Следует также отметить, что у солей лития при плавлении имеет место лишь кажущееся сохранение ряда LiF—LiCl—LiBr—LiI.

Предложенная точка зрения позволяет уже из чисто качественного сопоставления значений $\Delta H^{\circ}_{ф. пр}$ г. щ. м. с одноименным анионом соли установить ряд изменения комплексообразующей способности и к. ч. при фазовом превращении. Однако этот ряд можно установить и на основании количественных данных.

С этой целью рассмотрим рис. 2, на котором представлены данные по энергии диссоциации молекул г. щ. м. на ионы [2] и энергии кристаллической решетки [6—12]. Характер зависимости представленных величин от порядкового номера элемента сохраняется у всех галогенидов. Эта зависимость сохраняется и в величинах энергии диссоциации на атомы. Учитывая, что энергия кристаллической решетки является суммарным значением энергии взаимодействия между ионами ближнего и дальнего порядка, сохранение отмеченной зависимости по рядам Li—Cs и F—I возможно при условии, что данный характер изменения энергии взаимодействия сохраняется не только в непосредственной связи M—X или при диссоциации димерных форм молекул типа M_2X_2 , но и во всех координационных сферах. Это подтверждается данными по энергии ступенчатого отрыва галогена у солей щелочноземельных металлов, элементов III группы и т. д. Действительно, поскольку природа взаимодействия дальнего и ближнего порядка одна и та же [1], а потому закономерности изменения энергии распада кристаллической решетки, диссоциации мономерных, димер-

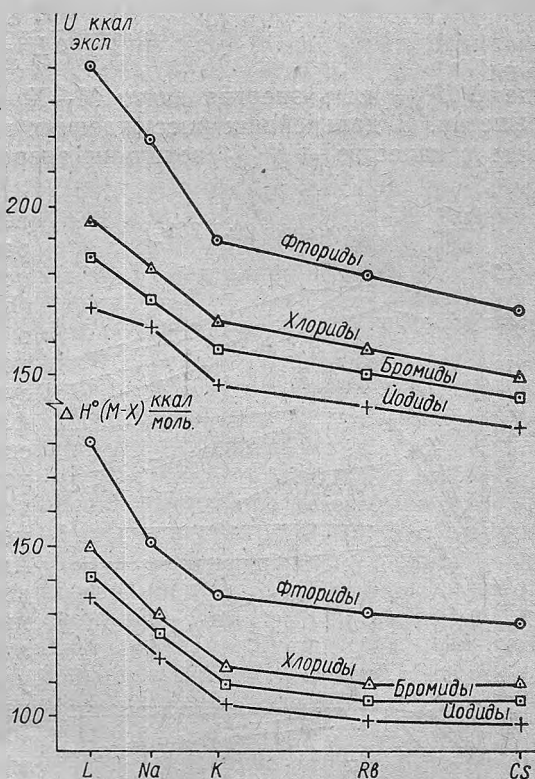


Рис. 2. Изменение энергии кристаллической решетки и энергии диссоциации на ионы у галогенидов первой группы от порядкового номера атома металла.

ных и более сложных молекул идентичны, то можно для соединений родственных элементов в качестве характеристики изменения при фазовом превращении к. с., преобразования структуры и к. ч. использовать отношение значений теплоты фазового превращения и энергии кристаллической решетки того же соединения. Кроме последней, можно использовать значения энергии связи $M-X$, а также и величины энергии диссоциации димерных молекул.

Таким образом, если энергию, приходящуюся на полиморфное превращение, плавление, испарение или сублимацию поделить на энергию непосредственной связи в молекуле $M-X$ того же соединения, или энергию кристаллической решетки, получим значения, характеризующие изменение комплексообразующей способности, к. ч., а также преобразование структуры. При этом получаем некоторую величину в относительных единицах, подобно тому, как это имеет место в случае приведенных температур. Обозначим эту величину через h и условимся называть приведенной теплотой фазового превращения, определяемой из соотношения:

$$h_{ф. пр} = \frac{\Delta H_{ф. пр}^{\circ}}{\Delta H_{MX}^{\circ}}$$

где ΔH_{MX}° есть энергия связи $M-X$ или энергия кристаллической решетки. В дальнейших рассуждениях и расчетах мы будем использовать в качестве ΔH_{MX}° величины энергии связи $M-X$ [2, 5].

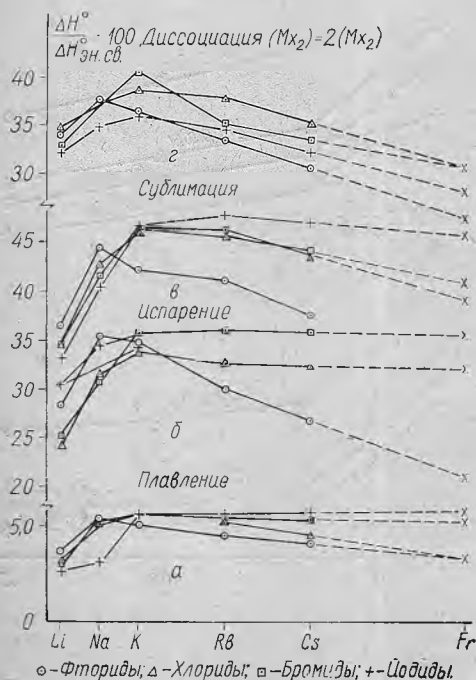


Рис. 3. Зависимость отношения теплот плавления (а), испарения (б), сублимации (в) и диссоциации (г) димерной формы галогенида на мономер от порядкового номера щелочного металла.

Вычисленные значения приведенных теплот фазовых превращений для плавления ($h_{пл}$), испарения ($h_{исп}$) и сублимации ($h_{субл}$) представлены на рис. 3 в виде зависимости их от порядкового номера элемента. Из рисунка следует, что независимо от фазового перехода — разрыва связей преимущественно дальнего порядка или связей ближней координации — характер изменения величины h сохраняется. Аналогичная зависимость наблюдается также в случае диссоциации димерных молекул, что является результатом корреляции у энергий взаимодействия дальнего порядка, ближней координации, диссоциации димерных молекул типа M_2X_2 и энергий непосредственной связи металла с галогеном ($M-X$).

На основании значений h в табл. I приведена последовательность уменьшения к. ч. для галогенидов щелочных металлов в ряду $LiX - CsX$ при плавлении, испарении и сублимации, причем

в верхней части таблицы расположены соединения, у которых преобразование структуры максимально. Согласно этой таблице, характерной особенностью рассматриваемых соединений является несоответствие снижения к. с. в рядах $LiX - CsX$ и $MF - MI$ для всех фазовых превращений. Основываясь на данных табл. 1, следует отметить, что при

Таблица 1

Последовательность уменьшения координационного числа галогенидов щелочных металлов в ряду $MF - MI$

Фториды			Хлориды			Бромиды			Йодиды		
плавл.	испар.	субл.	плавл.	испар.	субл.	плавл.	испар.	субл.	плавл.	испар.	субл.
NaF	NaF	RbF	KCl	KCl	RbCl	KBr	CsBr	RbBr	CsI	LiI	LiI
KF	KF	KF	NaCl	CsCl	KCl	RbBr	RbBr	KBr	RbI	NaI	NaI
RbF	RbF	CsF	RbCl	RbCl	CsCl	CsBr	KBr	CsBr	KI	RbI	RbI
CsF	LiF	NaF	CsCl	NaCl	NaCl	NaBr	NaBr	NaBr	LiI	CsI	CsI
LiF	CsF	LiF	LiCl	LiCl	LiCl	LiBr	LiBr	LiBr	NaI	KI	KI

плавлении галогенидов лития и натрия по мере возрастания размера аниона соли происходит также возрастание различия в к. с., а в случае галогенидов калия, рубидия и цезия — снижение. К наиболее общему положению следует отнести изменение комплексообразующей способности у солей ряда $LiX - CsX$ с минимальным значением у NaX для фторидов и у KX для остальных галогенидных форм (рис. 3). Не детализируя отмеченные зависимости в каждом отдельном случае, в качестве общей причины понижения к. с. и координационного числа, по нашему мнению, следует рассматривать взаимное влияние энергии отталкивания между одноименными ионами в силу стерического фактора и прочностью связи $M - X$ с изменением размера катиона или соответственно аниона соли. В качестве дополнительных причин, обуславливающих такое несоответствие в изменении к. с. солей щелочных металлов при фазовых превращениях, могут рассматриваться не пропорциональные изменения межионного расстояния при фазовом переходе. Так, по данным [13], уменьшение межионного расстояния с переходом от кристаллического состояния к парообразному составляет в среднем 11,6%, в том числе у $KI - 8,5\%$, у $CsCl - 14,1\%$ и у $CsBr - 15,3\%$. Разумеется, понижение межионного расстояния при фазовом превращении [13—20] при сохранении значения коэффициента отталкивания для молекулярного и кристаллического состояния соли, а, по-видимому, и расплавленного, происходит упрощение структуры кристалла, или расплава, и образуется структура с меньшими к. ч. атома-комплексобразователя. Из данных табл. 1 следует, что с понижением к. ч. энергия единичной связи возрастает, в результате чего не представляется возможным использовать величины h для сравнения координирующей способности при различном фазовом превращении. В табл. 2 приведена последовательность снижения к. ч. рассматриваемых соединений при плавлении, испарении и сублимации. Из этих данных следует, что минимальное понижение к. ч. при плавлении и сублимации происходит у LiX , следовательно, в его парах должны присутствовать полимерные молекулы повышенной сложности с более высоким парциальным давлением, чем у хлорида или галогенидов натрия, калия, рубидия и цезия.

Таблица 1

Последовательность понижения комплексообразующей способности и координационного числа у галогенидов щелочных металлов при изменении агрегатного состояния

MX	Плавление		Испарение		Сублимация
	$h_{пл} \cdot 10^2$	MX	$h_{исп} \cdot 10^2$	MX	$h_{субл} \cdot 10^2$
LiI	2,60	LiCl	24,0	LiI	32,7
LiBr	3,00	LiBr	25,1	LiCl	34,3
NaI	3,11	CsF	26,8	LiBr	34,5
LiCl	3,15	LiF	28,3	LiF	36,3
LiF	3,60	RbF	30,2	CsF	37,7
CsF	4,06	LiI	30,3	NaI	40,5
CsCl	4,41	NaBr	30,7	RbF	41,2
RbF	4,45	NaCl	31,4	NaBr	41,9
KF	4,97	NaI	32,5	KF	42,2
NaBr	5,03	CsCl	32,5	NaCl	42,7
NaCl	5,16	RbCl	32,6	CsCl	43,8
RbCl	5,16	KI	33,4	CsBr	43,9
RbBr	5,28	KBr	33,7	NaF	44,4
NaF	5,30	KCl	33,8	RbBr	45,9
RbI	5,30	CsBr	34,0	KCl	46,3
CsBr	5,32	RbBr	34,1	KBr	46,4
KCl	5,45	KF	34,9	RbCl	46,4
KBr	5,53	NaF	35,3	KI	46,7
KI	5,54	CsI	35,3	CsI	47,2
CsI	5,70	RbI	45,2	RbI	47,9

Таблица 1

Соединение	Плавление			Испарение		
	$h_{пл} \cdot 10^2$	Координ. число расплава $T=1000^\circ$	$T_{пл} \cdot K$	Соединение	$h_{исп} \cdot 10^2$	$\frac{P_{мон}}{P_{дим}}$
LiI	2,60	—	880	LiCl	24,0	(1,2)*
LiBr	3,00	4,30	823	LiBr	25,1	1,4
LiCl	3,15	4,40	742	LiI	30,3	0,3
NaI	3,11	4,60	1073	NaBr	30,7	1,0
NaBr	5,03	4,80	1020	NaCl	31,4	0,9
NaCl	5,16	4,80	933	NaI	32,5	1,0
RbCl	5,16	4,80	995	RbCl	32,6	0,3
RbBr	5,28	4,80	965	RbBr	34,1	0,06
RbI	5,30	—	920	RbI	45,2	0,04
CsCl	4,41	4,75	918	CsCl	32,5	0,22
CsBr	5,32	4,70	909	CsBr	34,0	0,10
CsI	5,70	—	899	CsI	35,3	0,02

* Брюар [5] приводит оценочную величину.

Представленные в табл. 3 данные в общем виде указывают на соответствие нашего предположения с известными из литературы значениями к. ч. расплавленных солей [21] и отношением парциального давления пара димера к мономеру [2].

Рассмотрение таблицы показывает, что в отдельных случаях имеет место несоответствие к.ч. в расплаве с последовательностью величин $h_{пл}$ (графы 2, 3). Это обстоятельство, вообще говоря, не неожиданно, и оно обусловлено влиянием температурного фактора. Более правильным было бы сравнение этих характеристик при соответственных температурах. Следует отметить, что из табл. 3 явствует возрастание $h_{пл}$ и $h_{исп}$, что соответствует закономерному снижению температуры плавления и парциальному давлению димера, и при условии близости значений h , отношения $P_{дим} / P_{мон}$ и к.ч. расплава также близки между собой (графы 3, 6, 7).

Табл. 3 также иллюстрирует существование димерных форм молекул у г.щ.м. Однако большинство из них способны образовывать молекулы повышенной сложности [22—29]. Они установлены у всех галогенидов лития, натрия, калия и хлоридов рубидия [22—29]. При этом характерной особенностью является существование у галогенидов лития наиболее сложных молекул — тетрамерных. Весьма интересным является также то, что у галогенидов лития снижение парциального давления пара находится в последовательности Li_2X_2 , LiX , Li_3X_3 , Li_4X_4 , тогда как у галогенидов K, Rb, Cs уменьшение парциального давления соответствует возрастанию массы молекул. Повышенное значение давления пара у димера галогенидов лития по сравнению с мономером и тем более тримером и тетрамером указывает на относительную легкость перехода в пар димерных молекул, или, другими словами, энергия перехода их в пар (сублимация, испарение) при исследованных температурах меньше энергии диссоциации на мономерные молекулы:

$$\begin{aligned} \Delta H_{дис. дим} &> \Delta H_{пер. пар. мон} \\ \Delta H_{пер. пар. дим} &< \Delta H_{пер. пар. мон} \end{aligned}$$

Для всех остальных галогенидов щелочных металлов справедливы неравенства:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_T \text{ субл. дим} &> \Delta H^0_T \text{ субл. мон} \\ \Delta H^0_T \text{ шк. дим} &> \Delta H^0_T \text{ исп. мон} \\ \Delta H^0_T \text{ субл. дим} &> \Delta H^0_T \text{ дис. дим} \\ \Delta H^0_T \text{ исп. дим} &> \Delta H^0_T \text{ дис. дим} \end{aligned}$$

Это хорошо подтверждается данными табл. 4 [23].

Таблица 4

Теплоты сублимации, испарения мономерных и димерных форм некоторых галогенидов щелочных металлов

Процесс	ΔH° ккал при T, °K [23]				Соединение	$\Delta H^\circ_{1121^\circ K}$ ккал ($M_2X_2 = 2(MX)$)
	LiF	NaF	LiI	NaCl		
	1073	1121	723	834—903		
$[MX]_{ТВ} = (MX)$	65,6	65,6	41,9	51,3	LiF	64,4
$2[MX]_{ТВ} = (M_2X_2)$	64,6	—	35,2	55,3	NaF	69,2
			31,8		KF	52,3
$2\{MX\}_{ж} = (M_2X_2)$			35,2		RbF	48,3
$(M_2X_2) = 2(MX)$	66,6	69,2	44,4	45,6	CsF	41,4
			(°K)			

Таблица 5

Значения координационных чисел галогенидов щелочных металлов
в твердом и расплавленном состояниях и максимальное число
атомов одного сорта в высшей форме полимерной молекулы

Соединение	Фториды			Хлориды			Бромиды			Йодиды		
	тверд.	распл.	пар	тверд.	распл.*	пар	тверд.	распл.*	пар	тверд.	распл.*	пар
LiX	6	—	4	6	4,7	4	6	4,6	4	6	(5,0)	3
NaX	6	—	4	6	4,90	3	6	4,95	3	6	5,0	3
KX	6	—	3	6	5,00	3	6	5,05	3	6	5,1	3
RbX	6	—	3	6	5,00	3	6	5,05	(3)	6	(5,1)	(2)
CsX	6	—	3	8	5,1	2	8	5,1	(2)	8	(5,1)	(2)

* Значения приводятся при температурах, мало отличающихся от температуры плавления.

Так как устойчивость сложных молекул и их парциальное давление определяется преимущественно соотношением энергии сублимации (или испарения) мономерной и димерной форм (или более сложных молекул) и энергией диссоциации димера на мономер, то в этих соотношениях величина $\Delta H_{\text{дис. дим}}$ выше у галогенидов лития, величины $\Delta H_{\text{исп. дим}}^0$, что и характеризует их как соединения с повышенной устойчивостью полимерных молекул. В силу этих причин суммарное значение к. ч. в газовой фазе должно быть максимальным у галогенидов лития, что находится в соответствии с данными табл. 3. Следовательно, для галогенидов лития характерно минимальное снижение к. с. при сублимации и испарении. Основываясь на энергии взаимодействия дальнего и ближнего порядка, мы приходим к выводу, вытекающему также из табл. 2: у галогенидов лития снижение к. с., уменьшение к. ч. и преобразование структуры при фазовых превращениях меньше, чем у йодидов калия, цезия, рубидия.

Как нам представляется, интересно рассмотреть изменение структуры г. щ. м. при фазовых превращениях, связав ее с изменением к. ч. К сожалению, если значения к. ч. известны для твердых и расплавленных веществ, то для паров само понятие к. ч. остается до сих пор неясным. Кроме того, данных по содержанию в парах различных форм молекул для каждого г. щ. м. также крайне недостаточно. Совершенно очевидно, что в этом случае можно было бы учесть парциальные давления и установить среднюю величину, аналогичную среднему значению к. ч. в расплаве. Однако для простоты можно воспользоваться также числом атомов одного сорта в наиболее сложной полимерной молекуле, хотя их концентрации в парах минимальны. Тем не менее уже даже эти значения отражают различную способность у г. щ. м. к упрощению структуры кристалла и расплава при парообразовании.

В табл. 5 приведены к. ч. для твердого состояния [13], по данным [21], для расплава и для пара максимальное число атомов в наиболее сложной молекуле по данным [22—31]. Таблица наглядно иллюстрирует изменение к. с. и упрощение структуры при фазовых превращениях.

В заключение представляется необходимым отметить, что предложенная в табл. 2 последовательность в изменении к. ч. у галогенидов щелочных металлов при сублимации или испарении должна сохраняться при соответствующих температурах независимо от возможного возроста (под влиянием фактора общего давления [32]) содержания в парах димера или более сложной формы.

Литература

- [1] А. К. Баев. В наст. сб. [2] L. Brewer. Chem. Revs., 61, 425 (1961). [3] К. Е. Уикс, Ф. Е. Блок. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., 1965. [4] У. Д. Верятин, В. П. Маширев и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. М., 1965. [5] К. С. Краснов, Л. М. Штейн. ЖНХ, 4, 963 (1959). [6] К. Б. Яцимирский. Технология комплексных соединений. М., 1966. [7] А. Ф. Капустинский, К. Б. Яцимирский. ЖОХ, 26, 94 (1956). [8] К. Б. Яцимирский. ЖОХ, 26, 2376 (1956). [9] К. Б. Яцимирский. ЖНХ, 6, 518 (1961). [10] С. А. Мамулов. Способы вычисления энергии решетки кристаллов. Сталинск, 1961. [11] С. А. Мамулов. Уч. зап. Морд. ун-та, сер. хим. [12] К. С. Краснов, Н. В. Карасева, А. М. Моисеева. ЖФХ, 38, 2575 (1964). [13] Б. Ф. Ормонт. Структура органических веществ. М.—Л., 1950. [14] V. M. Goldschmidt. Skr. norske vidensk. N 8 (1926). [15] K. Stokar, Helv. Chim. Acta, 1950, 1409. [16] А. Ф. Капустинский. ЖНХ, 3, 616 (1962). [17] С. С. Бацанов. ЖСХ, 3, 616 (1962). [18] E. S. Riffert. I. Chem. Phys., 19, 1030 (1951). [19] A. Honig, M. Mandel, M. L. Stitch, C. H. Townes. Phys. Rev., 96, 629 (1954). [20] К. С.

Краснов. ЖСХ, 4, 885 (1963). [21] Е. А. Укша. Изв. АН СССР. Сер. мет. и горн. дело, 6, 103 (1964). [22] Л. Н. Сидоров, П. А. Акишин, В. И. Белоусов, В. Б. Шендеров. ЖФХ, 38, 1173 (1964). [23] М. Инграм, Дж. Дроуарт. В кн.: Исследование при высоких температурах. М., 1962, 296. [24] Н. Л. Ярым-Агаев. ЖФХ, 38, 2579 (1964). [25] И. Г. Рысс. Химия фтора и его неорганических соединений. М., 1956. [26] I. Bekouitz, W. A. Sharpa. J. Chem. Phys. 29, 653 (1958). [27] L. Friedman. J. Chem. Phys. 23, 477 (1955). [28] R. M. Hobson. J. Chem. Phys. 23, 2463 (1955). [29] R. F. Porter, R. C. Schoonmaker. J. Chem. Phys., 29, 1070 (1958). [30] Л. Н. Горохов, Ю. С. Ходяков, П. А. Акишин. ЖНХ, 3, 2597 (1958). [31] A. W. Searcy, R. D. Freeman. J. Am. Chem. Soc., 76, 5229 (1954). [32] L. Brewer, I. Kamo. J. Phys. Chem., 59, 105 (1955).